



Miskolci Egyetem
Műszaki Föld- és Környezettudományi Kar
Mikoviny Sámuel Földtudományi Doktori Iskola



A hazai barnaszén néhány innovatív alkalmazása

Doktori (PhD) értekezés

Készítette:

Pintér-Móricz Ákos
okl. környezetkutató ökológus

Tudományos vezető:

Dr. Bokányi Ljudmilla
alapító intézeti tanszékvezető, egyetemi docens

MIKOVINY SÁMUEL FÖLDTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

A doktori iskola vezetője:

Prof. Dr. Szűcs Péter
egyetemi tanár, MTA doktora

Miskolc, 2023

Tartalomjegyzék

Táblázatok jegyzéke	5
Ábrák jegyzéke.....	8
Jelölések és rövidítések jegyzéke	13
1. Bevezetés: barnaszén hagyományos alkalmazása, karbonsemleges társadalom megteremtése, új utak keresése	15
2. Szakirodalmi áttekintés	17
2.1. Barnaszén tulajdonságai	17
2.1.1. A szén jellemzői	19
2.1.2. A borsodi és a bakonyi barnaszén	20
2.1.3. Szénelőkészítés.....	22
2.2. Barnaszén pirolízise és elgázosítása	25
2.2.1. Barnaszén pirolízise.....	25
2.2.2. Barnaszén elgázosítása	27
2.2.3 Fischer-Tropsch alkoholszintézis	31
2.3. Barnaszén, mint adszorbens	35
2.3.1. Adszorpció.....	35
2.3.1.1. Adszorpciós izotermák és értelmezésük.....	37
2.3.1.2. Maximális adszorpciós képesség.....	41
2.4. Települési szennyvíztisztításból származó szennyvíziszap problematikája.....	42
2.4.1. A települési szennyvíziszap keletkezése és hasznosítási lehetőségei.....	42
2.4.2. A szennyvíztisztításból kikerülő iszap kezelésének jelenlegi hazai és nemzetközi gyakorlata	44
2.4.3. A szennyvíziszap tulajdonságai, víztelenítése és kondicionálása, innovatív kezelési lehetősége	47
3. Kutatási célkitűzések	53
4. Alkalmazott minták és mérési módszerek	57
4.1. Alkalmazott minták	57
4.1.1. Az elgázosításhoz használt borsodi barnaszén minta	57
4.1.2. Az adszorpciós mérésekhez használt vegyszerek.....	60
4.1.3. Az adszorpciós kísérletekhez használt bakonyi barnaszén minta	61
4.1.4. Az áramlástechnikai berendezésben használt anyagok	64
4.2. Alkalmazott mérési módszerek	64

4.2.1. Az elgázosításhoz használt plazmás elgázosító berendezés, termékek analízise	64
4.2.2. Fischer-Tropsch szintézisreaktorok	67
4.2.2.1. Átáramlásos csőreaktor	67
4.2.2.2. Nagylabor skálájú nyugvó ágyas berendezés	68
4.2.2.3. Katalizátor típusa	69
4.2.3. A bakonyi barnaszénnel végzett adszorpciós mérések módszere	70
4.2.3.1. Izoterm pontok számítása, szoftveres elemzés	71
4.2.3.2. Kémiai analízis	71
4.2.3.3. XRD, zeta-potenciál és FTIR analízis	71
4.2.4. A szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek	71
4.2.4.1. A használt áramlástechnikai berendezés (ÁTB)	71
4.2.4.2. A pH, a redox-potenciál, a hőmérséklet és oldott oxigén tartalom meghatározása	73
4.2.4.3. Kémiai oxigénigény (KOI) és biológiai oxigénigény (BOI) meghatározása	74
4.2.4.4. Összes szerves széntartalom (TOC) meghatározása	75
5. Plazma-elgázosítási kísérletek és eredményei	76
5.1. Borsodi barnaszén plazmás elgázosításának vizsgálata	76
5.2. Laboratóriumi katalitikus alkoholszintézis Fischer-Tropsch reakcióval	84
5.3. Szén-alkohol konverzió becslése, valamint a technológiai javaslat a borsodi szén elgázosítására	88
6. Adszorpciós kísérletek és eredményei	90
6.1. A szén-adszorbens BET fajlagos felületének meghatározása	90
6.2. Bakonyoszlópi szénmintákon végzett nehézfém-ionadszorpciós vizsgálatok	91
6.3. Az adszorpciós folyamat értelmezésére irányuló vizsgálatok	96
6.3.1. Zeta-potenciál	96
6.3.2. FT-IR spektrumok meghatározása	98
6.3.3. Maximális adszorpciós kapacitás	104
7. Szennyvíziszappal végzett kísérletek és eredményei	107
7.1. Kavitáció bizonyítása	107
7.2. Az áramlástechnikai berendezésben a kevert iszappal végzett kísérletek eredményei	108
7.2.1. A pH változása	108
7.2.2. A hőmérséklet változása	110
7.2.3. Az oldott oxigéntartalom (DO) változása	111
7.2.4. A redox-potenciál (ORP) változása	113
7.2.5. A szűrt KOI változása	115

7.2.6. A BOI_5 változása	116
7.2.7. A teljesítményfelvétel és az energiafelhasználás alakulása.....	118
7.3. Összes szerves széntartalom (TOC) meghatározás eredményei kevert iszap mintákon	121
7.4. Az áramlástechnikai berendezésben elvégzett kísérletek során lezajló változásokat legjobban jellemző mutatószám	123
8. Összefoglalás.....	126
Summary	129
Új kutatási eredmények (tézisek)	133
Köszönetnyilvánítás	137
Az értekezés témakörében megjelent publikációk jegyzéke	137
Az értekezés témakörében megjelent folyóiratcikkek, konferenciakiadvány-cikkek.....	137
Az értekezés témakörében megtartott előadások	139
Irodalomjegyzék.....	140

Táblázatok jegyzéke

1. táblázat: A keletkező szennyvíziszap mennyisége, ill. előrejelzése, 2013-2023 évek (Szennyvíziszap Kezelési és Hasznosítási Stratégia 2014-2023)
2. táblázat: A kommunális szennyvíziszapok típusai és jellemzőik (Fytili és Zabaniotou, 2008)
3. táblázat: A kommunális szennyvíziszap alkotói (Bolczek és Pálvölgyi, 2006)
4. táblázat: 4. táblázat: Az egri kommunális szennyvíziszap kémiai összetétel 2016-ban (Biomassza Termékpálya Szövetség honlapja)
5. táblázat: 5. táblázat: Különböző típusú szennyvizek BOI/KOI és BOI/TOC aránya (Akcin et al., 2005 nyomán)
6. táblázat: A plazmás elgázosításhoz használt borsodi barnaszén minta összetétele, égéshője és fűtőértéke
7. táblázat: A borsodi barnaszén minta hamuösszetétele
8. táblázat: A borsodi szénminta derivatogramjának jellegzetes hőmérsékleti pontjai 1.
9. táblázat: A borsodi szénminta derivatogramjának jellegzetes hőmérsékleti pontjai 2.
10. táblázat: A plazmakísérletekben használt borsodi barnaszén éghetőanyag-tartalma (Égh.), nedvességtartalma (W), hamutartalma (A), fűtőértéke és sűrűsége
11. táblázat: A bakonyoszlopi barnaszén minták nedvesség- és száraz hamutartalma
12. táblázat: A bakonyoszlopi barnaszén minták huminsav-tartalma
13. táblázat: Az áramlástechnikai berendezés technikai adatai
14. táblázat: A termékelegy összetétele oxigénhiányos környezetben történő elgázosítás esetén
15. táblázat: Egyéb kísérleti adatok oxigénhiányos környezetben történő elgázosítás esetén
16. táblázat: A plazmás szénelgázosító reaktorban maradt anyag vizsgálatának eredményei
17. táblázat: A plazmás szénelgázosító reaktorban maradt salak és réz részecskék kémiai összetétele
18. táblázat: Borsodi barnaszén plazmás elgázosításából képződött szintézisgáz elméleti (szimulációs) összetétele különböző oxigéntartalmú levegő betáplálása esetén
19. táblázat: A termékelegy összetétele levegővel történő elgázosítás esetén
20. táblázat: Egyéb kísérleti adatok levegő adagolása mellett történő elgázosítás esetén
21. táblázat: A borsodi barnaszén plazmás elgázosítása során kapott adagokból számított hő- és tömegmérleg levegő atmoszféra esetén
22. táblázat: A Fischer-Tropsch szintézis reagenseinek és termékeinek áramlási sebessége
23. táblázat: A Fischer-Tropsch szintézis reagens és termékelegyeinek mol %-os összetétele

24. táblázat: A keletkezett alkoholok össztömege és viszonyítása a betáplált szénmonoxid tömegéhez

25. táblázat: Bakonyoszlopi szénminták BET és Langmuir fajlagos felület meghatározás adatai

Mellékletben:

M1. táblázat: Laboratóriumi Fischer-Tropsch alkoholszintézisre irányuló kísérletek során képződött metanol és etanol mennyisége

M2. táblázat: A meghatározott nehézfém-ionadszorpciós izotermák konstansai különböző szemcseméretű ($x_{\text{avg}}=2,7, 9,9, 10,25, 15,7$ mm) szénmintákon, S/L=1:10

M3. táblázat: A meghatározott ólomion-adszorpciós izotermák konstansai különböző szemcseméretű ($x_{\text{avg}}=2,7, 9,9, 15,7$ mm) szénmintákon, S/L=1:40

M4. táblázat: A meghatározott nehézfém-ionadszorpciós izotermák konstansai különböző szemcseméretű ($x=0,25-2, <0,25$ mm), porított szénmintákon, S/L=1:40

M5. táblázat: Az adszorpciós izotermák pontjaira számított regressziós együtthatók, korrelációs faktorok és korrelációs indexek ($x_{\text{átl}}=2,7, 9,9, 10,25, 15,7$ mm szemcseméretű szénminták esetén), S/L=1:10

M6. táblázat: Az adszorpciós izotermák pontjaira számított regressziós együtthatók, korrelációs faktorok és korrelációs indexek ($x_{\text{átl}}=2,7, 9,9, 15,7$ mm szemcseméretű szénminták esetén), S/L=1:40

M7. táblázat: A regressziós együtthatók, korrelációs faktorok és korrelációs indexek értékelése az adszorpciós izotermák szempontjából helyezési számok alapján ($x_{\text{átl}}=2,7, 9,9, 10,25, 15,7$ mm szemcseméretű szénminták esetén), S/L=1:10

M8. táblázat: A regressziós együtthatók, korrelációs faktorok és korrelációs indexek értékelése az adszorpciós izotermák szempontjából helyezési számok alapján ($x_{\text{átl}}=2,7, 9,9, 15,7$ mm szemcseméretű szénminták esetén), S/L=1:40

M9. táblázat: Az adszorpciós izotermák pontjaira számított regressziós együtthatók, korrelációs faktorok és korrelációs indexek ($x=0,25-2$ és $<0,25$ mm, porított szénminták esetén), S/L=1:40

M10. táblázat: A regressziós együtthatók, korrelációs faktorok és korrelációs indexek értékelése az adszorpciós izotermák szempontjából helyezési számok alapján ($x=0,25-2$ és $<0,25$ mm, porított szénminták esetén), S/L=1:40

M11. táblázat: Szuszpenziók pH-i az adszorpciós vizsgálatokat megelőzően és azokat követően

M12. táblázat: Szenes szuszpenziókon mért zeta-potenciál értékek az adszorpciós vizsgálatokat megelőzően és azokat követően

M13. táblázat: Az áramlástechnikai berendezéssel, kevert iszappal végzett kísérletek részletes eredményei régi járókerék használata esetén

M14. táblázat: Az áramlástechnikai berendezéssel, kevert iszappal végzett kísérletek részletes eredményei új járókerék használata esetén

M15. táblázat: Összes szerves széntartalom (TOC) meghatározás eredményei kevert iszap mintákon

M16. táblázat: A kevert iszappal, az áramlástechnikai berendezéssel végzett kísérletek során mért adatok és a belőlük számolt TOC csökkenés hatásfok indexek

Ábrák jegyzéke

1. ábra: A szénelőkészítés általános elvi sémája (Böhm és Bokányi, in: Püspöki, 2018)
2. ábra: Lurgi-eljárás sematikus ábrája (Gary, 2010 in: Püspöki, 2018)
3. ábra: Winkler-eljárás sematikus ábrája (National Energy Technology Laboratory, 2016)
4. ábra: Koppers-Totzek-eljárás sematikus ábrája (Toporov és Abraham, 2015)
5. ábra: A szén-monoxid átalakulása Fischer-Tropsch reakció bonyolult mechanizmusa során (Chuang et al., 1985)
6. ábra: A települési szennyvíztisztítási technológia általános sémája (Szennyvíziszap Kezelési és Hasznosítási Stratégia 2014-2023)
7. ábra: Az iszapgazdálkodás részterületei (Szennyvíziszap Kezelési és Hasznosítási Stratégia 2014-2023)
8. ábra: Szennyvízkomponensek besorolása és hatásuk a mikroorganizmusok anyagcsere sebességére az S szubsztrátkoncentráció függvényben (Szláwich, 2008)
9. ábra: A szennyvíziszap dezintegrációs eljárásai (Kolb, 2005 nyomán saját szerkeztés)
10. ábra: Az oldhatósági (SLI) és biodegradabilitási index (BDI) meghatározásához szükséges paraméterek és azok kapcsolata (Beszédes, 2014)
11. ábra: A szennyvíziszap innovatív kezelésének műszaki-tudományos koncepciója (Bokányi és Krizsán, 2022 alapján saját szerkesztés)
12. ábra (balra): A plazmás elgázosításhoz használt Szuhabánya telepről származó borsodi barnaszén minta
13. ábra (jobbra): A plazmás elgázosításhoz használt Szuhabánya telepről származó szénminta szemcseméret-eloszlása
14. ábra: Borsodi szénminta derivatogramja
15. ábra: Borsodi barnaszén hevítéses vizsgálata során kapott eredmények
- 16-17. ábrák: Bakonyoszlopi dara- és porszén szemcseméret-eloszlási görbéi
18. ábra: Bakonyoszlopi szénminták XRD analízise
19. ábra: A bakonyoszlopi dara- és porszénminták ásványi összetétele
20. ábra: Az adalékanyagként használt dudari barnaszén és zempléni zeolit szemcseméret-eloszlása
21. ábra: A plazmás szénelgázosító berendezés részegységei (Lázár és Silvestri, 2014)
22. ábra: Plazmás szénelgázosító berendezés sematikus rajza (Lázár et al., 2013)
23. ábra (balra): Plazmás szénelgázosító berendezés
24. ábra (jobbra): Plazmás szénelgázosító berendezés adagoló csonkja
25. ábra (balra): Plazmás szénelgázosító berendezéshez tartozó reaktor

26. ábra (jobbra): mintavevő edény, benne a termék gáz-eleggyel
27. ábra: Fischer-Tropsch reakció vizsgálatához összeállított kísérleti berendezés rajza
28. ábra (jobbra): Csőreaktor és kemence
29. ábra: Fischer-Tropsch reaktor-összeállítás alkoholszintézis megvalósítására a Miskolci Egyetemen
30. ábra: Kísérleti katalitikus szintézises rendszer sematikus ábrája
31. ábra: Az adszorpciós mérésekhez használt Wise Cube típusú rázógép
32. ábra: Az áramlástechnikai berendezés együttesről készült fénykép és sémája
33. ábra: Az áramlástechnikai berendezés járókereke (Bokányi, 2022)
34. ábra: Hach típusú pH, redox-potenciál, hőmérséklet, oldott O₂ mérésére alkalmas eszköz
35. ábra: Shimadzu TOC-L és SSM-5000A mérőberendezés összes szerves széntartalom meghatározására
36. ábra: A szintézisgáz összetétele a hőmérséklet függvényében (számítógépes szimuláció)
37. ábra: A CaO-SiO₂-Al₂O₃ háromkomponensű rendszer; olvadáspont 1500 °C, (Levin et al., 1969)
38. ábra: Borsodi barnaszén elgázosítását követően visszamaradt anyag hevítéses vizsgálata során kapott eredmények
39. ábra: A technológiai folyamatábra
40. ábra: A fajlagos felület alakulása az átlagos szemcseméret függvényében
41. ábra: A különböző szemcseméretű ($x_{\text{átl}}=2,7; 9,9; 10,25$ és $15,7$ mm) eredeti bakonyoszlopi barnaszén mintákra meghatározott Cd-nitrátból adszorpciós izotermák
42. ábra: A különböző szemcseméretű ($x_{\text{átl}}=2,7; 9,9; 10,25; 15,7$ mm) eredeti bakonyoszlopi barnaszén mintákra meghatározott Cd-acetátból adszorpciós izotermák
43. ábra: A $15,7$ mm szemcseméretű, eredeti bakonyoszlopi barnaszén mintákra meghatározott Pb (nitrátból) adszorpciós izotermák
44. ábra: A különböző szemcseméretű ($2,7; 9,9$ és $15,7$ mm), eredeti bakonyoszlopi barnaszén mintákra Pb-nitrátból meghatározott adszorpciós izotermák
45. ábra: Az aprítással nyert, $0,25-2$ mm és $<0,25$ mm szemcseméretű szénmintákon meghatározott Cd-nitrátból adszorpciós izotermák (S/L=1:40)
46. ábra: Az aprítással nyert, $0,25-2$ mm és $<0,25$ mm szemcseméretű szénmintákon meghatározott Pb-nitrátból adszorpciós izotermák (S/L=1:40)
47. ábra: A szuszpenziók pH-i az adszorpciós vizsgálatokat megelőzően (kézzel jelölt oszlopok) és azokat követően (narancssárgával és szürkével jelölt oszlopok)

48. ábra: Mért zeta-potenciál értékek az adszorpciós vizsgálatokat megelőzően (kékkel jelölt oszlopok) és azokat követően (narancssárgával és szürkével jelölt oszlopok)

49. ábra: Az eredeti minták FT-IR spektrumai

50. ábra: 8 mm alatti porszén spektrumainak változása Cd és Pb adszorpciója után

51. ábra: 4-12,5 mm közötti szemcseméretű daraszén spektrumainak változása Cd és Pb adszorpciója során

52. ábra: 12,5-20 mm közötti szemcseméretű daraszén spektrumainak változása Cd és Pb adszorpciója során

53. ábra: Bakonyoszlópi barnaszén kadmium-nitrátból származó kadmiumionra vonatkozó maximális adszorpciós kapacitása a szemcseméret függvényében

54. ábra: Bakonyoszlópi barnaszén kadmium-acetátból származó kadmiumionra vonatkozó maximális adszorpciós kapacitása a szemcseméret függvényében

55. ábra: Szén és zeolit minták adszorpciós izotermái

56. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, szén adalékanyaggal, ill. anélkül elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért pH

57. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, zeolit adalékanyaggal, ill. anélkül, 1400 1/min fordulatszámon elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért pH

58. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, szén adalékanyaggal elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért hőmérséklet

59. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, zeolit adalékanyaggal, n=1400 1/min fordulatszámon elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért hőmérséklet

60. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, szén adalékanyaggal elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért oldott oxigéntartalom

61. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, zeolit adalékanyaggal, n=1400 1/min fordulatszámon elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért oldott oxigéntartalom

62. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, szén adalékanyaggal elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért redox-potenciál

63. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, zeolit adalékanyaggal, n=1400 1/min fordulatszámon elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért redox-potenciál

64. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, szén adalékanyaggal elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért szűrt KOI értékek

65. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, zeolit adalékanyaggal, n=1400 1/min fordulatszámon elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért szűrt KOI értékek

66. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, szén adalékanyaggal elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért BOI_5 értékek

67. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, zeolit adalékanyaggal, $n=1400$ 1/min fordulatszámon elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért BOI_5 értékek

68. ábra: A kevert iszappal végzett tesztelési kísérletek során az áramlástechnikai berendezés energiafelhasználásnak alakulása adalékanyag nélkül ill. szén adalékanyaggal, $n=1400$ 1/min fordulatszám mellett

69. ábra: A kevert iszappal végzett tesztelési kísérletek során az áramlástechnikai berendezés energiafelhasználásának alakulása adalékanyag nélkül ill. zeolit adalékanyaggal, $n=1400$ 1/min fordulatszám mellett

70. ábra: Az energiafelhasználás alakulása kevert iszappal, 5 %-ban adagolt szénpor adalékanyaggal végzett kísérletek során a továbbfejlesztett járókerék használatával

71. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, szén adalékanyaggal elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek mintáira meghatározott TOC értékek

72. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, zeolit adalékanyaggal, $n=1400$ 1/min fordulatszámon elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek mintáira meghatározott TOC értékek

73. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, szén adalékanyaggal elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletekre számított TOC eltávolítási hatások

74. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, zeolit adalékanyaggal elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletekre számított TOC eltávolítási hatások

Mellékletben:

M1. ábra: Bakonyoszlopi porszén (<8 mm) fajlagos felület meghatározása során kapott görbe

M2. ábra: Bakonyoszlopi porszén (8-12,5 mm) két különböző mintáján elvégzett fajlagos felület meghatározások során kapott görbék

M3. ábra: Bakonyoszlopi daraszén (4-12,5 mm) két különböző mintáján elvégzett fajlagos felület meghatározások során kapott görbék

M4. ábra: Bakonyoszlopi daraszén ($<12,5$ -20 mm) fajlagos felület meghatározása során kapott görbe

M5. ábra: A kevert iszappal végzett tesztelési kísérletek során az áramlástechnikai berendezés teljesítményfelvételének alakulása adalékanyag nélkül ill. zeolit adalékanyaggal, $n=1400$ 1/min fordulatszám mellett

M6. ábra: A kevert iszappal végzett tesztelési kísérletek során az áramlástechnikai berendezés teljesítményfelvételének alakulása adalékanyag nélkül ill. zeolit adalékanyaggal, $n=1400$ 1/min fordulatszám mellett

M7. ábra: A teljesítményfelvétel alakulása kevert iszappal, 5 %-ban adagolt szénpor adalékanyaggal végzett kísérletek során a továbbfejlesztett járókerék használatával

Jelölések és rövidítések jegyzéke

A: szén hamutartalma, %

ÁTB: áramlástechnikai berendezés

b: Langmuir konstans, mmol/L

BET: Brunauer-Emmett-Teller

BDI: biodegradációs index (Biodegradation Index), -

BOI: biológiai oxigénigény, mg/L

BOI₅: öt napos biológiai oxigénigény mg/L

b_T egy, az adszorpció energiával összefüggésben lévő konstans, (mmol/L)t

c: koncentráció, mol/dm³

c₀: az oldat kiindulási koncentrációja az adszorpció meghatározást megelőzően, mmol/L

c_{eq}: az adott adszorptívum egyensúlyi koncentrációja az oldatban (egyensúlyi koncentráció a folyadék fázisban), mmol/L

CTL: coal-to-liquid, szénből folyékony anyag előállítására vonatkozó technológia

DO: oldott oxigéntartalom, mg/L

Égh.: szén éghetőanyag-tartalma, %

FT-IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Fourier Transzformációs Infravörös Spektroszkópia

F-T: Fischer-Tropsch

HHV: éghő, MJ/kg

HI: hatásfok index, – vagy %

IC: összes szerves (inorganikus) karbontartalom (Inorganic Carbon), mg/L vagy %

K_F az adszorpció konstans (mmolⁿ⁻¹*Lⁿ)/g

KOI: kémiai oxigénigény mg/L

KOI_{szűrt}: a folyadékfázis kémiai oxigénigénye mg/L

LE: lakos egyenérték, -

m: tömeg, g

m/m%: tömeg %, %

n: szénatomszám egy adott vegyületben, - (4. fejezetben)

n: az adszorpció kitevő, - (6. fejezetben)

n: fordulatszám, 1/min (7. fejezetben)

ORP: oxidatív redox-potenciál, mV

p: nyomás, Pa

P: teljesítményfelvétel, kW

q a megkötött adszorbeátum specifikus mennyisége, mmol/g

q_{eq} : az adott adszorptívumra vonatkozó adszorpciós kapacitás (a felületen adszorbeált fázis egyensúlyi koncentrációja), mmol/g

Q: energiafogyasztás, kWh (5. és 7. fejezetekben)

Q: adszorpciós hő, J (6. fejezetben)

q_{max} : maximális adszorpciós kapacitás (a monomolekuláris réteg maximális koncentrációja a felületen adszorbeált fázisban)

q_s : a Tóth-izoterma maximális adszorpciós kapacitást jelző konstansa, mmol/g

R: az egyetemes gázállandó, J/(K*mol)

SLI: oldhatósági index (Solubility Index), -

S/L: a szilárd és a folyékony fázis aránya

SCOD: vízzoldható szervesanyag tartalom (Soluble Chemical Oxygen Demand), mg/L

t: a Tóth-féle izoterma paraméter (az adszorbens heterogenitás paramétere)

T: hőmérséklet (°C)

TC: összes karbontartalom (Total Carbon), mg/L vagy %

TOC: összes szerves karbontartalom (Total Organic Carbon), mg/L vagy %

tsza: tonna szárazanyag-tartalom, t

V: térfogat, L

W: szén nedvességtartalma, %

x_{50} : 50%-os szemcseméret, mm

x_{80} : 80%-os szemcseméret, mm

$x_{\text{átl}}$: átlagos szemcseméret, mm

x_{max} : maximális szemcseméret, mm

XRD: röntgendiffrakció (X-Ray Diffraction)

ρ : sűrűség, kg/dm³

ρ_{el} : elválasztási sűrűség kg/dm

1. Bevezetés: barnaszén hagyományos alkalmazása, karbonsemleges társadalom megteremtése, új utak keresése

Magyarországon a legnagyobb mennyiségben előforduló fosszilis energiaforrás a barnaszén, amelynek hagyományos alkalmazása alatt általában a széntüzelésű erőművekben történő hasznosítását értettük eddig.

Ma is számos széntüzelésű erőmű működik a világon, a szén, olaj és földgáz tüzelésű erőművek közül ezek működnek a legnagyobb arányban. Magyarországon a széntüzelésű hőerőművek közül mára már több bezárt. A velük kapcsolatos környezeti problémák közismertek: kis hatásfok, légszennyező és egészségkárosító hatás. A kibocsátott légszennyező anyagok káros hatással vannak az ökoszisztémákra. Magyarországon a „306/2010. (XII. 23.) Korm. rendelet a levegő védelméről” (2010) szabályozza a légszennyező anyagok kibocsátását és annak csökkentését, a levegőtisztaság védelmét. Mostanra már számszerűsítik is, hány ember halálát okozzák közvetve a széntüzelésű erőművek, a Greenpeace szerint a magyarországi szénipar által kibocsátott szennyezésekhez évente mintegy 138 fő halála köthető (Greenpeace Magyarország, 2013). További problémát jelent a működő erőművek előregedése, de talán az első, ami az eszébe jut az embernek a széntüzelésű erőművek környezetre gyakorolt hatásáról, az a szén-dioxid kibocsátás problematikája, amely nagyban hozzájárul a globális klímaváltozáshoz. Ez alatt nem feltétlen csak a globális felmelegedést értjük, hanem a szélsőséges időjárási események (aszályok, hőhullámok, heves esőzések, árvizek, földcsuszamlások) gyakoribbá válását és ezeknek következményeit is: biodiverzitás csökkenése, tengerszint emelkedése (EP, 2019).

Az ENSZ 1992-es Rio de Janeiro-i éghajlatváltozási keretegyezményének kiegészítő jegyzőkönyve, az ún. kiotói jegyzőkönyv (1997) értelmében az üvegházhatású gázok kibocsátásának csökkentését tűzték ki célul az azt aláíró országok, többek között Magyarország is. A 2012-ben, Dohában tartott ENSZ éghajlatváltozási keretegyezmény értelmében a kiotói jegyzőkönyvekben foglaltak érvényét 2020-ig meghosszabbították (EP, 2019).

A 2015-ös párizsi klímacselekvési egyezmény jegyében az EU 2019-ben fogalmazta meg klímastratégiáját tagállamai, így Magyarország számára is, amely értelmében szükséges, hogy minél hamarabb történjen meg az üvegházhatású gázok kibocsátásának tetőzése, majd 2050-re érjük el az ún. karbonsemlegességet, azaz valósuljon meg az egyensúly a kibocsátott szén-dioxid, illetve a légkörből kivont és szénelnyelőkben tárolt szén-dioxid mennyisége között, hiszen így érhető el a globális felmelegedés mértékének biztonságosnak mondható, azaz 1,5 °C-on belül tartása (EP, 2019).

Az ún. karbonsemleges társadalom eléréséhez tehát a globális üvegházhatású gázkibocsátást ellensúlyozni kell szén-dioxid megkötésével. Léteznek természetes elnyelők, úgymint óceánok, erdők, valamint a talaj. A mesterséges szénelnyelők közül jelenleg nem ismerünk olyat, amely megfelelően kompenzálná a kibocsátott széndioxid mennyiségét. A karbonsemlegesség eléréséhez, azaz a kibocsátás csökkentéséhez vezető másik út a kibocsátások máshol történő ellensúlyozása. Ennek megvalósítása történhet megújuló energia (pl. szél-, biomassza-, nap-, vízi és geotermikus energia), energiahatékony vagy tiszta/alacsony szén-dioxid kibocsátású technológiák alkalmazásával (EP, 2019).

Szintén érdemes megemlíteni, hogy ma már léteznek olyan technológiák, amelyekkel mesterséges úton kivonják a légkörből a szén-dioxidot (CDR, carbon dioxide removal). Az egyike az ilyen technológiáknak levegő közvetlen megkötése a levegőből (DAC, Direct Air Capture). A CCS (Carbon Capture and Storage) és BECCS (BioEnergy with Carbon Capture and Storage) technológiákkal pedig megelőzhető a szén-dioxid kibocsátás azáltal, hogy valamilyen biomasszában tároljuk a szén-dioxid karbontartalmát, akár földtörténeti időskálákon át. Ez esetben beszélhetünk ún. negatív CO₂ kibocsátásról is, hiszen ez esetben a kibocsátás helyett negatív emisszió, azaz megkötés történik. Ilyen történhet akár fásítással vagy a tüzelőanyagok helyreállításával is (Rhodes és Keith, 2007; Kramer, 2020; Ceurstemont, 2021).

A tért nyerő környezettudatos gondolkodás eredményeképp a magyarországi energiasztruktúrában is manapság egyre inkább előtérbe kerül egyfajta szemléletváltás. A megújuló energiaforrások mellett nálunk is szóba kerül a meglévő energiahordozóink hatékonyabb kihasználása is. Magyarországon a fosszilis szén tekinthető olyan energiaforrásnak, amelyből nagy nemzetgazdasági jelentőségű készlettel rendelkezünk (Morales Pedraza, 2015), így reális célkitűzés lehet ennek az energiahordozónak a hatékonyabb kiaknázása. A szén felhasználása kedvező hatással lehetne a GDP növekedésére, az elmaradott régiók felzárkózási lehetőségére, hiszen az ismert magyarországi szénelőfordulások többnyire a szegényebb régiókban találhatók.

Az itt vázoltak tükrében kétségtelenül időszerűek ennek a hatékonyabb felhasználását megalapozó kutatások. Mivel Magyarországon eddig kevés ilyen jellegű kutatás történt, mindenképp indokolt tehát a magyarországi szénvagyon, azon belül is a leggyakrabban előforduló barnaszén vagyon innovatív módszerekkel történő hasznosíthatóságának vizsgálata.

A hagyományos széntüzelésen kívül szóba jöhet számos lehetőség, amely a szén korszerű és környezetbarát felhasználását teszi lehetővé.

Az egyik lehetőség, hogy a szénből az égetésnél nagyobb hatásfokú, környezetvédelmi szempontokból is kedvezőbb módon nyerünk energiát. A másik lehetőség, ami szóba jöhet, az az, hogy olyan technológiát alkalmazunk, amellyel valamilyen egyéb hozzáadott értéket is teremtünk. Ilyen technológia a pirolízis, amely oxigénmentes vagy oxigénben szegény atmoszférában, általában nyomás alatt végrehajtott endoterm bontási eljárás, valamint az elgázosítás, amely a levegő, oxigén, vagy vízgőz segítségével végbemenő, részleges oxidációs folyamaton alapuló termikus exoterm lebontási technológia.

A hagyományos eljárások (Lurgi, Koppers-Totzek, Winkler) mellett mára már a szén plazmás elgázosítására is lehetőség nyílik. A keletkező szintézisgáz (túlnyomórészt szén-monoxidot és hidrogént tartalmazó gázelegy) ipari alkalmazása rendkívül sokrétű, energiatermelésben és kémiai alapanyagként is hasznosítható (Franck és Knop, 1986). Az egyik ilyen lehetőség a szintézisgáz katalitikus konverziója Fischer-Tropsch szintézissel, amely során alifás szénhidrogéneket nyerhetünk (Fischer, 1925). A reakció eltolható a melléktermékek képződésének irányába is, ekkor környezetbarát üzemanyag adalékanyagok (alkoholok) keletkeznek, amely esetben nagy hozzáadott érték keletkezik (Spivey és Egbebi, 2007; Egbebi, 2008).

További lehetőség a hazai barnaszén innovatív hasznosítására annak kiváló adszorpciós tulajdonságainak kihasználása, különösen, ha magas a huminsavtartalma. Ismert, hogy a barnaszén jól adszorbeálja a nehézfém-ionokat (Jean and Bancroft, 1986; Ferro-García et al., 1998; Martyniuk és Wieckowska, 2003), így szennyvíz, vagy az annak tisztításakor keletkező melléktermék, szennyvíziszap kezelésekor, mint adszorbens adalékanyag alkalmazható (Jumayeva et al., 2016).

Dolgozatom célja tehát, hogy kísérletileg megvizsgáljam a magyarországi barnaszenek innovatív hasznosíthatóságának az itt felsorolt lehetőségeit, melyek korszerű, környezetbarát felhasználást tehetnek lehetővé értékes szénvagyonunknak.

2. Szakirodalmi áttekintés

2.1. Barnaszén tulajdonságai

A kőszéntelepek szárazföldi növényvilág fokozatos térhódításával keletkeztek. A gazdasági-bányászati szempontból legjelentősebb kőszéntelepek kialakulása kb. 330 millió évvel ez előttre, azaz a karbon földtörténeti korra tehető. Az üledékgyűjtő medencék lassú süllyedésével a szerves üledékek, az egykori lápok növényzetei összegyűltek, elbomlottak, átalakultak, megindult a szénülési folyamat. E folyamatot két fokra oszthatjuk: a tözegesedés folyamata (biokémiai szakasz), valamint a tőzeg átalakulása kőszénre (geokémiai

szakasz). A tözegesedés során a lápok növényzetének elbomlásából humuszvegyületek és humitok képződnek. Kezdetben a folyamat oxigén jelenlétében zajlik, majd később, a süllyedés eredményeképp oxigéntől elzártan, gombák, baktériumok által végzett biokémiai folyamatként. A tözegesedés addig tart, amíg a süllyedés folyamata erőteljesebbé nem válik a növényzet újrakeletkezésénél. A tőzeg kőszéné alakulásakor a legfontosabb két tényező a nyomás és a hőmérséklet. A barnakőszén képződéséhez nem szükséges a felszíninél lényegesen magasabb hőmérséklet, az üledékek szükséges nyomása sem túl magas. Ezzel szemben a feketekőszén, az antracit és a grafit képződéséhez sokkal magasabb hőmérséklet és nyomás szükséges. A kőszén a tőzeg cellulóz- ($C_6H_{10}O_5$)_n és lignintartalmának ($C_{12}H_{18}O_9$)_n oxigénhiányos környezetben történő átalakulásával, metán, széndioxid és víz mellett keletkezik. A képződő gázok a keletkező szén pórusaiban helyezkednek el vagy eltávoznak. A szénülési folyamat gyorsabb magasabb hőmérséklet és nyomás esetén, pl. hegységképződéskor. A szénülés későbbi szakaszaiban a kőszén széntartalma nő, az oxigén- és a hidrogéntartalom pedig tovább csökken (Hartai, 2011).

A szén legkisebb alkotóelemeit maceráloknak nevezzük: ezek felületi csiszolatban, ráeső fényben, 25-50x-es nagyításban, olajimmerziós tárgylencsével figyelhetők meg. Elkülöníthetők szerkezetük, alakjuk, reflexiójuk, fluoreszcenciájuk, anizotrópiájuk, különböző keménységi tulajdonságaik alapján. Olyan szerves komplexek, amelyek fémionokat is tartalmaznak, előfordulhatnak kis százalékban a barnaszénekben.

A szén szerves vegyületcsoportjai ún. macerálcsoportokba foglalhatók, melyekbe valószínűsített eredetük, összetételük, valamint fényvisszaverő képességük, összetételük alapján sorolhatók. Ezek a macerálcsoportok a huminitek, a liptinitek és az inertinitek. A huminitek (ill. vitrinitek) elégedett huminanyagok, a liptinitek (exinitek) hidrogénben relatíve gazdag alifás szénhidrogén-származékok, míg az inertinitek elsősorban huminanyagok átalakulási termékei, melyek oxidáció során keletkeznek.

A macerálcsoportok O-, H-, N-, S- és P-tartalmú természetes polimerek, melyek hő hatására képesek leadni illóanyag-tartalmukat. A macerálcsoportok azonban genetikailag nem tekinthetők egységeseknek a végbement szénülési hatásoknak eredményeképpen. A macerálcsoportok egy részének elnevezése utal a növényi eredetre (jellemzően a liptinit maceráljai ilyenek). A többi macerál azonban poligenetikus eredetű, különböző szénültségi fokú növényi anyagok homogenizációja révén jött létre.

A huminit és a vitrinit a két lefontosabb macerálcsoport. Huminitnek a barnaszén olyan maceráljait nevezzük, melyek fa eredetűek (fatörzs, ágak, gyökerek, hancsszövetek, kéregszövetek szerves anyagaiból, pl. ligninből, cellulózból jöttek létre). A vitrinitek a

feketeköszenek maceráljai, melyek a huminitékből jöttek létre a szénülés további stádiumában. A huminiték, vitrinitek a következőképp jönnek létre: a vízborította tőzeg humifikálódik, majd a növényi szövetek anyaga jelentős kémiai változáson megy át, gélesedik. Először huminsavak, humátok képződnek, majd kondenzáció és polimerizáció révén képződnek az összetett felépítésű, különböző huminanyagok. A képződő huminiték, vitrinitek fényvisszaverése erősebb, mint a liptinitké, felületi csiszolatban világosabbak. A vitriniteket nagy számban tartalmazzák a fényes köszenek.

A liptiniték (exiniték) különböző növényi eredetű anyagokból, pl. spórák, pollenek, kutikulaanyagok, viaszok, gyanták, zsírok, fehérjék, szénhidrátok bakteriális lebontása során, vagy a szénülés során másodlagosan képződtek bitumenes vegyületekből. A liptiniték ráeső fényben sötétebbek, mint a többi macerál, mivel az azokat alkotó alifás szénhidrogének láncai laza szerkezetűek. A liptinit megnevezés a lipidekre utal, így általánosabb jellegű; az exinit elnevezés inkább csak a spóra- és pollenanyagok jelenlétét jelöli.

Az inertinit is huminanyagokból, ligninből és cellulózból képződik, mint a vitrinit és a liptinit. Anyagaik betemetődésük előtt enyhe oxidáción mentek át, amit fuzinitesedésnek nevezünk. Ennek következtében ez a macerálcsoport lápos vagy alacsony talajvízszintű területeken gyakori, melynek leégése során keletkezik (pl. villámcsapás vagy öngyulladás következtében). Inertinitképződés játszódik le humuszos növényi maradványok gombásodása esetén is. Az inertinit macerálok viszonylag sok C-t, de kevés H-t és O-t tartalmazó vegyületek, melyek erősen aromatizáltak és kondenzáltak. Sűrű, nagy reflexiós képességű vegyületek, így a legvilágosabb alkotórészei a kőszén felületi csiszolatának. Vannak olyan inertiniték, amelynek anyagai már a macerálképződés előtt erős reflexiót mutatnak, pl. gombaspórák. Az inertiniték kialakulásukat követően általában már kevésbé változnak. A változás az ősfaszénné, azaz fuzinitté alakulásra való hajlam függvénye, egyes macerálok hajlamosabbak erre, másiak kevésbé (Stach et al., 1975; Berkowitz, 1985; Franck és Knop, 1986; Belláné Pelsőczy, In: Balogh, 1992).

2.1.1. A szén jellemzői

A szeneket többféle paraméterrel jellemezhetjük, ilyen a hamutartalom, az illóanyag-tartalom, a fixkarbon-tartalom, a nedvességtartalom, a kokszzmaradék, az égéshő, a fűtőérték, az elemi összetétel, a kéntartalom stb. A hamutartalom (a szén elégetését követően visszamaradó anyag; a hamualkotók meghatározzák a hamu olvadáspontját ill. azt, hogy milyen szennyezőanyagok találhatók a szénben) hamuképző ásványokból keletkezik (pl. agyagásványok, mint a kaolin, a pirit, a mészpát, a vaspát, az ankerit, a dolomit, a hematit, a

kvarc), illetve kisebb részben növényi eredetű is lehet. Száraz vagy nedves tömegre vonatkoztatva beszélhetünk száraz ill. nedves hamutartalomról. Az illóanyag-tartalom a szén pórusaiban lévő gáz halmazállapotú, éghető anyagokat jelenti, melyek adszorpcióval kötődnek: ezek elsősorban szénhidrogének. A fixkarbon-tartalom a száraz desztilláció során visszamaradó szilárd éghető anyag mennyisége. A nedvességtartalom a 105 °C-on tömegállandóságig történő hevítéskor eltávozó víz arányát jelenti. A zárt térben történő hevítéskor visszamaradó termék a koksztartalom (Böhm és Bokányi, in: Püspöki, 2018).

A barnaszeneket csoportosíthatjuk: földes, lágy, kemény ill. fényes barnaszénről beszélhetünk. Hasonló a német szaknyelvben is a csoportosítás: „Weich-” „Matt-” és „Glanzbraunkohle”, azaz lágy, fakó és fényes barnaszén. A magas fűtőértékkel rendelkező fényes barnaszeneket az angolszász szakirodalom a „high volatile bituminous coal” csoportba sorolja. A földes és lágy barnaszénre, azaz „lignite” jellemző, hogy a növényi szerkezet még jól látható benne, fűtőértéke 8000-14000 kJ/kg, nedvességtartalma 50-80%, illóanyag-tartalma 30-60%, karbontartalma 60-70%, hidrogéntartalma 5-8%, oxigéntartalma 18-30%, sűrűsége 1,15-1,2 kg/dm³. A kemény és fényes barnaszénről: elmondható, hogy a növényi szerkezet már csak ritkán látható benne, fűtőértéke valamivel magasabb, 14000-20000 kJ/kg, nedvességtartalma 8-50%, illóanyag-tartalma 43-55%, karbontartalma 65-75%, hidrogéntartalma 5-7%, oxigéntartalma 12-25%, sűrűsége ~1,2 kg/dm³. Az angolszász szakirodalom ezt nevezi „barnaszénnek”, azaz „sub-bituminous coal”-nak, melyeket illóanyag-tartalom alapján osztályoznak A, B és C osztályba (Leonard, 1991; Böhm és Bokányi, in: Püspöki, 2018).

2.1.2. A borsodi és a bakonyi barnaszén

Észak-Magyarország régióban jelentős barnakőszén-telepek találhatók, melyek az alsó vagy a középső miocén időszakban képződtek. Limnikus jellegű barnakőszén előfordulások, melynek nyers anyagát mocsári növények, fák szolgáltatták. Ezen csoportba sorolható a borsodi barnaszén is. Az itteni szén bányászata a XIX. század közepén kezdődött. A legfontosabb bányák a Sajónak és mellékvízeinek a völgyeiben, Edelényben, Izsófalván, Kurityánban, Lyukóbányán, Felsőnyáradon, valamint Ózd-Egercsehi térségében működtek. Az egykoron igen jelentős bányászati tevékenységek helyén mára már csak néhány bánya üzemel, melyek kisebb kapacitásúak (Hartai, 2011; Vitális, 2012). A borsodi (kurityáni, putnoki) miocén barnaszén karbontartalma 48,9-51,1%, 4,2-4,3% hidrogént tartalmaz, valamint 0,3% nitrogént, 3,0% ként és 42,0-43,5% oxigént (Pápay, 1988). Ma a környéken a Szuha 2000 Kft. és az Ormosszén Zrt. foglalkozik bányászati vagy ahhoz kapcsolható

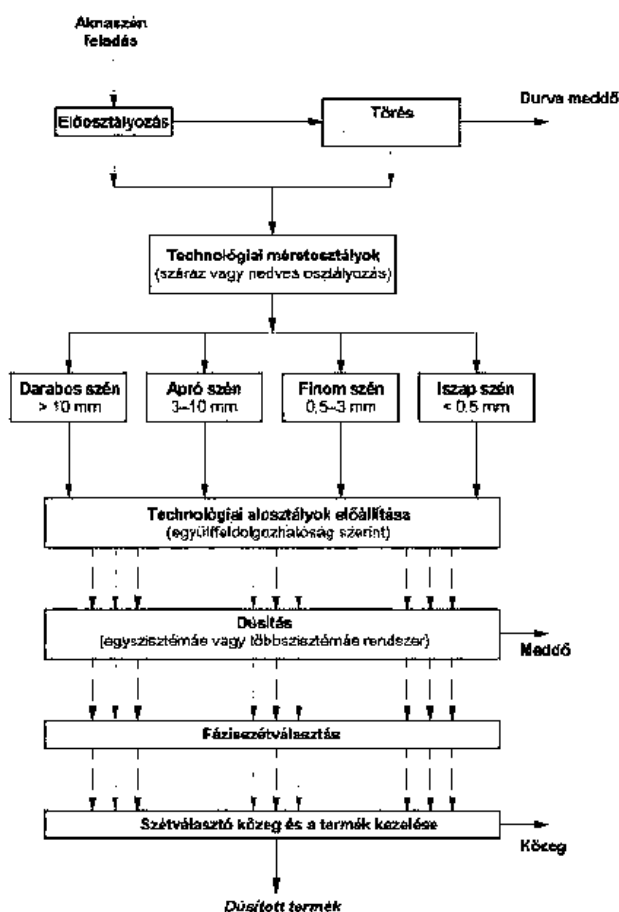
tevékenységgel. Előbbi központja Kazincbarcikán található, nemrégiben még Kondó mellett aktív szénbányászatot folytattak, jelenleg bányászathoz kapcsolódó műszaki tervezéssel foglalkoznak. Utóbbi Felsőnyárád központtal jelenleg is folytat kitermelést (Szuha 2000 Kft. honlapja; Ormosszén Kft. honlapja).

A magyarországi szénelőfordulások között egy csoportba sorolhatjuk a Dunántúl északkeleti részén található barnaköszén telepeket, amelyek közé tartoznak a bakonyi barnaszenek is. Az ebben a térségben előforduló barnaköszén limnikus eredetű, a területre a töréses szerkezet jellemző. A szénbányászat, amely ebben az országrészben a XVIII. évszázad végén kezdődött, a következő központokkal működött: Tatabánya, Dorog, Tokod, Balinka, Dudar, Oroszlány, Nagyegyháza, Csordakút, Mány. Utóbbi település mellett a bányászat csak 2004-ben szűnt meg. A rendszerváltás előtti évtizedben zajló, ún. „eocén program” keretében az itteni kőszénvagyonról illetően részletes kutatás történt, amely magában foglalta a bányák fejlesztését; több szénvagyonra vonatkozó hasznosítási terv is készült. Ezek a tervek azonban megghiúsultak a műszaki és környezetvédelmi problémák, pl. a felszíni beszakadások, süllyedések miatt. A karsztvízveszélyes bányászat miatt szivattyúzásra volt szükség, amelynek következtében a környékbeli források kiapadtak, így vízellátási problémák jelentkeztek a környező településeken. A kőszéntelepekre vonatkozó adatok is alulmúlták a várakozásokat, így az itteni bányászat is hanyatlásnak indult. Jelenleg ezen a környéken Dudar település mellett a DUSZÉN Kft. végez szénhasznosítási tevékenységet. A korábbi mélyművelésű bányászat ugyan már megszűnt, az itteni külszíni fejtéssel bányászott barnaszenet jelenleg nem az energetikai piacon értékesítik, hanem annak magas huminsav-tartalmát kihasználva talajjavító terméket készítenek belőle (ez az ún. „dudarit”), amelyet vörösiszap okozta szennyezés kárelhárítására is tudnak eredményesen alkalmazni. Emellett állati takarmányokba keverik ezt a magas huminsav-tartalmú dudari szenet, mint adalékanyagot, sőt emberi táplálékkiegészítőként is értékesítik az itteni szénből készült pelleteket (DUSZÉN Kft. honlapja; TEKH College, 2022). A dudari eocén barnaszén karbontartalma 55,7%; 4,9% hidrogént tartalmaz, valamint 0,1% nitrogént, 5,3% kén és 34,0% oxigént (Pápay, 1988). A bakonyoszlópi barnaszén szintén a Dunántúl északkeleti részén található eocén barnaszenek közé sorolható, pontos fizikai-kémiai tulajdonságairól szakirodalmi adat nem fellelhető, mivel Dudar szomszédságában található a lelőhely, azonos korú és típusú, így hasonló tulajdonságai valószínűsíthetőek.

2.1.3. Szénelőkészítés

A szénelőkészítés célja a bányászat által kitermelt nyersszénből főleg mechanikai módszerekkel a felhasználói igényeknek megfelelő fűtőértékű, hamu-, nedvesség-, kén tartalmú és szemcseméretű termékek előállítás. Az elérhető eredmények a szén jellemzőitől (összetétel, összenövé/feltartás, dúsíthatóság), a felhasználói igényektől, az előkészítési eljárások és technológiák alkalmazhatósági feltételeitől, a termékek hasznosításának és elhelyezésének kérdéseitől, valamint gazdasági megfontolásoktól függenek.

Az előkészítés általános elvi sémáját az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra: A szénelőkészítés általános elvi sémája (Böhm és Bokányi, in: Püspöki, 2018)

A kereskedelmi szénosztályok előállításának célja a meghatározott méretoztályokra történő szétválasztás. Ez csak kevés esetben jár minőségi javulással, az akkor történik meg, ha a szén és a meddő szilárdsági tulajdonságai jelentősen eltérnek egymástól. A dúsítás ezzel szemben egyértelműen a minőségjavítást szolgálja. Két részre bontható, az egyik a hamutartalom csökkentése (meddőleválasztás), amely során a termék fűtőértéke nő, a másik

pedig a kéntartalom csökkentése, amellyel a légszennyező gázok kibocsátását minimalizáljuk. Általában ez a két lépés együtt is megvalósítható, időnként azonban külön eljárást kell alkalmazni rájuk. Ezt követheti a darabosítás (brikettálás).

A szénelőkészítési eljárások lehetnek száraz vagy nedves eljárások. A nyersszén és a kísérőközet fizikai tulajdonságai mellett a dúsíthatósági jellemzők és a helyi körülmények (pl. vízhiány) is befolyásolják, milyen eljárást célszerű alkalmazni. A nedves eljárások sokkal élesebb szétválasztást adnak. Nehezen dúsítható szenek (10 feletti Bird-szám) esetén mindenképp célszerűbb a nedves eljárások alkalmazása. A ma alkalmazott nedves eljárások során (a flotálást leszámítva) az elválasztás alapja a szén és a meddő eltérő fizikai tulajdonságai (különböző szemcseméret, sűrűség, süllyedési végsebesség, esetleg eltérő szilárdság, optikai jellemzők).

A szenek dúsíthatóságát elsősorban az előkészítéstechnikai jellemzők befolyásolják: az aknaszén méreteloszlása, összetétele, típusa, minőségi jellemzői, a szén-meddő összenövések, illetve a meddő tulajdonságai. A szén- és a meddőanyag sűrűsége eltérő, így az átlagsűrűség alapján az aknaszén minőségére lehet következtetni. A szén dúsíthatósága a szén sűrűség szerinti eloszlásfüggvényéből határozható meg. Így megkaphatjuk a szétválaszthatóságra (moshatóságra) jellemző Bird-számot, amit a tervezett elválasztási sűrűségérték (ρ_{elv}) $\pm 0,1$ kg/dm³-es sűrűségintervallumba eső anyag tömeghányada ad meg. A dúsíthatóság az anyag határszemcseméretének csökkentésével (aprítással) javítható, mivel javulnak a feltártsági viszonyok. Az egyéb minőségi paraméterek – pl. fűtőérték, hamutartalom – figyelembevételével meghatározhatók a szénelőkészítési alapfüggvények, amely alapján a szétválasztás minőségi és mennyiségi paraméterei becsülhetővé, a technológia pedig tervezhetővé válik.

Az aknaszén teljes szemcseméret-tartományára a legtöbb esetben nem alkalmazható egyetlen eljárás, hiszen különböző szemcseméret esetén eltérőek lehetnek a dúsíthatósági jellemzők, továbbá az alkalmazható eljárásoknak is vannak korlátjai. Ezért a szén technológiai szemcseméret-osztályokra szükséges bontani. Előfordulhat, hogy egy-egy technológiai méretosztályon belül sem elegendő egy eljárás alkalmazása a dúsítás során, ez esetben további szétválasztás válhat célszerűvé.

A technológiai méretosztályok szerint beszélhetünk: darabos vagy durvaszénről, ez a 20 (10)-200 mm közötti tartomány, aprószénről vagy finomszénről 3-10 (20) mm szemcseméret esetén, finomszénről vagy porszénről (3-0,5 mm), illetve 0,5 mm alatt iszapszénről (0,15 μ m alatt az „ultrafinom” frakció a megnevezés).

A szétválasztás alapja lehet szín, mechanikai szilárdság, sűrűség, szemcseméret, mágneses permeabilitás, elektromos vezetőképesség vagy határfelületi tulajdonság.

Az optikai válogatás szín alapján történő száraz szétválasztási eljárás, amely kézi válogatással vagy szenzorokkal történik, 100 mm feletti szemcseméret tartományra alkalmazható.

A szelektív aprítás mechanikai szilárdság alapján történő szétválasztás, szintén száraz eljárás, és ugyancsak 100 mm feletti szén esetén használják. Az alkalmazott berendezések: Bradford törő, kalapácsos vagy röpítő törő.

Sűrűség szerinti elválasztás a statikus nehézközeges szétválasztás, valamint a dinamikus nehézközeges szétválasztás, ezek nedves eljárások. A statikus nehézközeges szétválasztás berendezései a következők: kád szeparátor (100-6 mm), dob (Wemco) szeparátor (200-10 mm), Drewboy szeparátor (100-6 mm), TESKA szeparátor (100-6 mm), valamint kónusz szeparátor (100-6 mm). A dinamikus nehézközeges szétválasztás során alkalmazható a nehézsuszpenziós ciklon (25 mm alatt), a Larcodems szeparátor (120 mm alatt), a vizes ciklon (25 mm alatt), továbbá a Tri-Flo szeparátor (25 mm alatt).

Sűrűség és szemcseméret szerinti elválasztás a nedves és a száraz ülepítés, a dúsító áramkészülék alkalmazása, a szérelés, valamint a spiráldúsítás. Az alkalmazható nedves ülepítők a következők: Baum ülepítő (100-10 mm), Batac ülepítő (100-10 mm), a finomülepítők (10-0,5 mm) és a ROM ülepítő (400-30 mm). A száraz ülepítők 40-0,5 mm szemcseméret-tartományban használhatók. A dúsító áramkészülék alkalmazása, mely történhet száraz vagy nedves eljárással, aprószén vagy finomszén tartomány esetén alkalmazható. A szérek között megkülönböztethetünk homokszéret (5-0,5 mm, száraz eljárás), valamint iszapszéret (0,5 mm alatt, nedves eljárás). A spiráldúsítók 2 (3)-0,1 mm közötti tartományban használatosak, ez szintén nedves eljárás.

A mágneses szeparálás lehet száraz és nedves is, 10 mm alatti szemcseméret-tartományban használható. 3 mm alatti szénfrakció szétválasztására megfelelő az elektromos vezetőképesség szerinti szétválasztás (elektro-szeparálás). Ezeket az eljárásokat elsősorban a szenek szervesetlen kéntartalmának csökkentésére, azaz a pirit kiválasztására használják (Pethő et al., 1985; Böhm és Bokányi, in: Püspöki, 2018).

Határfelületi tulajdonság szerinti nedves szétválasztási eljárások a flotálás és a szelektív agglomerálás, amelyek 0,5, ill. 0,15 mm alatti kokszolható szén esetében alkalmazhatók. (Böhm és Bokányi, in: Püspöki, 2018).

A nemzetközi szakirodalom ennél valamivel tágabban értelmezi a szénelőkészítés („coal preparation”) fogalmát. A szénelőkészítés első része az ún. „pre-preparation”, azaz az

előkészítést megelőző munkálatok. Ide sorolják a szénbányászat helyének kijelölését és ennek módszereit is. Ide tartozik a szelektív jövesztés is, melynek lényege, hogy bizonyos minőségi követelményeknek megfelelő szénét bányászunk. Ilyen követelmények lehetnek a minél kisebb hamu- és kéntartalom. Szintén ebbe a szakaszba sorolják nyersszénből a bányászat előtti mintavételt és annak kémiai analízisét.

Ezt követően a szemcseméret csökkentése, az osztályozás és a dúsítás a hazai szakirodalommal egyezően zajlik, ugyanolyan vagy hasonló berendezésekkel.

A szénelőkészítés tárgykörébe sorolják a szén víztelenítését, amely történhet mechanikai módszerekkel (szedimentációval vagy filtrációval) vagy hő közlésével.

A szénelőkészítés befejező része az ún. „post-preparation”, azaz az előkészítést követő munkálatok, ide sorolják a tárolást és a szén mozgatását (betöltés, rakodás) is.

Olyan speciális műveleteket is a szénelőkészítés körébe sorolnak, mint a „dedusting”, azaz portalanítás (Leonard, 1991).

2.2. Barnaszén pirolízise és elgázosítása

2.2.1. Barnaszén pirolízise

A jelenkori környezetvédelmi problémák tudatosulásnak jegyében egyre inkább előtérbe kerülnek az égetésnél környezetbarátabb szénhasznosítási technológiák, azaz a pirolízis, az elgázosítás, a szén-folyadék (CTL) átalakítás.

A pirolízis a széntartalmú anyagok – pl. biomassa, műanyag, gumi, szén, hulladék stb. - termokémiai bontása magas hőmérsékleten oxigénhiányos környezetben, esetleg inert gáz bevezetésével, szabályozott körülmények között, megfelelően kialakított reaktorban (Odeh, 2017). Különböző szakirodalmak különbözőképpen adják meg a pirolízis alsó és felső hőmérsékleti határát. Odeh (2017) alsó határként a 200 °C-t adja meg, hozzátéve, hogy a szén pirolíziséhez 400-450 °C hőmérséklet szükséges. Oader (1985) szerint az alsó határ 300-400 °C, míg Dong et al. (2019) 400 °C-ot jelöl meg. A pirolízis egy olyan irreverzibilis kémiai folyamatot jelent, amelyben együtt történik meg a kémiai összetétel változása és az anyag fizikai fázisváltozása. Ez a folyamat magában foglalja a makromolekulák (polimerek) molekuláris bomlását is, mely során azok kisebb molekulákká alakulnak hő hatására (Odeh, 2017).

A pirolízis során a szén kémiai és fizikai változásokon esik át, ami pirolízisgáz, kátrány (pirolízisolaj) és pirolíziskokszt képződéséhez vezet. A pirolízisgáz összetétele: metán, hidrogén, szén-monoxid, szén-dioxid, vízgőz. A pirolízis során lejátszódó fő kémiai reakció a szén illékony komponenseinek távozása, amely 300-400 °C hőmérsékleten kezdődik, ez a

hőmérséklet emelésével egyre intenzívebbé válik, 700 °C felett pedig pillanatok alatt lejátszódik. Az alacsony forráspontú vegyületek közvetlen desztillációja vagy vaporizációja zajlik le, továbbá a nagy molekulatömegű szerves vegyületek kötése felhasadnak, kisebb molekulák keletkeznek (a folyamatban gyökök, intermedier vegyületek is képződnek átmenetileg), majd ezeknek a vaporizációja is megtörténik. Az illékony vegyületek távozása mellett a szén lágyul, duzzad, olvad és kismértékben újra megszilárdul a pirolízis folyamata során. Az illékony vegyületek távozását követően a szén struktúrája megváltozik, porózusabb lesz, alakja deformálódik. Ha a pirolízis órákon, napokon keresztül zajlik, alacsonyabb hőmérsékleten, karbonizációról beszélhetünk. Ekkor elsősorban szilárd termékek képződnek (pirolíziskoksz). Gyors pirolízis esetén a hőmérséklet magasabb, ekkor elsősorban gáz halmazállapotú termékeket nyerhetünk (szintézisgáz, pirolízisolaj).

A pirolízis természete a folyamat választott típusától (reaktortól), a kiindulási anyagtól, a folyamat időtartamától és az alkalmazott hőmérséklettől is függ. Az alkalmazott reaktorok különfélék lehetnek (Oader, 1985; Barótfi, 2000).

A szén pirolízisének számtalan előnye van, többek között a szenet vagy hulladékot energiává alakítja át, a gáz, ill. folyadékfázisú végtermékeket használhatjuk elektromos áram generálására, illetve petrokémiai alapanyagként, a szilárd termék pedig fűtőanyagként felhasználható ipari kazánokban és kemencékben.

Magyarországon az elmúlt évtizedben Kállay et al. (2017), Kállay és Nagy (2018), Kállay et al. (2018) foglalkoztak alacsonyabb szénültési fokú szenek pirolízisének kísérleti vizsgálataival. ÉK-magyarországi, alacsony szénültési fokú barnaszénből állítottak elő szintézisgázt. Ezen kísérletek célja az volt, hogy csökkentsék a termék szintézisgáz-elegyben a szénhidrogének arányát, javítván annak minőségét, felhasználhatóságát. Ezt úgy érték el, hogy két reaktort építettek a pirolizáló rendszerbe: ha az első reaktorban, alacsonyabb hőmérsékleten keletkezett is metán, az elbomlott a másodikban, s nőtt a szén-monoxid és a hidrogén aránya a végtermék-gázelegyben.

Magyarországon az elmúlt években pirolízissel műanyagtartalmú hulladékból is nyertek üzemanyagot. Műanyagtartalmú (polietilén, polipropilén) kommunális hulladékból pirolízissel és a keletkező pirolízisolaj desztillációjával magas olefintartalmú, benzinhoz hasonló üzemanyagot állítottak elő szakaszos üzemű laboratóriumi reaktorban. Polisztirol hozzáadásával az olefintartalom csökkent, oxigéntartalmú szerves vegyületek, pl. alkohol hozzáadásával ugyanakkor nőtt a műanyagból előállított üzemanyag minősége (Hegedűs és Dobó, 2021). Egy másik publikációban Dobó et al. (2019a és 2019b) a keletkező pirolízisolaj benzinnel ill. dízel jellegű terméké történő kettéválasztásáról számolnak be. Az így előállított

benzin fogyasztását vizsgálták motorokban és megállapították, hogy a fajlagos üzemanyagfogyasztás csökkent a hagyományos 95-ös oktánszámú benzinnel mérhető fogyasztáshoz képest. A nitrogén-oxid és szénmonoxid emissziója ugyanakkor a legtöbb esetben több volt a hagyományos benzinnel mérthez képest.

2.2.2. Barnaszén elgázosítása

A szén elgázosítása a szén magas hőmérsékleten, szabályozott környezetben, oxigén, levegő és/vagy vízgőz adagolása mellett történő szintézisgázzá (szén-monoxid és hidrogén) átalakítását jelenti. Az égetéssel szemben tehát az oxigén nem feleslegben van jelen (a sztöchiometrikus aránynál nagyobb mennyiségben), a pirolízissel szemben nem oxigénhiányos környezetben zajlik le, hanem meghatározott, a folyamathoz ideális C:O arányban. A technológia tulajdonképpen régóta ismert. 1784-ben kísérleteztek vele először Hollandiában, később Németországban. Magyarországon az első ilyen jellegű kísérleteket Kerpely Antal és Koller Károly végezték az 1860-as években. A huszadik század háborús időszakaiban a német hadsereg számára szén elgázosításával nyertek benzint. A módszer később veszített jelentőségéből, az elmúlt időszakban azonban újra előtérbe került környezeti problémáink és energiahordozó-hiányunk tudatosulásával. A hetvenes években lezajló olajárrobbanás is új energiatermelési módszerek felé fordította az emberiség figyelmét.

A széntartalmú termékek elgázosításával különféle gázok nyerhetők, melyeket fűtőértékük szerint csoportosíthatunk: generátorgáz, szintézisgáz és redukálógáz, városi gáz és kokszgáz, nagy fűtőértékű gáz és szintetikus földgáz.

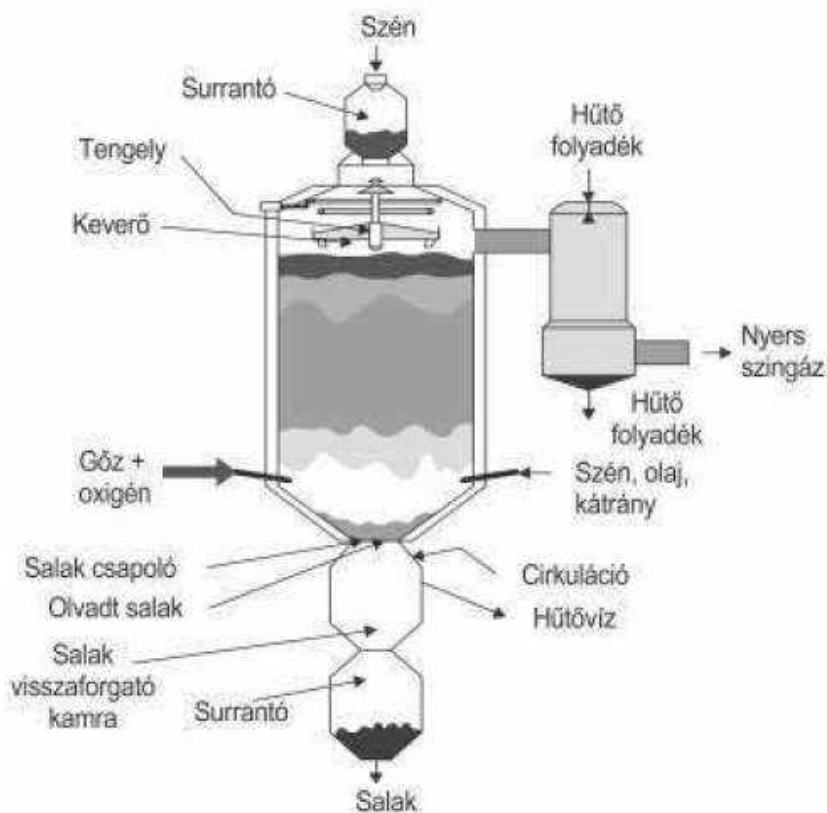
A szén elgázosítására többféle technológiai megoldás alkalmas. Az elgázosításhoz 650 °C feletti hőmérsékletre van szükség, a hőmérsékletet a betáplált anyag reakcióképességének függvénye. Minél idősebb szénrel dolgozunk, az általában annál kevésbé reakcióképes, így magasabb hőmérsékleten indul meg az elgázosítás. A reakcióhoz szükséges hőenergiát többféleképpen biztosíthatjuk, oxigénben végrehajtott égetéssel, a reaktor falainak fűtésével, beépített fűtőelemekkel, cirkuláltatott hőhordozókkal.

Az elgázosítással szemben többféle követelmény támasztható. Fontos, hogy a szén típusa és tulajdonsága ne játsszanak szerepet (ne legyen nem elgázosítható széntípus). Elengedhetetlen, hogy olyan melléktermékek ne képződjenek, amelyeknek eltávolítása nehéz, költséges (pl. SO₂, NO_x, por). Környezetvédelmi szempontokat is figyelembe kell venni, azaz gáz vagy cseppfolyós káros anyagok lehetőleg kis mennyiségben képződjenek. Az alkalmazott technológiának megbízhatónak és gazdaságosnak kell lennie: kezelése legyen

üzembiztos, egyszerű, költségvonzata legyen alacsony, az előállított szintézisgáz pedig legyen értékesíthető.

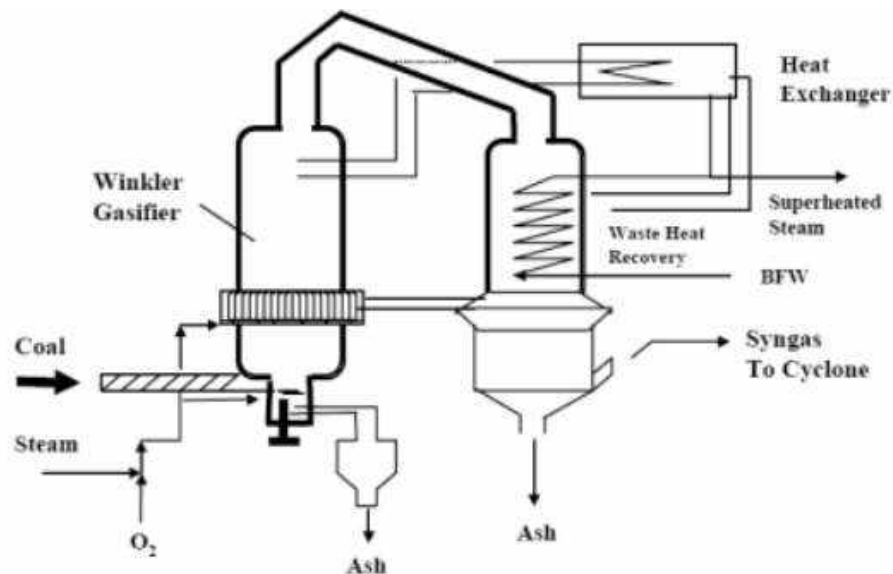
A hagyományos szénelgázosítási eljárások, melyek azóta ipari méretekben elterjedek, a következők.

A Lurgi-féle állóágyas elgázosítási eljárást először a harmincas években alkalmazták Németországban. Széncsúszdán jut a szén a gáztermelő egységbe, mely nyomás alatt van, az elgázosító szakasz betáplálása folyamatos. Az elgázosítás oxigén-gőz eleggyel történik, melyet forgórostélyon keresztül fújnak be. A hamu a zsilipen keresztül távolítható el. Ma jellemzően a Dél-Afrikai Köztársaságban használnak ilyen reaktorokat. Nyomás alatt működik (20-30 bar), a szén ellenáramban mozog. A gáz kb. 370-600 °C-on hagyja el a reaktort. A reakcióidő viszonylag hosszú, 60-90 perc. Az alkalmazott szemcseméret-tartomány általában 10-30 mm, további követelmény, hogy a szén a reaktorban nem süllhet össze és nem is eshet szét. A vízgőz/oxigén arány 9:1-5:1 között jellemző. Az ellenáramú üzemmód következtében sok a melléktermék, a következő anyagok képződnek: kátrány, olaj, fenolok, benzin, szennyvíz. Mindenféle széntípus elgázosítására alkalmas. A keletkezett gáztermék 62%-a szénmonoxid és hidrogén, 12%-a metán.



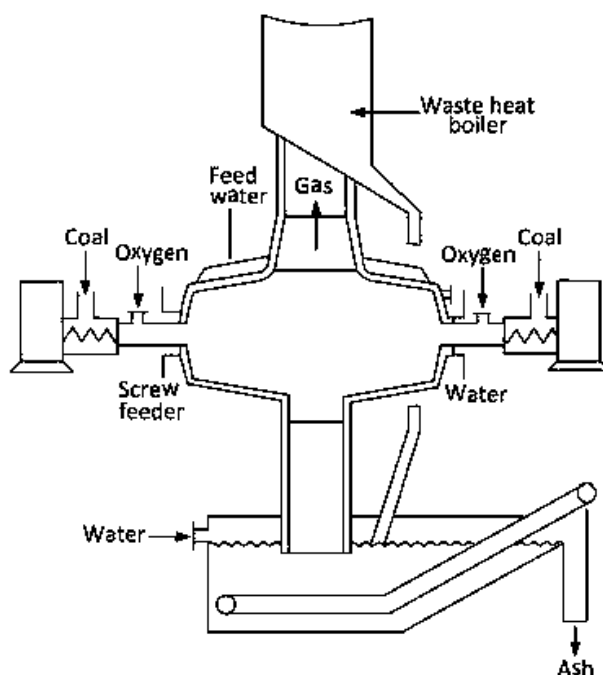
2. ábra: Lurgi-eljárás sematikus ábrája (Gary, 2010 in: Püspöki, 2018)

A Winkler-eljárást szintén Németországban dolgozták ki, örvényágyas, a szén és az elgázosító közeg egyenáramban mozog. Az elgázosítás a reaktorban légköri nyomáson, az előzőnél magasabb hőmérsékleten, 800-850 °C-on történik. Reakcióképes, fiatal barnaszén elgázosítására alkalmas, amelynek szemcsemérete 1-10 mm közötti kell, hogy legyen. A vízgőz-oxigén arány 2,5:1-1:1 közötti, a kontakt idő jellemzően 15-60 perc. A keletkezett termék 84%-a szénmonoxid és hidrogén, 2%-a metán. Az eljárás előnye, hogy egyszerű szerkezetű, alacsony beruházási költségű, nem képez melléktermékeket. Ugyanakkor hátránya, hogy a részben reagált gáz egy része visszakeveredik, a nyersgáz reagálatlan szénét hord ki.



3. ábra: Winkler-eljárás sematikus ábrája (National Energy Technology Laboratory, 2016)

A Koppers-Totzek eljárás szállóporos reaktorban oxigénnel és magas hőmérsékletre felhevített vízgőzzel végzett légköri nyomású elgázosítás, a reakcióidő igen kicsi. Ellenáramú berendezés. Az ilyen típusú elgázosításra először szintén Németországban végeztek kísérleteket, de az első ilyen berendezést az Egyesült Államokban építették meg.



4. ábra: Koppers-Totzek-eljárás sematikus ábrája (Toporov és Abraham, 2015)

Számos egyéb megoldás is ismeretes, a Texaco-eljárást nehézzolajok elgázosítására dolgozták ki (Franck és Knop, 1986). Létezik eljárás, mely olvadt vas fürdőjének hőjét használja a szén elgázosítására, ekkor a magas hőmérsékletű vasolvadékra fűjatnak szénpor mellett oxigént és vízgőzt (Okamura et al., 1982). Olyan reaktor is ismert, ahol az elgázosításhoz sóolvadék hőjét és szén-dioxidot használnak (Matsunami, 2000). Atomerőművi technológiai hővel dolgozó megoldás is előfordul, és szintén megemlítendő a szén földalatti elgázosítása, mely környezetvédelmi szempontból igen jelentős: az elgázosítás in-situ történik (Franck és Knop, 1986).

A Dél-Afrikai Köztársaságban található SASOL cég már az ötvenes évektől kezdve foglalkozik szintézisgáz termeléssel, melyet Lurgi típusú, fix ágyas szénelgázosító berendezésekkel állít elő, a mai napig itt található a világ legnagyobb méretű ilyen jellegű ipari beruházása (van Dyk, 2005).

Egy újabb keletű megoldás a szén plazmában történő elgázosítása, ahol a szén elgázosításához szükséges energiát egy plazmaégő szolgáltatja (Qiu et al, 2004; Xie et al., 2010; Mondal et al, 2011; Szépvölgyi és Mohai, 2011). A plazmás elgázosítás előnyei: alacsony költségvonzat, nagy hatékonyság (Matveev és Serbin, 2007). A Lurgi-féle eljárásnál a keletkezett gáztermék 62%-a $\text{CO} + \text{H}_2$, a Winkler-féle eljárásnál ugyanez 84%, a Koppers-Totzek-féle eljárásnál pedig 85% (Franck és Knop, 1986). A plazmás elgázosításnál Plotczyk et al. (1995) 90%-os szénkonverzióról ír, Kalinenko et al. (1993) tanulmányában pedig a

keletkezett termék 84,7-85,7%-a $\text{CO} + \text{H}_2$, 90,5-95,0%-os szénkonverzió mellett. Így elmondható, hogy az adatokkal is alátámasztott magas szénkonverzió miatt a plazmás elgázosítás hatékony eljárásnak számít. A hazai barnaszén plazmás elgázosítását tehát két dolog is indokolja: a.) nagy hatásfokú, környezetbarát technológia; b.) Magyarországi barnaszén plazmás elgázosításának vizsgálatáról nem áll rendelkezésre releváns szakirodalom.

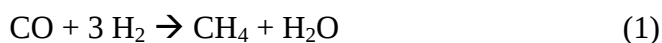
Tanulmányozták már felsőnyárádi szén elgázosítását az elmúlt években laboratóriumi és félüzemi körülmények között is. Ezen elgázosítási kísérletek során a szintézisgáz előállítását azonban csőreaktorban, nem plazma körülmények között vizsgálták. Az elgázosítás két szakaszból állt, az első, 1,5-2 órán át tartó lepárlási fázisban 30% nedvességtartalom mellett elsősorban szén-monoxid és hidrogén képződött (továbbá szénhidrogének, kátrány, pernye, hidrogén-szulfid), a második, elgázosító fázisban, amely kb. 8 órán át tartott, 300 °C-os gőz adagolása mellett a szén-monoxid egy része szén-dioxiddá alakult. A pernye és a kátrány eltávolítása Venturi-mosóval valósult meg. A hidrogén-szulfid tartalom csökkenését külön kéntelenítő egységgel oldották meg, kémiai adszorpció segítségével (Pettinau et al., 2014; Kállay et al., 2015; Kállay et al., 2019; Ormoszén Kft. honlapja). Későbbi kísérletek során pedig bizonyították, hogy magyarországi barnaszén elgázosításakor mind a hőmérséklet növekedésével, mind pedig a hozzáadott gőz térfogatáramának emelésével javul az elgázosítás hatásfoka (Sebe és Kállay, 2021; Thuan et al., 2021). Magyarországi szén elgázosításának kísérleti vizsgálata plazma reaktorban azonban eddig még nem valósult meg.

2.2.3 Fischer-Tropsch alkoholszintézis

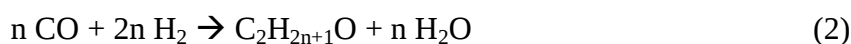
Franz Fischer és Hans Tropsch 1925-26-ban Németországban fedezték fel alifás szénhidrogének szén-monoxidból és hidrogénből kiinduló, fémkatalizátorok (Fe, Co) jelenlétében végbemenő szintézisét (Fischer, 1925). Ezt követően az eljárás teret nyert az iparban, a következő évtizedekben a világ több táján is Fischer-Tropsch üzemek építettek. A Fischer-Tropsch szintézist, mint eljárást, a nagynyomású szénecseppfolyósítás kis- és középnyomású alternatívájának tekintették. Az így előállított üzemanyag azonban kevésbé volt gazdaságos. A huszadik század közepét követő évtizedekben szinte egyedülként a dél-afrikai SASOL (South African Coal, Oil and Gas Corp.) működtetett Fischer-Tropsch üzemeket. Az olajárrobbanást követően azonban ez a technológia ismét felmerült, mint lehetséges üzemanyag-gyártási lehetőség: a kilencvenes évektől a Shell cég is foglalkozik Fischer-Tropsch létesítmények üzemeltetésével. Ezt követően terjedtek el az úgynevezett CTL (coal-to-liquid) létesítmények, amelyekben a szintézisgázt folyékony üzemanyaggá

konvertálják (van Dyk et al., 2005; Jin et al., 2014). Az alkoholok mellett a szakirodalomban éter előállítására irányuló kísérletek is fellelhetők (Xie et al., 2010).

A Fischer-Tropsch reakció során az alapvető cél alifás szénhidrogének, pl. metán szintézise (James et al., 2012):



Ez egy jól ismert ipari technológiai folyamat. A katalizátor fajtájától, a reakciókörülményektől és a gázfázis összetételétől függően azonban különböző mértékben mellékreakciók is lejátszódnak. A melléktermékek lehetnek primér alkoholok, aldehidek és ketonok: megfelelő katalizátor (pl. Al, Co, Ni, Ru) alkalmazásával és kísérleti paraméterek (T, p, hidrogén-szénmonoxid arány) beállításával metanolt, etanolt, mint nagy hozzáadott értékű termékeket is nyerhetünk (James et al., 2012):



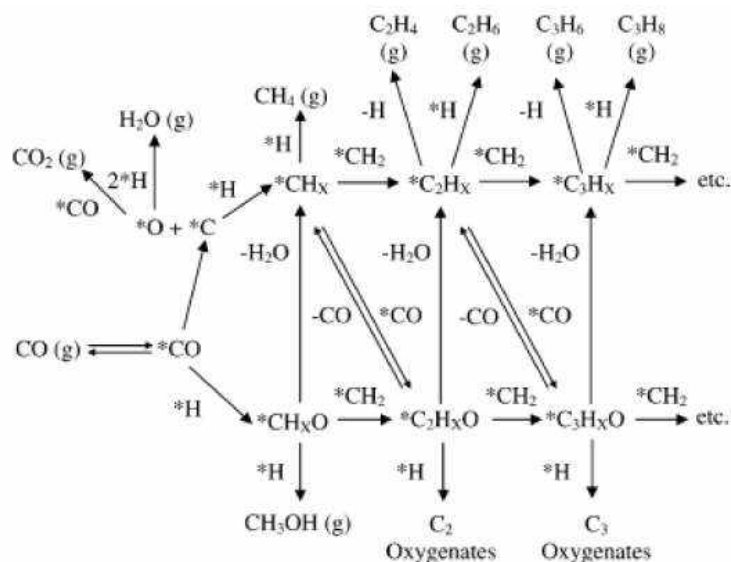
Ez a Fischer-Tropsch szintézis egy kevésbé kutatott területe (hiszen elsődleges célja a fő termék, azaz az alifás szénhidrogének előállítása), magyarországi szenek esetében jelen disszertáció elkészítéséig kevés releváns adat született. A keletkező termék nagy hozzáadott értéke miatt azonban mindenképp értékesek lehetnek az ilyen jellegű vizsgálatok. Az alkoholokat egyrészt környezetbarát üzemanyag adaléknak tekinthetjük, mindemellett javítják a benzin oktánszámát is (Razzaghi et al., 1984).

Az alkoholkeverékek szintézisgázból kiinduló előállítására kifejlesztett katalitikus rendszerek két osztályba sorolhatók: alkálifémekkel módosított metanol szintéziskatalizátorok, valamint a VIII. átmenetifém-csoport alapú Fischer-Tropsch katalizátorok (Forzatti et al., 1991; Herman, 2000). Az utóbbiak közül különösen vonzóak a Co és Fe alapú katalizátorok, mivel olcsóak és a termékelegyenben főként egyenes szénláncú primer alkoholok keletkezéséhez vezetnek, amelyek nagyon kedvezően módosítják a gázolaj oktánszámát (Razzaghi et al., 1984; Pijolat és Perrichon, 1985). Xiao et al. (2013) kísérletei során szintézisgázból Cu/Fe/Mn/Zr katalizátor használata mellett 50%-os alkohol szelektivitást is elért, amely sokkal jobbnak bizonyult, mint a Cu/Fe bázisú katalizátor. La/Ni/K/Mo katalizátor és molibdén-karbid segédanyag alkalmazása a magasabb szénláncú alkoholok keletkezésének kedvezett, ekkor a szén-alkohol konverziós ráta 22-40%-nak bizonyult, az alkohol szelektivitása pedig tovább, 46-66%-ra emelkedett. Xu et al. (2014) arról számoltak be, hogy a K/Co/Mo/P bázisú katalizátor szintén alkalmas hosszabb szénláncú alkoholok előállítására, 15%-os szén-alkohol konverzió és 60%-os szelektivitás mellett.

Magyarországi barnaszén alapanyagból gyártott szintézisgázból kiindulva történtek már vizsgálatok alkoholszintézisre, elsősorban metanolra vonatkozóan. A félüzemi kísérletek során három fém-komponensű (Zn Cu, Al), nagy BET fajlagos felületű, 15-50 nm szemcseméretű katalizátorokat fejlesztettek ki. Négy különböző összetételt használtak attól függően, milyen volt a kiindulási alapanyag. A kutatások ígéretesnek bizonyultak: nagyon magas aktivitásról, alacsony nyomáson és hőmérsékleten történő működésről, csökkent mennyiségű melléktermék-képződésről és kis méretű reaktorról számoltak be (Pettinau, Dobó et al., 2014; Kállay et al., 2015; Ormosszén).

Magyarországi szénből plazmás elgázosítással előállított szintézisgázból megvalósuló Fischer-Tropsch alkoholszintézisről azonban még nincsenek irodalmi adatok.

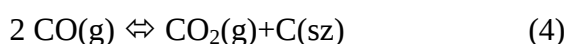
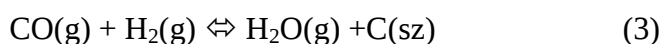
A Fischer-Tropsch reakciókat leginkább átfolyásos csőreaktorokban vizsgálják (Xiang et al., 2008), de akad példa tankreaktorok alkalmazására is (Zhang et al., 2010). Minden esetben azonban a jellemző hőmérséklet-tartomány 180-240 °C között van, 20-30 bar nyomás mellett. Reaktánsként rendszerint a $H_2:CO=2:1$ arányú elegyét alkalmazzák (O'Brien et al., 1997; Tian et al., 2010; Ostadi et al., 2019). Xiao et al. (2013) és Xu et al. (2014) kísérletei során a szén-monoxid és a hidrogén aránya 1:1 volt. Alacsonyabb nyomáson elsősorban metán és rövid szénláncú szénhidrogének keletkeznek. Az irodalmi hivatkozások túlnyomó többsége a CO hidrogénezését az 5. ábrán látható reakció hálózat alapján képzei el (Chuang et al., 1985).



5. ábra: A szén-monoxid átalakulása Fischer-Tropsch reakció bonyolult mechanizmusa során (Chuang et al., 1985)

Ez alapján az első lépésben a gázfázisú CO molekula (CO(g)) kemisorbealódik a felületen (*CO). Az aktivált *CO kétféleképpen reagálhat. Az egyik reakcióban a CO disszociálódik felületen aktivált *O és *C atomokra, amelyek a további reakciókban *CH_x keletkezésén keresztül először a rövidebb, majd a hosszabb szénláncú telített és telítetlen szénhidrogénekké alakulnak.

Fontos kiemelni, hogy a szénlerakódásokért is ez a reakció út a felelős, amelynek során az aktív *C atomok egymással reagálnak. A szén keletkezését a (3) és a (4) bruttó reakcióegyenlet szemlélteti. Végző soron a gázalmazállapotú CO (g) és H₂ (g) reakciója az (3)-es reakció szerint víz keletkezése mellett szénkiváláshoz vezet. Szintén szénképződést eredményez a Boudouard reakció, azaz a CO redox diszproporcionálódása a (4) reakció szerint. Termodinamikai elemzések arra utalnak, hogy a magasabb hőmérséklet visszaszorítja a szénképződést (Mas et al., 2006). A szénlerakódások rendszerint a katalizátor aktív centrumait blokkolják, ami a katalizátor aktivitásának csökkenéséhez vezet. Ez a folyamat a legtöbb katalitikus rendszerben káros. Ezzel szemben a szénképződésnek a F-T reakcióban fontos szerepe van, mert a deaktiválódás szelektív: elsősorban azok a centrumok mérgeződnek, amelyek a metán képződéséhez vezetnek. Az aktivitás hanyatlása az előfeltétele annak, hogy nagyobb szénatomszámú, értékesebb szénhidrogének keletkezzenek.



Az aktivált *CO, a felületen aktivált *H-nel, egy másik reakció úton is reagálhat az 5. ábrán bemutatott séma szerint. Ekkor oxigenátok, azaz oxigéntartalmú végtermékek – elsősorban rövidebb és hosszabb szénláncú alkoholok – keletkeznek. Reakciólánc-indító lépésként olyan átmeneti állapot kialakulását képzelik el, amelyben HCO hidak kötik össze a kétmagvú Co²⁺ centrumokat (Kollár et al., 2010). Ezekkel az átmeneti komplexekkel reagálnak az oxigenátok képződéséhez vezető reakciókban a felületi Al-OH csoportok. Meg kell jegyezni, hogy a szénlerakódások képződése ezt a reakció utat is elősegíti. Az alkoholok keletkezését két alapvető kísérleti tényező segítségével szabályozhatjuk: fontos a megfelelő katalizátor kiválasztása és az optimális kísérleti körülmények beállítása. Fontos azonban hangsúlyozni, hogy egy-egy kísérleti paraméter beállítása után az FT katalizátor működésének stabilizálnia kell. Ez az úgynevezett indukciós periódus akár több nap is lehet. Az indukciós periódus során gyakorlatilag kialakulnak a szénlerakódások és szelektíven mérgezik a

katalizátor aktív helyeit megteremtve ezzel az értékes alkoholok és hosszabb szénláncú vegyületek keletkezésének feltételeit (Xiang et al., 2008; Tompos, 2011).

2.3. Barnaszén, mint adszorbens

A barnaszén egy olyan nyersanyagunk, amely számos felhasználási lehetőséggel bír. A fentebb leírt lehetőségeken kívül – széntüzelésű erőművekben történő alkalmazás, pirolízis, hagyományos elgázosítás, plazmás elgázosítás – azonban adszorbensként is kiválóan alkalmas anyagként tartja számon a szakirodalom. Számos tanulmány foglalkozik a barnaszén, mint adszorbens alkalmazásával, szennyezőanyagok, pl. nehézfémionok szennyvízből történő eltávolításának céljából (Jean és Bancroft, 1986; Ferro-García et al., 1998; Martyniuk és Wieckowska, 2003; Hanzlík et al., 2004; Závodska és Lesny, 2006; Marsalek, 2011; Taraba és Veselá, 2016). Magyarországon is végeztek már kísérleteket különböző szénfélések adszorpciós kapacitásának vizsgálatára visontai tőzegen, bükkábrányi és visontai ligniten, nógrádi, borsodi, tatabányai, dorogi barnaszéneken és mecseki feketeszéneken (Lakatos J., 1994; Lakatos J. et al., 1999; Lakatos J. et al., 2002; Lakatos J. és Madarász, 2012; Robles et al., 2016). Ugyanakkor a bakonyi magas huminsavtartalmú szén adszorpciós tulajdonságokat eddig nem vizsgálták. Továbbá, a szennyvíziszapban előforduló, kimondottan toxikus nehézfém-ionokra (ólomion és kadmiumion) ezek a vizsgálatok nem terjedtek ki. Noha vannak maximális adszorpciós kapacitásra vonatkozó adatok magyarországi szeneket illetően, az adszorpció, mint fiziko-kémiai folyamat mechanizmusának értelmezése hazai szeneken kevésbé tisztázott.

2.3.1. Adszorpció

Az adszorpció a részecskék felületi megkötődését jelenti gőz vagy folyadék fázisból. A felületi borítottság a felület megkötött részecskékkal borított hányadát jelenti, az adszorpció sebessége pedig a felületi borítottság változásának sebességeként definiálható. A molekulák és az atomok fiziszorpció vagy kemiszorpció segítségével kötődhetnek a felülethez. A fiziszorpció során a van der Waals-féle erők (pl. dipólusos vagy diszperziós kölcsönhatások) játsszák a főszerepet az adszorbeátum és az adszorbens között, melyek hosszú távolságokon keresztül ható, de gyenge kölcsönhatások, az entalpiájuk 20 kJ/mol körüli érték. A folyamat gyors és nem szelektív, egyrétegű vagy többretegű adszorpció is megvalósulhat. Kemiszorpció során a molekulák a felülethez erősebb, kémiai (főként kovalens) kötésekkel kapcsolódnak, entalpiája egy nagyságrenddel magasabb, kb. 200 kJ/mol, a folyamat aktiválási energiája is nagyobb. A kemiszorpciót általában szelektív, egyrétegű adszorpciós folyamatnak

írják le, amely lassabban megy végbe, mint a fiziszorpció, de a képződött kötések stabilisabbak. A felületi részecskék kölcsönhatásba léphetnek egymással, így az adszorpciós hő a felületi borítottság befolyásolhatja. A fiziszorpció és a kemiszorpció sokszor nem választható el egymástól teljesen, a két folyamat egyszerre játszódik le (Atkins és de Paula, 2006).

A szennyvíztisztítási technológiákban is bevett gyakorlatnak számít az adszorpciós műveletek alkalmazása (Hu és Xu, 2020).

A leggyakrabban használt adszorbensek szénbázisú adszorbensek: aktív szén, valamint fosszilis szenek.

A szén felületén az oxigéntartalmú funkciós csoportok jelenléte befolyásolja gáz és folyadék fázisból történő adszorpciót is. A fosszilis szén különböző macerálcsoportjainak metánadszorpcióját vizsgálták és megállapították, hogy a növekvő szénültségi fokkal változik a különböző maceráltípusok adszorpciós hője, de egyazon mintát vizsgálva a vitrinit macerálcsoportra magasabb érték mérhető, mint inertinitre. Az inertinit, bár nagyobb a pórustérfogata, kevésbé mikropórusos, mint az azonos szénültségű fokú vitrinit, ami kisebb adszorpciós hőben nyilvánul meg (Liu et al., 2018; Zhao et al., 2018).

Mecseki szénen történt vizsgálatok során is bebizonyították, hogy a vitrinitben dús, sűrűség szerint elválasztott szénfrakciók között a legkisebb, $\rho=1,25-1,35 \text{ kg/dm}^3$ -es sűrűségű rendelkezik a legnagyobb fajlagos felülettel. Ez a frakció nagyobb immerziós nedvesítési (többlet) entalpiával is bír metanolban, metanol-benzol elegyben és benzolban. Az eltérő határfelületi tulajdonságok a flotálódási hajlamban is megmutatkoznak: a flotálhatósági sorrend alapján elmondható, hogy a mecseki szénben a vitrinit flotálódási hajlama a legnagyobb, ezt követi az exinit, majd az inertinit (Bokányi, 1993; Dékány et al., 1995; Bokányi és Csőke, 2003).

Mind az inertinit, mind a vitrinit esetén az adszorpciós hő az az oxigéntartalmú funkciós csoportok és az alifás szénhidrogének jelenlétéhez köthető. A macerálösszetétel mellett azonban a szénültségi fok, a nedvesség- és hamutartalom is befolyásolja az adszorpciós tulajdonságokat (Liu et al., 2018; Zhao et al., 2018).

Folyadék fázisból történő adszorpció, mint pl. nehézfémionok vizes fázisból történő adszorpciója esetén a szakirodalmi hivatkozások nem tesznek említést a macerálösszetétellel való összefüggésre. Az oxigéntartalmú funkciós csoportok jelenléte azonban itt is döntő érvényű. Sok irodalmi forrás az oxigéntartalmú funkciós csoportokat nagy számban tartalmazó huminvegyületekhez (fulvósavak, huminsavak) kötik, ezzel magyarázzák a kisebb szénültségi fokú szenek kiváló adszorpciós tulajdonságait. Általánosan ismert, hogy a

karboxil- és hidroxilcsoportok ugyanis az ionadszorpció során adszorpciós centrumként játszanak fontos szerepet. Az oxigén jelentős hányada -COOH csoport formájában van jelen az alacsonyabb szénültségi fokú szenek esetében, a lignitek teljes oxigéntartalmának akár 25%-át is kitehetik. A szenekben előforduló egyéb oxigéntartalmú funkciós csoportok: -OH , C=O és -OCH_3 . Ezek a csoportok barnaszénben, lignitekben nagy számban fordulnak elő, és képesek komplexeket képezni a fémionokkal (Berkovitz, 1985; Lafferty és Hobday, 1990; Pehlivan és Arslan, 2006).

2.3.1.1. Adszorpciós izotermák és értelmezésük

Egy részecske adszorpcióját adott felületen egy kísérleti úton meghatározott egyensúlyi görbével jellemezhetünk. Az adszorpciós egyensúlyt három fizikai mennyiséggel jellemezhetjük: hőmérséklet (T), nyomás (p) vagy koncentráció (c) és a megkötött adszorbeátum specifikus mennyisége (q).

A görbét, ahol adott hőmérsékleten az adszorbeált anyag mennyiségének (egyensúlyi koncentráció a kötött fázisban) változását szemléltetjük az anyag oldatbeli koncentrációjának (egyensúlyi koncentráció a szabad fázisban) vagy a gázkomponens koncentrációjának függvényében, adszorpciós izotermának nevezzük. Az egyensúlyi koncentrációbeli változások lekövethetők az adszorpciós izotermák segítségével, így az adszorpciós folyamat során az első lépés az egyensúlyi izoterma ábrázolása. A kapott adszorpciós izotermagörbe, amely gyakran egy telítési görbe (a kötött fázis egyensúlyi koncentrációjának van egy felső határértéke), matematikailag különböző függvényekkel írható le. Ezeket az adszorpciót leíró összefüggéseket (adszorpciós izotermaegyenletek) alapvetően gáz-szilárd rendszerekre dolgozták ki (Berecz, 1988; Atkins és de Paula, 2006; Szánya in: Simándli, 2011).

Tóth izoterma

A Tóth izotermát gyakran használják a heterogén felületeken lejátszódó adszorpció jellemzésére. Ez egy általános érvényű izoterma, minden többi izoterma levezethető belőle. Nagy előnye, hogy minden paramétere fizikailag értelmezhető. Ezt az összefüggést Tóth József (Tóth, 1971; Tóth, 2001), hasonlóan a többi izotermaegyenlethez, gáz-szilárd rendszerre dolgozta ki, azonban ugyanúgy széles körben használják folyadék-szilárd rendszerekben is. Kis koncentrációk esetén a függvény Henry törvényét követi, nagy koncentrációknál pedig egy maximumértékhez tart. Az egyenlet a következő összefüggéssel írható fel:

$$q_{eq} = \frac{q_s c_{eq}}{(b_t + c_{eq}^t)^{\frac{1}{t}}}, \quad t \neq 0 \quad (5),$$

ahol q_{eq} az adott adszorptívumra vonatkozó adszorpciós kapacitás (a felületen adszorbeált fázis egyensúlyi koncentrációja), c_{eq} az adott adszorptívum egyensúlyi koncentrációja az oldatban (egyensúlyi koncentráció a folyadék főfázisban), q_s a maximális adszorpciós kapacitás, b_t egy, az adszorpciós energiával összefüggésben lévő konstans, míg t a Tóth-féle izoterma paraméter (az adszorbens heterogenitás paramétere). Ha $t=1$, az egyenlet megegyezik a Langmuir-izotermával (ld. lentebb) (Guiochon et al., 2006).

A Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézetében (korábbi neve: Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézete) korábbi kutatások megállapították, hogy a Tóth-izoterma a legalkalmasabb nehézfémionok adszorpciójának leírására, mivel a folyamat meglehetősen komplex, sőt az anion típusa is hatással van rá (Bokányi és Sajben, 2005; Bokányi, 2012).

Langmuir izoterma

A Langmuir adszorpciós izoterma általánosan érvényes gázkeverékekre és folyadékokra. Feltételezi, hogy az adszorbens felületén meghatározott számú aktív centrum helyezkedik el, melyek energetikai szempontból ekvivalensek és függetlenek egymástól (azaz az adszorbens felülete homogén). Ennek következménye, hogy a kötési energia is ekvivalens, továbbá független a szomszédos aktív centrumok töltöttségétől. Ennek eredményeképp pedig az adszorpciós hőkülönbség független a borítottságtól. Az adszorbeált molekulák között nincs kölcsönhatás. Az adszorpció monomolekuláris, mert egyetlen aktív centrum csupán egyetlen molekulát képes megkötni. Az adszorpciós réteg és az adszorbeált anyag között dinamikus egyensúly áll fenn, ahol az adszorpció és a deszorpció sebessége egyenlő.

Folyadék-szilárd rendszerben a Langmuir-egyenlet következő formában használatos:

$$q_{eq} = q_{max} \frac{c_{eq}}{b + c_{eq}} \quad (6),$$

ahol a q_{eq} az adott adszorptívumra vonatkozó adszorpciós kapacitás (egyensúlyi koncentráció a felületen adszorbeált fázisban), c_{eq} az oldatban mérhető egyensúlyi koncentráció az adott adszorptívumra vonatkozóan (a fő folyadékfázisban mérhető egyensúlyi koncentráció), q_{max} a maximális adszorpciós kapacitás (a monomolekuláris réteg maximális koncentrációja a felületen adszorbeált fázisban), míg b a Langmuir konstans ($b=1/K_L$, ahol K_L az adszorpciós energiával áll kapcsolatban).

A Langmuir-féle izoterma legfőbb előnye, hogy a konstansainak tényleges fizikai tartalma van. A $q_{\max}$ az adszorbens maximális adszorpciós kapacitás, a K_L az adszorpciós-deszorpciós folyamat egyensúlyi állandója, míg a b az adszorpciós energia függvénye (elméletileg megmutatható, hogy a $b \sim K e^{Q/RT}$, ahol Q az adszorpciós hő, amely a feltételezés szerint független a felületi borítottságtól, R az egyetemes gázállandó, T pedig a hőmérséklet).

Nagyon kicsi egyensúlyi koncentrációnál a Langmuir-izotermának van egy lineáris szakasza, amelyet Henry-szakasznak hívnak. Magas egyensúlyi koncentrációknál a q_{eq} állandóvá válik, ebben az intervallumban a telítettség független a koncentrációtól.

Ha a q_{eq} - c_{eq} függvény megmérhető, a Langmuir-modell izoterma konstansai és a maximális szorpciós kapacitás számítható.

A gyakorlatban azonban az adszorpciós folyamatok ritkán követik ezt az elméleti megközelítést. Az ásványi sók szorpciója közelíti meg a legjobban ezt az ideális viselkedést.

A Langmuir-modellt széles körben alkalmazzák folyadék-szilárd adszorpciós kísérletek leírására, habár gyakran kritika éri a homogén felületre hagyatkozás és a monomolekulás borítottság feltételek miatt. Mindazonáltal a Langmuir-izoterma alkalmas az adszorpciós folyamatok kvantitatív analízisére, a konstansoknak pedig van fizikai tartalma, szemben pl. a teljesen empirikus Freundlich-izotermával (Szánya, in: Simándli, 2011; Szegvári et al., 2013).

Freundlich-izoterma

A Freundlich-izoterma két izoterma-paraméterrel rendelkező adszorpciós izoterma, amely egy teljesen empirikus egyenlet az adszorpciós folyamat leírására:

$$q_{eq} = K_F \cdot c_{eq}^n \quad (7),$$

ahol q_{eq} az adott adszorptívumra vonatkozó adszorpciós kapacitás (egyensúlyi koncentráció a felületen adszorbeált fázisban), c_{eq} az adott adszorptívum egyensúlyi koncentrációja az oldatban (egyensúlyi koncentráció a fő fluidumfázisban), K_F az adszorpciós konstans, míg n az adszorpciós kitevő (mindig pozitív szám).

A modell inhomogén adszorpciós felületet feltételez, amelyeken aktív centrumok helyezkednek el. Ezek az aktív centrumok viszont Langmuir feltételezésével ellentétben nem egyenlőek. Az egyenletnek nincs termodinamikai alapja, az izoterma konstansainak nincs konkrét fizikai tartalma. Az izotermaillesztés nem feltételez felső határt (telítési szakaszt) és kezdeti, kis egyensúlyi koncentrációknál lineáris szakaszt sem (Sontheimer et al., 1985; Szánya in: Simándli, 2011).

Az izotermák és illesztésük összehasonlítása

A gőzök adszorpciós izotermái nagymértékben eltérnek a Langmuir típustól, leginkább a Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermával írhatók le, amely azt feltételezi, hogy az adszorpció nem ér véget a monomolekuláris réteg kialakulásával, azaz többrétegű adszorpció játszódik le. A legtöbbször azonban, ha a Langmuir-moddal nem írható le az adszorpció, annak az oka általában a felület heterogenitása, nem a monomolekuláris réteg feltétel nem teljesülése. Nem ideális, azaz reális felületeknél ugyanis az adszorpciós energia nem független a felületi borítottságtól.

A Langmuir és a Freundlich izotermák vagy azoknak a módosított formulái a legáltalánosabban használatos egyenletek a fémionok adszorpciójának leírására (Szegvári, 2003). Azt, hogy melyik adszorpciós izoterma a legalkalmasabb az adott egyensúly leírására, mindig egyenként kell megvizsgálni.

A Langmuir-izoterma és a többi Langmuir-típusú izoterma, pl. a Tóth-izoterma jellemzője az alacsony nyomásoknál érvényes lineáris szakasz, amit Henry-szakasznak is neveznek. Magas nyomásoknál egy az x tengellyel közel párhuzamos szakasz jellemző, amely az adszorbeált anyag telítettségi koncentrációja. A két szakasz között egy inflexió található, amelynek alakját a Tóth-izoterma harmadik konstansa határozza meg, a Freundlich-izoterma esetében pedig egy tört hatványkitevője.

A szén felületén lejátszódó nehézfémion-adszorpció első szakaszában tehát a q_{eq} lineárisan emelkedik a c_{eq} függvényében, ez a már említett Henry-szakasz. Ezt a szakaszt egy egyenessel írhatjuk le. Mindhárom használt adszorpciós izoterma alkalmas ennek leírására. A Langmuir izoterma K_L konstansa és a Tóth izoterma b_T konstansa konkrét fizikai tartalommal rendelkezik, ezek az adszorpciós energiához köthetők. A Freundlich izoterma pedig alkalmas ennek a szakasznak az empirikus leírására.

A Langmuir és a Tóth izotermák feltételeznek egy telítési szakaszt, ahol a $q_{eq}-c_{eq}$ függvénynek maximuma van, az adszorpciós izotermagörbe ellaposodik (az izoterma egyrétegű adszorpciót feltételez). Az empirikus Freundlich izoterma nem ír le ilyen jellegű szakaszt.

A Tóth izotermának megvan az az előnye, hogy tartalmaz egy harmadik izoterma konstanst (heterogenitás konstans), amely a Henry és a szaturációs szakasz közötti, középső szakasz alakját befolyásolja. Heterogén felületeken ezáltal precízebben leírható az adszorpció folyamata (Szántó, 1987; Berecz, 1988; Atkins és de Paula, 2006; Szánya, In: Simándli, 2011).

2.3.1.2. Maximális adszorpciós képesség

Magyarországon Lakatos J. (1996), Lakatos J. et al. (1999), Lakatos J. et al. (2002), Lakatos J. és Madarász (2011) és Robles et al. (2016) vizsgálták visontai tőzegen, bükkábrányi és visontai ligniten, nógrádi, borsodi, tatabányai, dorogi barnaszéneken és mecseki feketeszéneken nehézfémionok (Cr^{3+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) adszorpciós és ioncsere-kapacitását. Vannak adatok Magyarországról, a Mecsekből származó szén metán és szén-dioxid adszorpciós tulajdonságairól is (Radnainé Gyöngyös, 1991; Tóth és Lakatos J., 1995).

Ugyanakkor nem található a szakirodalomban adat a bakonyi, magas huminsavtartalmú barnaszének adszorpciós kapacitását illetően. A dudari szenet talajjavítóként, tápanyagkiegészítőként használják jelenleg, a huminvegyületek jelenlétéből viszont nagyon jó szorpciós tulajdonságokra is következtethetünk, melynek kísérleti vizsgálata mindenképp indokoltnak mondható. Szintén nincsenek adatok a magyarországi szenek ólomion és kadmiumion adszorpciós kapacitására vonatkozóan, holott ezek rendkívül toxikus nehézfémionok, melyek előfordulnak szennyvízben és szennyvíziszapban.

A szorbens szelektivitása a következő sorrendben csökken: $\text{Pb} > \text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Ni}$ (Závodská és Lesny, 2006), tehát ólomionra vonatkozó adatok hiányában az adatokat össze lehet hasonlítani a magyarországi szenek Cr^{3+} adszorpciós kapacitásával (az itt említett sorban ez a fémion áll hozzá a legközelebb), valamint más szenek Pb^{2+} adszorpciós kapacitásával. Vannak a szakirodalomban elérhető adatok pl. Csehországból (Felső-Szilézia) származó szénre (Taraba és Veselá, 2016).

Ami a magyarországi szeneket illeti, bükkábrányi lignit réz- és higanyionok adszorpciós kapacitására vonatkozó szakirodalmi adatok rendelkezésre állnak (Robles et al., 2016). A higanyion maximális adszorpciós kapacitása 0,65 mmol/g volt; ez az érték 0,50-0,55 mmol/g $c_{\text{eq}}=4-5$ mmol/L egyensúlyi ionkoncentrációnál. Rézionnál ugyanez az érték 0,45 mmol/g, $c_{\text{eq}}=4-5$ mmol/L értéknél pedig 0,30 mmol/g. Ezeket a kísérleteket kis szemcseméretű szénen végezték el (0,063-0,2; 0,2-0,5 és 0,5-1 mm).

Taraba és Veselá (2016) vizsgálták 0,06-0,25 mm szemcseméretű felső-sziléziai barnaszén ólomion-adszorpciós kapacitását, az általuk meghatározott maximális adszorpciós kapacitás 0,60-0,80 mmol/L.

0,06-0,25 mm szemcseméretű felső-sziléziai feketeszén maximális ólomion-adszorpciós kapacitására Marsalek (2011) 0,193 mmol/g értéket határozott meg pH=5 értéknél. Ez növelhető volt 0,30 mmol/g-ra, ha az adszorbenst előzetesen hőkezelésnek vetette alá, ha

pedig a szén oxidatív előkezelésben részesült, 0,75 mmol/g adszorpciós kapacitás is elérhető volt.

Lakatos J. (1996) átfogó tanulmányt készített a magyarországi szenek ioncsere-kapacitásáról. Számos fémion ioncseréjét vizsgálta – kalcium, bárium, mangán (II), nikkel, réz (II), cink és vas (III) számos magyarországi széntípuson (visontai tőzeg, visontai lignit, nógrádi barnaszén, borsodi barnaszén, tatabányai barnaszén, dorogi barnaszén, mecseki feketeszen). Azonban a vizsgálat nem tért ki ólom-, ill. kadmium ioncsere-kapacitásának meghatározására. Kísérletei során nátrium-hidroxid + sósav ill. sósav + hidrogén-fluorid kezelésekkel növelte a szén, pontosabban annak huminvegyületeinek ioncsere-kapacitását. A vizsgált szén szemcseméretére nem tért ki a tanulmány, a statikus kontakt idő 5 nap volt.

Az említett kezelés nélkül a maximális cinkion adszorpciós kapacitás (ami a szelektivitási sorban éppen kadmiumion előtt található, amivel tehát érdemes lehet összehasonlítani) 0,38-0,46 mmol/g értéknek adódott.

2.4. Települési szennyvíztisztításból származó szennyvíziszap problematikája

2.4.1. A települési szennyvíziszap keletkezése és hasznosítási lehetőségei

A települési szennyvíziszap a szennyvíz tisztítása során képződő melléktermék. A szennyvíztisztítás során visszamaradó iszap térfogata már csak kb. 0,5-1%-a a megtisztított szennyvíz térfogatának, szárazanyag-tartalmának 60-80%-a szerves anyag. A szennyvíziszap kezelésének célja általában annak nedvességtartalmának csökkentése, továbbá a szagártalom, a fertőzőképesség megszüntetése. Ennek módszerei a sűrítés, a flotálás, a membránszűrés, az eleveniszapos megoldás. A stabilizáció alatt a szennyező anyagok immobilissá tételét értjük. Ez történhet aerob vagy anaerob stabilizációval. A kezelt szennyvíziszap elhelyezésének szokványos módja a talajba juttatás, ez azonban felvet néhány környezetvédelmi kérdést. A szennyvíziszap ugyan növeli a talaj szervesanyag-tartalmát, javítja azok fizikai, kémiai tulajdonságait is: víztartalom növelése, víztartó képesség javítása, kationcserélő képesség növelése; a nitrogén és a foszfor mellett növényi mikrotápelemeket is tartalmaz, de veszélyeket is hordoz magában. A talajban lejátszódó, mikroorganizmusok által végzett ammonifikáció, nitrifikáció eredményeképp megnövekedhet a nitrit- és nitráionok mennyisége, mely a talajvízbe is bejuthat, talajszennyezést okozva. A másik jelentős probléma a szennyvíziszap talajba helyezésekor a talaj felső rétegében potenciálisan bekövetkező metabolikus nehézfémion feldúsulás, amely szintén talajszennyezéshez vezethet. Amellett, hogy a szennyvíziszapban lévő nehézfémionok talajba jutásával megváltozhat a talajban lévő mikroflóra összetétele, mely előre nem látható ökológiai következményekkel

járhat, bejuthatnak a táplálékláncba is, amely az emberi egészségre is káros hatással lehet (Szili-Kovács, 1985; Öllös, 1994; Öllös, 1995; Barótfi, 2000).

A fűtőértékkel és értékes tápanyagokkal (C, N, P) rendelkező szennyvíziszap hasznosításának kívánalma a különféle technológiák, technikák kifejlesztését eredményezte. A legújabb technológiák célja a szennyvíziszap hatásos és hatékony kezelése biztonságos körülmények között. Noha sok különféle és új módszer ismeretes az iszap kezelésére, a legáltalánosabb célja mindegyiknek ugyanaz: a bakteriális sejt, sejtfal roncsolása, melynek eredményeképp az intercelluláris szerves vegyületek, elsősorban enzimek a folyékony fázisba jutása, ezáltal a biodegradációs folyamatok intenzívebbé tétele. Az új módszerek egyike a hidrodinamikai kavitációval történő roncsolás, amely pozitívan hat aerob (Mancuso et al., 2017) és anaerob iszapkezelés fokára és sebességére is (Machnicka et al., 2009).

A hidrodinamikai kavitáció gőzzel teli kavitációs buborékok létrejöttét eredményezi – gázkeverék az áramló folyadék belsejében – a gyors helyi nyomásesés következtében. Ez a helyi nyomásesés azonnal kiegyenlítődik, ami a kavitációs buborékok összeesését eredményezi. Az ekkor keletkező energia, ahol a kondenzáció és a gáz kompresszió előfordul, felszabadul. A kavitációs elméletek szerint ezen kavitációs buborékok összeomlásakor lejátszódó fiziko-kémiai hatások során a nyomás emelkedik, továbbá nagyon magas, több ezer Kelvin hőmérséklet lép fel, ami azonban csak nagyon rövid ideig áll fenn, egy másodperc törtrésze alatt a környező folyadék hőmérséklete áll vissza a rendszerben (Pankaj, 2011). Ózon, hidroxilgyökök stb. keletkeznek, kémiai láncreakciók indulnak meg. A hidrodinamikai kezelés biológiai hidrolízis és oxidációs folyamatokat aktiválhat, így az jelentősen hozzá tud járulni a biodegradáció mértékének növekedéséhez (Ozonek, 2012).

A kavitációs viszonyok között a mikroorganizmusok sejtfala is képes felszakadni, amely kihasználható a szennyvíziszap kezelés során.

Hidrodinamikai kezeléseket során Szedlák (2020) áramlástechnikai berendezésben dudari fosszilis szén, mint sejtroncsoló és adszorbens degradációját vizsgálta. Megállapította, hogy dudari szén adszorbens ilyen kezeléseket során aprózódik. A szennyvíziszap tömegéhez képest 5 m/m %-ban bekevert szén esetén a 80%-os szemcsemérete ($x_{80}=1,7$ mm) 5 perc 1000 1/min fordulatszámú kezelés során 1,2 mm-re, 30 perc után pedig 0,9 mm-re csökken. 1500 1/min fordulatszámmal 35-40 percig végzett hidrodinamikai kezelés során 0,7 mm az x_{80} érték. Nagyobb tömegarányú (8 ill. 10 m/m % szén) bekeverése esetén az aprózódás minimális mértékben kisebb, ill. lassabb volt. Megfigyelhető volt továbbá, hogy a nagyobb méretű szemcsék kevésbé érdesebbé, inkább gömbszerűvé váltak a kezelés során; míg a kisebb szemcsék jóval érdesebbek, bordázottabbak lettek, amelyek így jobb tulajdonságokkal

rendelkeztek a mikroorganizmusok roncsolását illetően. Vizsgálta továbbá a szénszemcse-mikroorganizmus ütközések valószínűségét. Megállapította, hogy 1000 1/min fordulatszám mellett az 5 perces kezelés alatt a szemcsék és a mikroorganizmusok 1,5%-os valószínűséggel ütköznek, amely érték 30 perc kezelés után már 5% feletti. 1500 1/min fordulatszámon, 35-40 percig végzett kezelés során az ütközési valószínűség már a 7-8%-ot is eléri. Nagyobb tömegarányú bekeverés esetén, 1000 1/min fordulatszám a szén-mikroorganizmus ütközés valószínűsége szintén elérheti a 7-8 %-ot is. A kisebb szemcsék az aprózódás során érdesebbé váltak, azaz azok esetén várható jobb sejtroncsoló hatás.

2.4.2. A szennyvíztisztításból kikerülő iszap kezelésének jelenlegi hazai és nemzetközi gyakorlata

Magyarország 2014-ben elfogadta a szennyvíziszap hatékony kezelésére és hasznosítására vonatkozó, egységes Szennyvíziszap Kezelési és Hasznosítási Stratégia 2014-2023 c. dokumentumot, ami az Országos Vízügyi Főigazgatóság irányításával folyó szakmai munka keretében került megalkotásra.

Ez magában foglalja Hazánk iszapgazdálkodásának helyzetelemzését és -értékelését, rögzíti az iszapgazdálkodás fejlesztése során megvalósítandó mérhető célokat, pontosan meghatározza a szükséges beavatkozások területét és eszközeit, ezeknek személyi, tárgyi, szakmai, anyagi és szervezeti feltételeit, annak megvalósítását, valamint a monitoringrendszerét (output-, eredmény- és hatásindikátorok nyomon követése) és az értékelés alapelveit is.

Hatása kiterjed mind a Nemzeti Települési Szennyvízelvezetési és -tisztítási Megvalósítási Programról szóló 25/2002 (II.27.) Korm. rendeletben szereplő 602 db 2 000 LE feletti biológiai tisztítókapacitású szennyvíztisztító telepre, mind a jelenleg működő 236 db 2 000 LE alatti biológiai tisztítókapacitású települési szennyvíztisztító telepre, továbbá az ország összes településére. Ugyanakkor nem tárgya az ipari szennyvíztisztítóknak, előkezelőkben keletkező iszapok kezelése és hasznosítása/ártalmatlanítása.

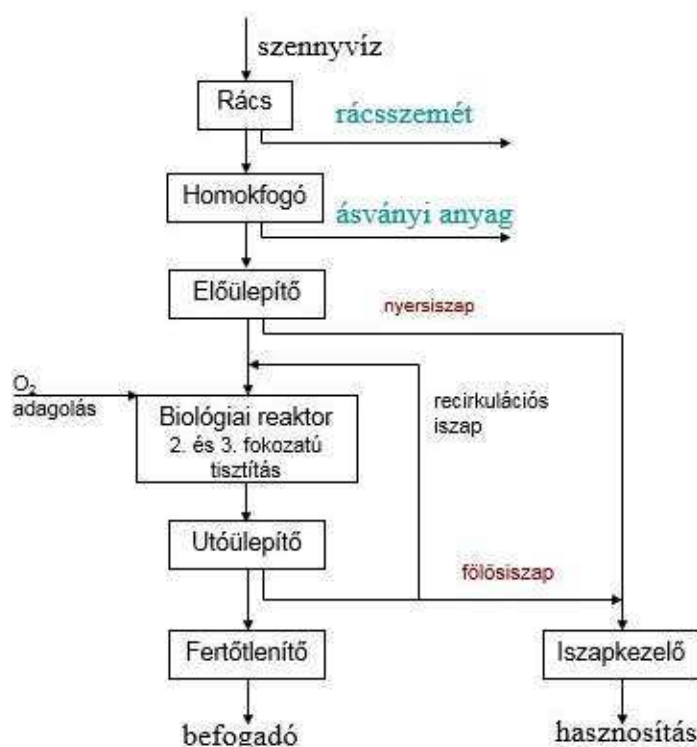
A magyarországi összes szennyvíztisztító telep 2013. év végi biológiai terhelése az erre a célra folytatott üzemeltetői adatgyűjtés és az OSAP adatok összevetése alapján összesen 8 750 148 LE (1. táblázat). Az ebből keletkező iszaptömeg 179 378 t_{sza}/év. Magyarországon a szennyvíziszapok lakos-egyenértékre vetített fajlagos szárazanyagtartalmának országos átlaga 20,5 kg/LE*év.

1. táblázat: A keletkező szennyvíziszap mennyisége, ill. előrejelzése, 2013-2023 évek (Szennyvíziszap Kezelési és Hasznosítási Stratégia 2014-2023)

Év	Terhelés (LE)	Keletkező iszap ($t_{\text{szá}}/\text{év}$)
2013	8 750 148	179 378
2016	10 992 712	225 351
2023	11 603 418	237 870
2027	12 214 124	250 390

A Belügyminisztérium Közfoglalkoztatási és Vízügyi Helyettes Államtitkárságának 2022. júniusi tájékoztatója alapján elmondható, hogy ez az előrejelzés alábecsülte a keletkező szennyvíziszap mennyiségének növekedését, 2020-ra már 13 644 600 LE értéket közöltek.

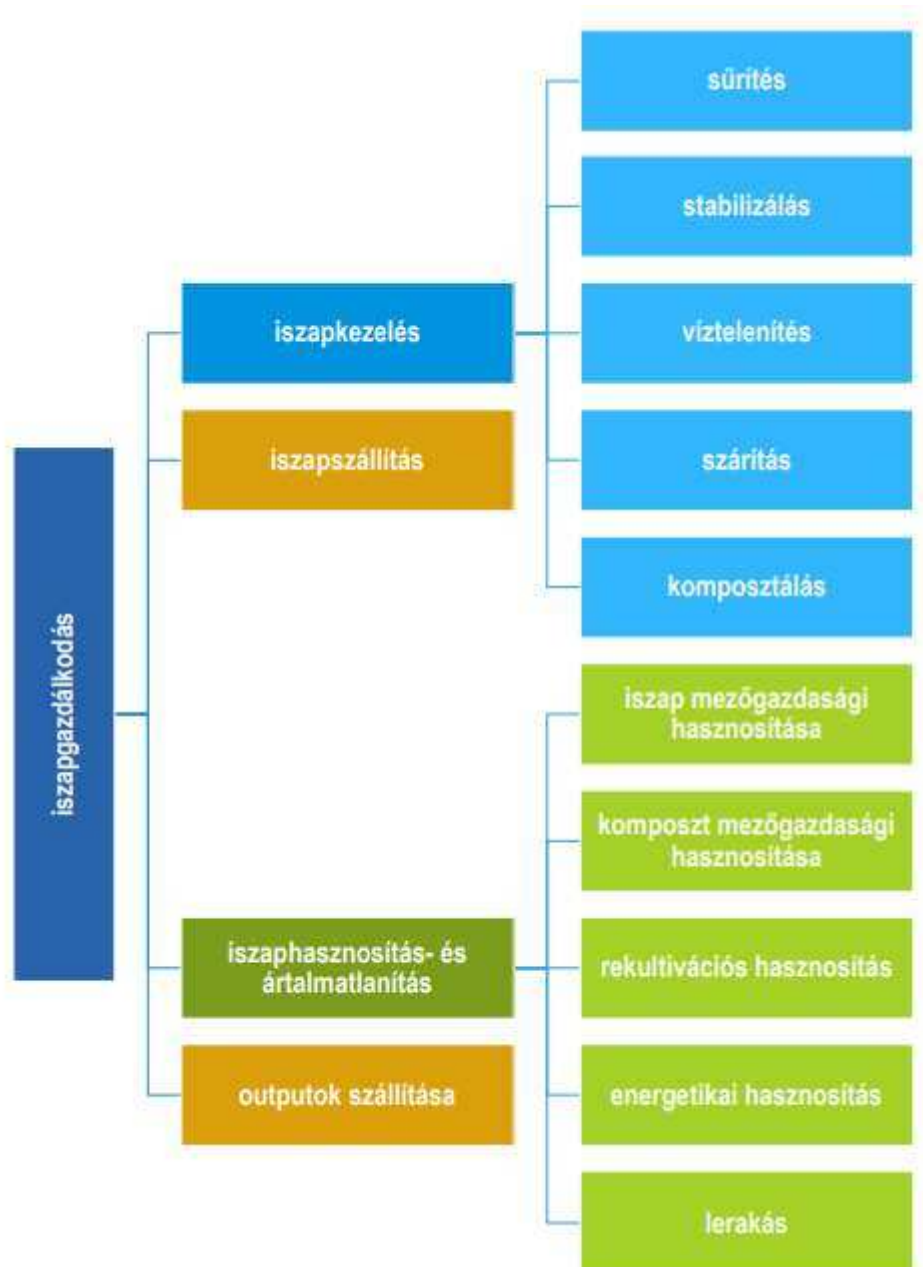
A szennyvíziszap az 6. ábrán sematikusán bemutatott szennyvíztisztítási technológia mellékterméke.



6. ábra: A települési szennyvíztisztítási technológia általános sémája (Szennyvíziszap Kezelési és Hasznosítási Stratégia 2014-2023)

Ma Magyarországon a települési szennyvíztisztítás iszaphasznosítása elsősorban a mezőgazdasági hasznosítás (folyékony vagy víztelenített iszap, ill. komposzt) és a rekultiváció céljára való hasznosítás (iszap vagy komposzt) formájában van jelen. A mezőgazdasági hasznosítás szinten tartása, növelése elsősorban nem a fejlesztést igénylő kérdéseken, hanem szabályozási, szemléletbeli, finanszírozási kérdéseken múlik. Ezek társadalmi szempontból is kedvező fogadtatású megoldások.

Ha a növekvő hasznosítási igény miatt az mezőgazdasági hasznosításból és a rekultivációból nem oldható meg, akkor a szennyvíziszapokat egyre nagyobb mértékben lesz szükséges energetikailag hasznosítani, a rendelkezésre álló megoldásokat a 7. ábra szemlélteti.



7. ábra: Az iszapgazdálkodás részterületei (Szennyvíziszap Kezelési és Hasznosítási Stratégia 2014-2023)

A szennyvíziszapok és szennyvíziszap alapú komposztok hasznosítása során a növények fontos makro- és mikrotápelemhez jutnak, nőhet a talajok szervesanyag-tartalma, javulhatnak adszorpció és egyéb fizikai és kémiai tulajdonságai (pl. stabilitás), továbbá kedvezően módosulhat hatásukra a talajok vízgazdálkodása is.

Az iszapok elsődleges hasznosítása az anyagukban történő hasznosítás, azaz a mezőgazdasági talajpótlás vagy rekultivációs célú hasznosítás. Amennyiben ez nem valósulhat meg, akkor jöhet szóba az energetikai hasznosítás.

2.4.3. A szennyvíziszap tulajdonságai, víztelenítése és kondicionálása, innovatív kezelési lehetősége

A szennyvíziszap főleg szerves vegyületekből áll, amelyeknek biológiai lebontása hátráltatott volt, így a stabilitása nem teljes. Vizes szuszpenzió, mely fázis-szétválasztása nehézkes amiatt, hogy a víz zárványokban, pelyhekben található. A szennyvíztisztítás során különböző típusú fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságokkal bíró iszapok keletkeznek. Ezek fontosabb jellemzőit a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat: A kommunális szennyvíziszapok típusai és jellemzőik (Fytli és Zabaniotou, 2008)

	Előüleptetői nyers iszap	Eleveniszap (főlös iszap)	Csepegtetőtestről lekerülő iszap	Rothasztott iszap	Szikkasztóágyról lekerülő iszap
Mennyisége [m ³ /fő,év]	0,26-0,36	0,77-1,1	0,26-0,58	0,16-0,28	0,05-0,1
Szilárdanyag tartalom [m/m%]	5-8	3-4	5-10	7-10	23-45
Szervesanyag tartalom [m/m%]	60-80	62-75	65-80	45-60	38-58

A szennyvíziszap hasznosítható és hasznosítást gátló összetevőit mutatja be a 3. táblázat.

3. táblázat: A kommunális szennyvíziszap alkotói (Bolczek és Pálvölgyi, 2006)

A szennyvíziszap általános összetétele		
Hasznosítható anyagok	Iszapvíz	Szabad vagy könnyen eltávolítható iszapvíz (70%)
		Kapilláris víz (20%)
		Pehelyrészek
		Sejtben kémiaiilag kötött víz
	Aprított örvölt ásványi részecskék	Finom és durva homok
		Egyéb szemcsés anyagok
	Szerves anyagok	Széntartalmú maradék anyagok
	Tápanyagok	N
		P
		K
	Nyomelemek	Fémes elemek, szerves vegyi anyagok

Hasznosítást gátló anyagok	Mérgező anyagok	Nehézfémionok
		Egyéb toxikus anyagok (As, Mo, Se stb.)
	Patogének	Baktériumok
		Vírusok
		Paraziták

A szennyvíziszapok szervesanyag-tartalmának kémiai összetételét egy hazai példán keresztül mutatom be a 4. táblázatban.

4. táblázat: Az egri kommunális szennyvíziszap kémiai összetétel 2016-ban (Biomassza Termékpálya Szövetség honlapja)

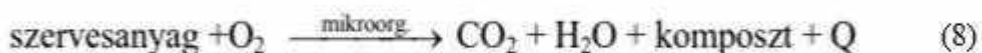
Komponens	Mértékegység	Mért érték
Arzén	mg/kg száraza.	5,04
Réz	mg/kg száraza.	211,20
Cink	mg/kg száraza.	651,10
Kadmium	mg/kg száraza.	0,48
Ólom	mg/kg száraza.	22,79
Nikkel	mg/kg száraza.	12,60
Króm	mg/kg száraza.	20,92
Higany	mg/kg száraza.	1,50
Szelén	mg/kg száraza.	2,34
Kobalt	mg/kg száraza.	1,87
Molibdén	mg/kg száraza.	5,79
Összes nitrogén	szárazanyag %	0,13
Összes foszfor	szárazanyag %	1,29
Kálium	szárazanyag %	0,56
Kalcium	szárazanyag %	16,45

A szennyvíziszapok egyfelől értékes tápanyagokat: nitrogént, foszfort és káliumot tartalmaznak, ezen kívül szerves anyagban dúsak lévén, fűtőértékkel is rendelkeznek. Kézenfekvő, hogy a szennyvíziszapokat hasznosítani kell, különös tekintettel a körforgásos gazdaság megteremtésének igénye tükrében. A mezőgazdasági vagy energetikai hasznosításának ugyanakkor gátat szab a szennyvíziszap nehézkes vízteleníthetősége és a relatíve nagy maradék nedvességtartalma, hiányos stabilizáltsága, valamint a nehézfémion-tartalma. Az utóbbi, egyébként, elsősorban metabolikus úton kerül a települési szennyvízbe.

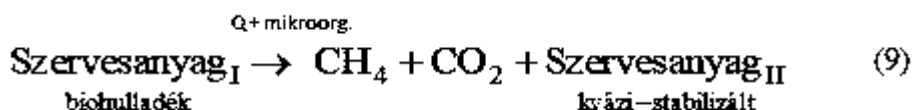
A szennyvíziszap hasznosításához a felsorolt jellemzők javítása szükséges. A legfontosabb kifejlesztett megoldások közé tartozik a szennyvíziszap térfogatcsökkentése, víztelenítése (pl. iszapágyas víztelenítés, nyomás alatti, illetve prészűrés, vákuumszűrés, víztelenítés centrifugával). Egy másik lehetőség a vízteleníthetőség javítása kondicionálással (fizikai vagy kémiai, ill. fizikai-kémiai módszerekkel: koagulálással, flokkulálással).

Biológiai kondicionálás a biokémiai folyamatok összessége, melynek következtében az iszapban biológiailag nem, vagy csak nagyon nehezen bontható vegyületek keletkeznek. A teljes lebontás a lebegőanyag mineralizálását eredményezi, javítja az iszap vízteleníthetőségét, mezőgazdasági felhasználásánál nincs kellemetlen szag. A körülményektől függően aerob és anaerob biológiai kondicionálás valósítható meg.

Az aerob lebontás általános egyenlete (Bokányi és Varga, in: Hulladékgazdálkodás):



Az anaerob rothasztás általános egyenlete (Bokányi, in: Hulladékgazdálkodás):



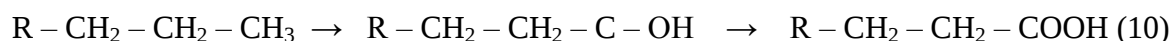
Aerob kezelés eredményeként az iszap szerves anyagából CO_2 , víz, N-, P-, S-tartalmú vegyületek jönnek létre, míg az anaerob esetben a biogáz keletkezik, amely összetételét tekintve, nagyobb mennyiségű metánt (CH_4) és kisebb mennyiségű CO_2 -ot tartalmaz.

A stabilizálási fok az iszap jellemzőitől függ (mint pl. szárazanyag, izzítási veszteség, N-vegyületek átalakulása: $\text{NO}_2 \Rightarrow \text{NO}_3$, C/N arány, KOI/BOI₅ arány, pH, rothadóképeség, vízteleníthetőség, gázképző (CH_4 , CO_2) képessége, zsírsav koncentráció, hőmérséklet).

Az aerob iszapstabilizálás mezofil és termofil fázison megy át.

A szerves vegyületek biológiai bontásának, bio-oxidációjának folyamata:

1. lépés, láncvégi oxidáció: az oxidációt a molekuláris oxigén és a mikroorganizmusokban található vastartalmú enzim a cytochrom-P450 katalizálja:

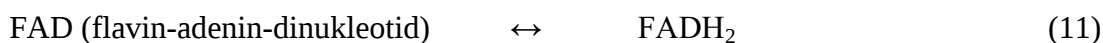


Az egyszerűsített reakció alapján látható, hogy a metil- csoport karboxil csoporttá oxidálódik.

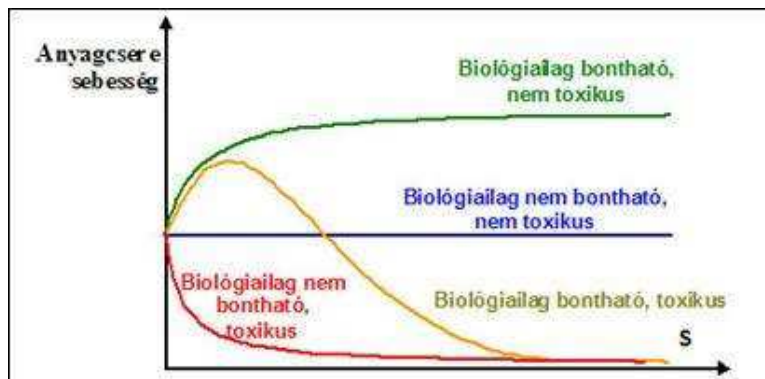
2. lépés, β – oxidáció: a folyamatban szerepet játszó enzimek

koenzim – A : CoASH (a –SH tiolcsoport a reaktív centrum)

hidrogén átvivő enzimek: oxidált forma redukált forma

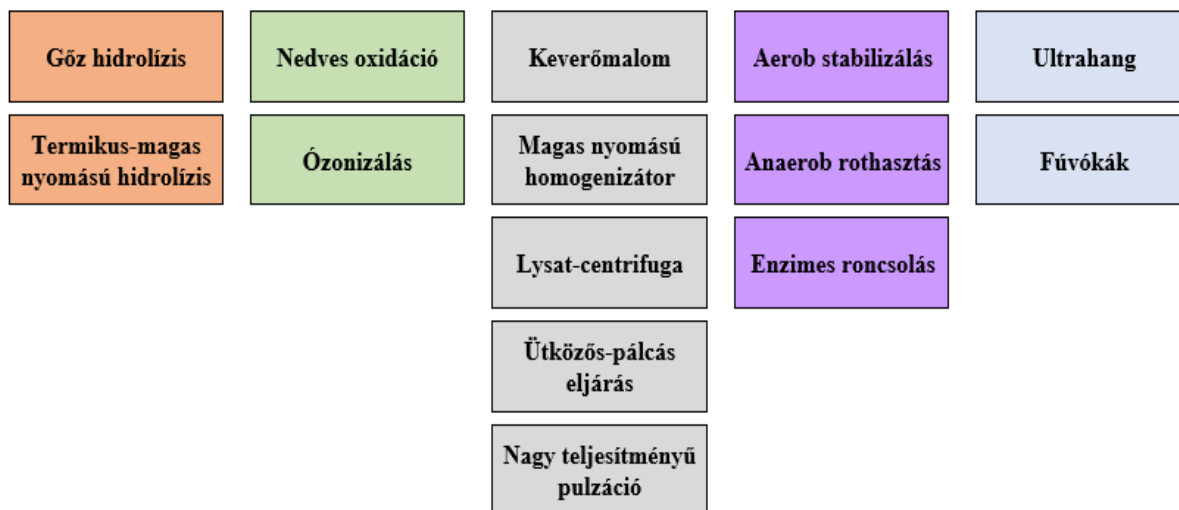


A hosszú szénláncú (≈ 32 tagszámnál hosszabb) vegyületek nem, vagy nehezen bomlanak le, ugyanúgy, mint az elágazó szénláncú vegyületek. Az aromás vegyületekben meglévő aromás váz nehezen és lassan, de biológiailag bontható. A többszörösen kondenzált aromás gyűrűk gyakorlatilag nem bonthatók.



8. ábra: Szennyvízkomponensek besorolása és hatásuk a mikroorganizmusok anyagcsere sebességére az S szubsztrátkoncentráció függvényében (Szláovich, 2008)

A dezintegrációs kezeléskor struktúra-változás jön létre, vagyis az iszap morfológiájának technikai megváltoztatása. Ez történhet különböző eljárásokkal (9. ábra). Csekély energiájú behatás esetén az iszappelyhek széttörése, a pelyhek által bezárt víz szabaddá válása a jellemző. Alacsony energiájú beavatkozás a pelyhek szétesése aktív szabad felületek keletkezéséhez vezet, amelyek hatására a felületi töltések alakulnak át, ami kedvező hatással van a további iszapkezelésre. Aránylag nagy energia hozzáadással biztosítható a mikroorganizmusok sejtjeinek roncsolódása, amely a sejtanyagok szabaddá válását idézi elő. A szükséges energia nagysága a mikroorganizmusok tulajdonságaitól is függ.



9. ábra: A szennyvíziszap dezintegrációs eljárásai (Kolb, 2005 nyomán saját szerkeztés)

Az alkalmazható eljárások lehetnek termikus eljárások (gőz-hidrolízis, nagynyomású hidrolízis), kémiai eljárások (nedves oxidáció, ózonizálás), biológiai eljárások (aerob stabilizálás, rothasztás, enzimes kezelés), mechanikai kezelések (keverőmalmos aprítás, nagy nyomású homogenizátor alkalmazása, Lysat centrifuga alkalmazása, ütköző malmos aprítás, nagy teljesítményű pulzációs technika alkalmazása stb.), illetve kavitációs eljárások.

A Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézetében voltak szennyvíziszap innovatív kezelésére vonatkozó kísérletek egy 2004-ben lefolytatott GVOP K+F Projekt keretében. Ennek folytatására 2017-ben nyílt lehetőség a Dunántúli Regionális Vízművekkel közös GINOP K+F Projekt keretében, amelynek ide vonatkozó célkitűzéseit a 3. fejezetben vázolom.

2.4.3 A szennyvíziszap tulajdonságaira használt mérőszámok

A szennyvíziszapok minőségi jellemzésére leggyakrabban használt minőségi jellemzők a KOI (kémiai oxigénigény, COD, mg/L), a BOI (biológia vagy biokémiai oxigénigény, BOD, mg/L) és a TOC (összes szerves széntartalom, mg/L, mg/g, %).

A KOI a szennyvízben v. szennyvíziszapban a szerves anyagok kémiai úton történő lebontásához szükséges oxigén mennyisége; mérése néhány órát vesz igénybe. A BOI azt az oxigénmennyiséget jelenti, amely a vízben levő mikroorganizmusok számára a szerves anyagok aerob biokémiai lebontásához szükséges, mérése hosszabb idő, általában öt nap. Értéke legtöbbször alacsonyabb, mint a kémiai oxigénigény, illetve abban az esetben egyenlő, ha a vízben kizárólag biológiailag bontható szerves anyag található. A TOC, azaz az összes szerves széntartalom a vízben lévő szerves vegyületek összességét jelenti, meghatározása általában nedves oxidációval vagy égetéssel zajlik. Az összes széntartalom (TC) és az összes szervetlen (inorganikus) széntartalom (IC) különbségeként is értelmezhető.

Ezen minőségi jellemzők aránya a szennyvizek biodegradálhatóságáról nyújt információt. Minél kisebb a BOI/KOI ill. a BOI/TOC arány, a szennyvíz annál nehezebben bontható. 0,5 feletti BOI/KOI aránynál a szennyvíz biológiailag könnyen lebonthatónak tekinthető. 0,3 alatti értékek esetében nehezen bontható szennyvízről beszélhetünk (Akcin et al, 2005, 5. táblázat).

5. táblázat: Különböző típusú szennyvizek BOI/KOI és BOI/TOC aránya (Akcin et al., 2005 nyomán)

Szennyvíz típusa	BOI/KOI	BOI/TOC
kezeletlen	0,3-0,8	1,2-2,0
elsődleges kezelés után	0,4-0,6	0,8-1,2
teljes kezelés után	0,1-0,3	0,2-0,5

Eckenfelder és Grau (1992) megmutatták, hogy a KOI/TOC arány alapján egyes szennyvizek különböző csoportokba sorolhatók: az ipari szennyvizeknél a KOI/TOC arány átlagosan 3,88 volt (szórás: 0,963), míg ugyanez kommunális szennyvizeknél 4,05 (szórás: 0,371).

Több tanulmány foglalkozik ezen három paraméter egymásba való átválthatóságáról és összefüggéséről, a szakirodalomban számos empirikus képlet lelhető fel (Bhat et al., 2003; Cossu et al., 2017; Siwiec et al., 2018; Beszédes et al., 2019).

A szakirodalomban ezen kívül ismeretes az ún. „TOC removal efficiency” (pl. Lin et al., 2016; Su et al., 2019), azaz a TOC eltávolítási hatásfok is, melynek számítási módja a következő:

$$TOC \text{ eltávolítási hatásfok} = \frac{\Delta TOC}{TOC_{kezdeti}} \times 100\% \quad (13),$$

ahol a ΔTOC a kezelés t időtartama alatt bekövetkezett TOC változást jelenti, míg a $TOC_{kezdeti}$ a TOC maximális, azaz kezdeti értékét.

Ezen kívül történtek már kísérletek további mutatók bevezetésére is, amelyekkel jellemezhetünk szennyvíziszap kezelését. 2014-ben Beszédes Sándor PhD disszertációjában mikrohullámú iszapkezelés jellemzésére oldhatósági index elnevezésű mutatót vezetett be, amellyel az élelmiszeripari szennyvíziszapok mikrohullámú kezelésének hatékonysága, az iszapok szervesanyag tartalmának oldhatóságában végbemenő változások tekintetében objektíven és egyértelműen értékelhetővé és összehasonlíthatóvá vált.

Az oldhatósági index (SLI=solubility index) a kémiai oxigénigény mérésén alapul, amelynek számítása során figyelembe kell venni az iszapminta kezdeti szervesanyag oldhatóságát $(SCOD/TCOD)_0$, illetve ezen paraméteraránynak a kezelés utáni értékét $(SCOD/TCOD)_t$, a viszonyítási alap pedig az adott minta esetében elérhető maximális szervesanyag oldhatóság $(SCOD/TCOD)_{max}$ értéke:

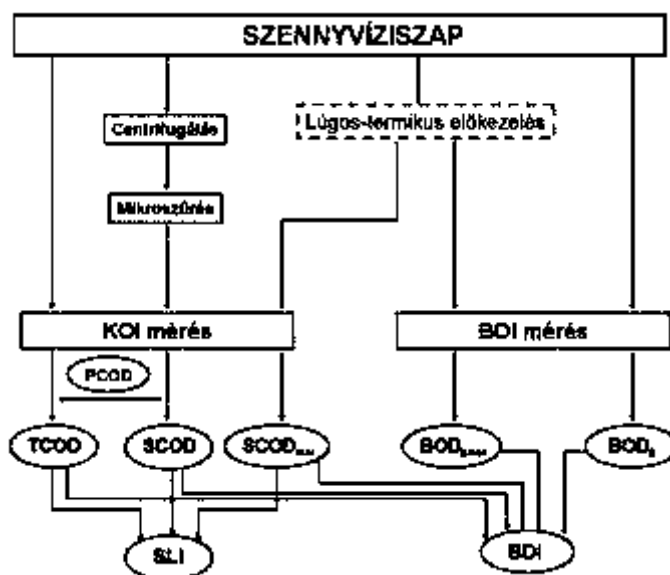
$$SLI = \frac{\left(\frac{SCOD}{TCOD}\right)_t - \left(\frac{SCOD}{TCOD}\right)_0}{\left(\frac{SCOD}{TCOD}\right)_{max} - \left(\frac{SCOD}{TCOD}\right)_0} \quad (14)$$

Továbbá Beszédes S. definiálta a biodegradációs indexet (BDI) is, amelynek értéke megmutatja, hogy a kezelések hatására a vízdoldható formában lévő, vagy került szervesanyagokon belül az aerob módon lebontható vegyületcsoportok milyen arányban növekednek. Ennek számításakor a kezeletlen iszap kezdeti és t kezelési idő után mért biokémiai oxigénigény (BOD) és vízdoldható szervesanyag tartalmának (SCOD) változását

kell összehasonlítani a maximálisan vízdoldhatóvá tett szervesanyagtartalmú iszap BOD és SCOD arányának kezdeti értékhez viszonyított arányához:

$$BDI = \frac{\left(\frac{BOD}{SCOD}\right)_t - \left(\frac{BOD}{SCOD}\right)_0}{\left(\frac{BOD}{SCOD}\right)_{max} - \left(\frac{BOD}{SCOD}\right)_0} \quad (15)$$

A bevezetett új módszer hátránya, hogy az oldhatósági és a biodegradációs index számításához a BOI_5 és a KOI különböző időpillanatokban történő mérésén kívül, szükség van még egy 60 °C-os hőmérsékleten, erősen lúgos közegben (pH=12, nátrium-hidroxid oldattal történő hígítás) végzett, 10 órán át tartó kezelésre a maximális oldhatóság értékek meghatározására (10. ábra).



10. ábra: Az oldhatósági (SLI) és biodegradációs index (BDI) meghatározásához szükséges paraméterek és azok kapcsolata (Beszédes, 2014)

A fentiek tükrében megállapítható, hogy az irodalomban rendelkezésre állnak mutatószámok, amellyel jellemezhető egy adott szennyvíziszap-kezelés hatékonysága.

3. Kutatási célkitűzések

Dolgozatom alapvető célkitűzése Hazánk kiaknázatlan barnaszénvagyonának különböző környezetbarát, innovatív hasznosítási lehetőségeinek kísérleti vizsgálata, hogy utat nyissunk egy fenntarthatóbb társadalom felé.

Mivel a hazai szakirodalom csupán különböző fixágyas v. csőreaktoros szénelgázosításról számol be (Pettinau et al., 2014; Kállay et al., 2015; Kállay et al., 2019; Ormosszén Kft. honlapja), mostanáig nincs fellelhető adat magyarországi szén korszerű plazmás

elgázosításáról, annak megvalósíthatóságáról, hatásfokáról, optimális paramétereiről. Ekképp nincs adat a keletkező termék-gáz összetételére vonatkozóan sem. A kutatómunka első lépéseként a borsodi barnaszén plazma körülmények közötti elgázosításának kísérleti vizsgálatát tűztem ki célul félüzemi körülmények között. A legfontosabb feladatként az fogalmazódott meg, hogy tanulmányozzam, hogy az elgázosítás során milyen konverziós hatásfok érhető el, illetve hogyan változik a szintézisgáz összetétele az elgázosítás paramétereinek változtatásával. A vizsgálatok a BAROSS_EM07-EM_ITN3_07-2008-0033 GASFLUID K+F projekt keretében zajlottak (Szépvölgyi és Mohai, 2011; Bokányi, 2012; Imriš, 2012a; Imriš, 2012b).

A szénnemesítést célzó kutatómunka második szakaszában azt kívántam megvizsgálni, hogy a keletkezett szintézisgáz milyen hatásfokkal alakítható át termikus eljárások segítségével értékesebb, nagy hozzáadott értékű terméké. Néhány éve végeztek hasonló jellegű kutatásokat Magyarországon, ám akkor az elsődleges cél az új katalizátor kifejlesztése volt, a szintézis pedig főként metanol előállítására irányult. Ezúttal azonban feladatul elsősorban kis szénatomszámú, környezetbarát üzemanyag-adalékanyagokként hasznosítható primer alkoholok (de nem csupán metanol) előállításának kísérleti vizsgálatát tűztük ki célul katalitikus Fischer-Tropsch szintézisreakció megvalósításával. A kutatási terv szerint a vizsgálat kiterjed laboratóriumi átáramlásos csőreaktorban és szakaszos, nyugvó ágyas, nagylabor skálájú körülmények között végzett kísérletekre is. A kísérletek szintén a BAROSS_EM07-EM_ITN3_07-2008-0033 GASFLUID K+F projekt keretében zajlottak.

A bakonyi barnaszén korábban tüzelőanyagként használták, manapság a dudari szenet, kiváló tulajdonságai miatt, mint talajjavító adalékanyag, mint vörösiszap-szennyezés enyhítésére szolgáló ágens, valamint mint állati és humán tápanyagként használják. Hazai, oxigéntartalmú szerves vegyületeket, elsősorban huminanyagokat jelentős mennyiségben tartalmazó bakonyi barnaszén adszorpciós vizsgálatáról azonban nem lelhető fel szakirodalmi adat. Mivel a kutatási terv későbbi fázisában a bakonyi barnaszén, mint adszorbens adalékanyag játszana szerepet szupergyors aerob stabilizációs kísérletekben, kísérleti munkám további szakaszában vizsgálni kívántam a barnaszén adszorpciós tulajdonságait bakonyi szénmintákon. Mivel a szennyvíziszap tartalmaz nehézfém-ionokat, azok adszorpciós vizsgálata a későbbi kutatások szempontjából értékes információkat nyújthat, hiszen toxikológiai szempontból fontos azoknak eltávolítása. Ezen irányú kutatómunka szükségét az is indokolja, hogy magyarországi szeneken korábban határoztak már meg nehézfém-ion adszorpciós izotermákat, ám ólomion, ill. kadmiumion adszorpciójáról szakirodalmi adatok nem elérhetők. A célkitűzés szerint a vizsgálatok magában foglalják a szemcseméret, valamint

a hamuképző ásványos összetétel hatásának az adszorpciós képességre való tanulmányozását. További célom volt az adszorpció fizikai-kémiai folyamatát is értelmezni, az adszorpció hatásmechanizmusát is lehetőség szerint feltárni. Ezen túlmenően, célom volt annak vizsgálata, hogy a szakirodalom által általánosan elfogadott adszorpciós izotermák közül melyik a leginkább alkalmas a tanulmányozott adszorpció leírására. Ezen kívül célul tűztem ki, hogy kísérletileg megállapítsam a bakonyoszlopi barnaszén maximális nehézfém-ion adszorpciós kapacitását, hiszen e tekintetben is hiányosak a hazai szakirodalmi adatok.

A barnaszén adszorpciós tulajdonságainak ismeretében kiemelkedő feladatul tűztem ki szupergyors aerob stabilizációs eljárások továbbfejlesztését, amely során a szennyvíziszap kavitáció-közel körülmények közötti áramoltatás közbeni aerob degradációja valósul meg. A mikroorganizmusok sejtjeinek roncsolódásában – úgy véljük - hogy az adszorbens adalékanyagnak is van szerepe, mivel az, az áramlás közben megjelenő nyíróerők következtében segítheti a sejtek roncsolódását. Ezen túlmenően az adszorbens felületén a vízben oldott vegyületek adszorpciója is megtörténik.

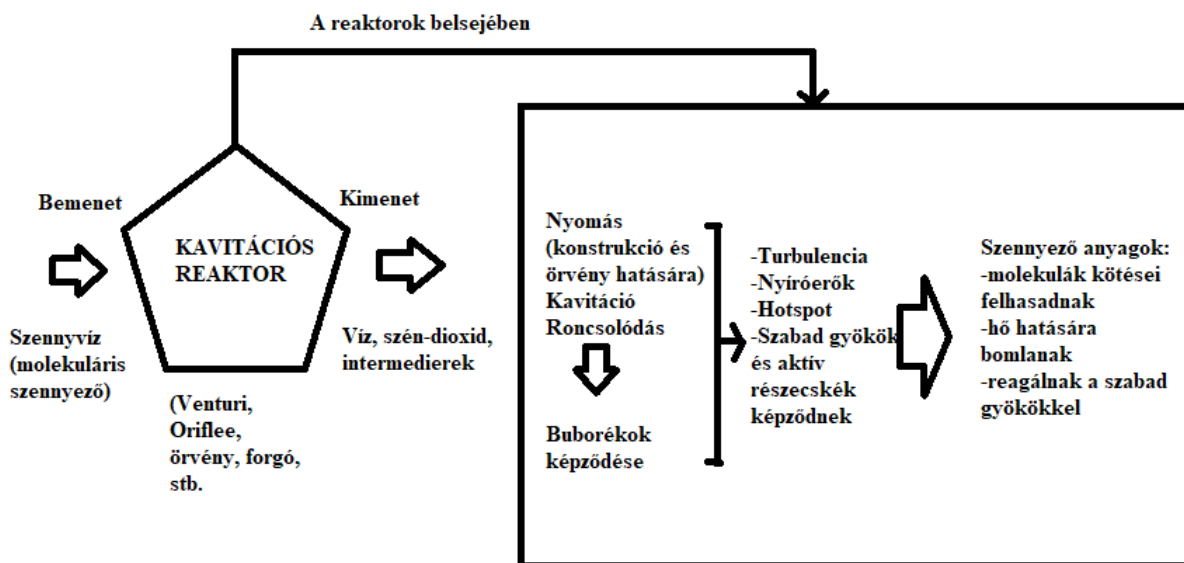
Dolgozatomban kísérleti vizsgálati célkitűzés tehát jó adszorpciós képességű barnaszén, mint adalékanyag hatásának kiderítése a szennyvíziszap kezelésére. Emellett a kitűzött mérési programban összehasonlítás érdekében szintén jó adszorpciós képességű, de fűtőértékkel nem rendelkező zeolit adalékkal történő mérések is szerepeltek.

A szennyvíziszap-kezelési kísérletek során, a „Bio nyersanyag termékskála kialakítása lokális technológiai sor figyelembevételével - hasznosíthatósági vizsgálatok üzemi körülmények optimalizálásával”, GINOP-2.2.1-15-2017-00069 sz. projekt keretében a kutatói team által megfogalmazott hipotézisek bizonyítása volt a fontos célkitűzés (Bokányi, 2022).

Ezen hipotézisek szerint a dezintegrációs kavitációs kezelést illetően, hogy ha az alkalmasan konstruált készülékben a kavitáció eredményeképpen oxigén és egyéb oxidáló gyökök felszabadulása az aerob lebontási reakcióban az oxigén koncentráció-gradiens növekedéséhez vezethet, akkor annak eredményeképpen megnő az anyagátbocsátás intenzitása. Ha a dezintegrálási-fragmentálási jelenségeket kiegészítjük adszorpciós hatással a gőz (gáz), ill. folyadék-fázisú specieszek kezelésére, a szennyvíziszap stabilizálása még intenzívebb lesz. Ha az alkalmazott adszorbens a hasznosításnál hozzáadott értéket jelent, akkor a kifejlesztendő eljárás gazdaságossága is előnyösebben alakul. Mindezek eredményeképp a vízzárványok és az aggregátumok feltáródnak, oligomerek képződnek a makromolekulákból, a szerves vegyületek beoldódnak a folyadék-fázisba. Ezen kívül megnő az érintkezési felület, a gyökök kitettsége, ez által is megnő az anyagátbocsátás. A mikrobiális

sejtek fragmentálódnak, a szabad enzimek bediffundálnak a folyadék-fázisba, az enzim-katalitikus reakciók felgyorsulnak.

Ezt a koncepciót, amelyet a kutatómunka során verifikálni volt célom, a 11. ábra illusztrálja, melyen megfigyelhető, hogy a különböző típusú reaktorokba bemenő szennyvíz molekulái a kavitáció, a nyomásváltozás, a nyíróerők, a turbulencia, a hő, a szabad gyökök és aktív molekulák képződésének hatására szétesnek, kötéseik felhasadnak, melynek hatására víz, szén-dioxid és intermedier vegyületek képződnek.



11. ábra: A szennyvíziszap innovatív kezelésének műszaki-tudományos koncepciója (Bokányi és Krizsán, 2022 alapján saját szerkesztés)

A célkitűzés kiegészült azzal, hogy teszteljük a kutatói team által kifejlesztett áramlástechnikai berendezés új, szimulációval optimált járókerekének hatékonyságát a szennyvíziszap-kezelésekre (Bokányi, 2022).

Az áramlástechnikai berendezésben lezajlott szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek értékeléséhez célomként fogalmazódott meg, hogy a kísérletek sikerességét egyfajta mutatószámmal jellemezni tudjam. A mutatószámra vonatkozóan több követelmény merül fel. Egyrészt fontos, hogy reprezentatívan jellemezze az áramlástechnikai, vagy más berendezésben lezajló tisztulási/stabilizációs kezelési folyamatokat. Szintén szükséges, hogy az általánosan ismert, műszeresen meghatározható paraméterekből számítható legyen, továbbá az, hogy tartalmazzon a kezelés eredményességére és kinetikájára való vonatkoztatást. További követelmény, hogy a mutatószám 0 és 1 közötti (0 és 100 % közötti) értékeket vehessen fel, tehát hatásfokszerű legyen. Célom volt meghatározni, hogy a szakirodalomban megtalálható mutatószámok közül ezek alapján melyik a legalkalmasabb az

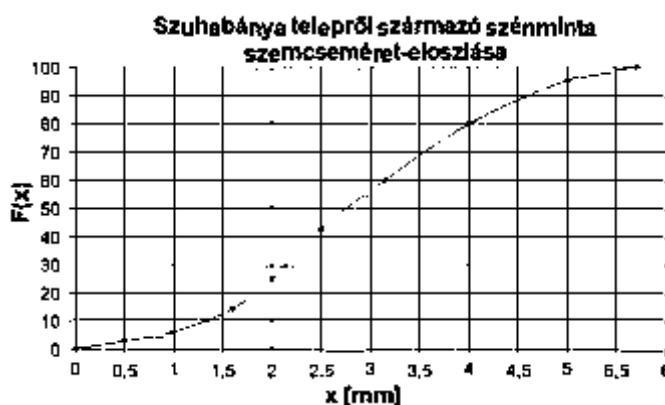
áramlástechnikai berendezésben végzett szennyvíziszap stabilizációs kezelések eredményességének jellemzésére.

4. Alkalmazott minták és mérési módszerek

4.1. Alkalmazott minták

4.1.1. Az elgázosításhoz használt borsodi barnaszén minta

Az elgázosításhoz Szuhabánya telepről származó, 5 mm alatti szemcseméretű borsodi barnaszenet vizsgáltam (12. ábra), melynek szemcseméret-eloszlása a 13. ábrán látható.



12. ábra (balra): A plazmás elgázosításhoz használt Szuhabánya telepről származó borsodi barnaszén minta

13. ábra (jobbra): A plazmás elgázosításhoz használt Szuhabánya telepről származó szénminta szemcseméret-eloszlása

A szemcseméret-eloszlást a Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézet laboratóriumában, a minta kisebbítését követően szitaelemzéssel határoztam meg. A kapott jellemző méretek: $x_{\max} = 5,7$ mm; $x_{50} = 2,8$ mm; $x_{80} = 4,0$ mm.

A borsodi barnaszén szénkémiai összetételét a Központi Bányászati Fejlesztési Intézet (KBFI) Labor Kft. (Budapest) vizsgálta, az eredményeket 6. táblázat foglalja össze.

6. táblázat: A plazmás elgázosításhoz használt borsodi barnaszén minta összetétele, égéshője és fűtőértéke

Nedvességtartalom	27,5%
Hamu (815 °C-on izzítási maradék)	12,5%
Illóanyag (850 °C-os levegőtől elzárt hevítés során távozó anyag)	32,4%
Kötött (fix) karbon	28,6%
Összes karbon (szerves, szervetlen együtt)	42,2%
Összes hidrogén (szerves, szervetlen)	3,2%
Összes kén (szerves, szervetlen együtt)	4,2%
Nitrogén	0,5%
Oxigén	9,9%

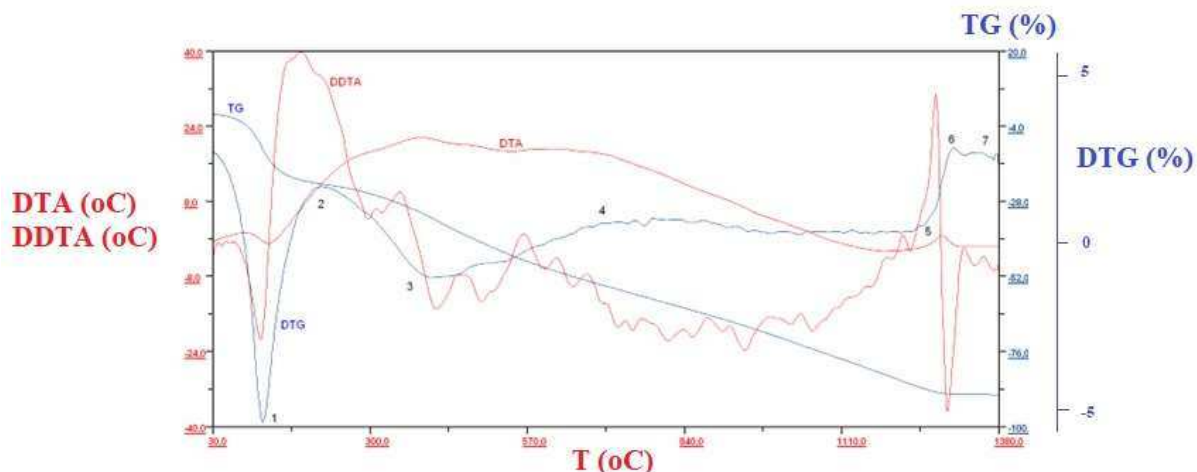
Piritkén	0,6%
Égéshő	16,81 MJ/kg
Fűtőérték (égéshőből számítva)	15,44 MJ/kg

A szén hamutartalmának elemzése során megállapított összetételt a 7. táblázatban mutatom be.

7. táblázat: A borsodi barnaszén minta hamuösszetétele

SiO ₂	35,6%
Al ₂ O ₃	19,0%
Fe ₂ O ₃ (FeO: 9,99%)	11,1%
CaO	12,5%
MgO	2,2%
K ₂ O	3,2%
Na ₂ O	3,3%
SO ₃	12,9%

A vizsgálatokat megelőzően felvettük a szénminta derivatogramját MOM Derivatograph Q készülék segítségével (Miskolci Egyetem, Műszaki Anyagtudományi Kar, Tüzeléstani és Hőenergia Intézeti Tanszék, ma az Anyag- és Vegyészmérnöki Kar Energia-, Kerámia- és Polimertechnológia Intézet része). A meghatározás kerámiatégelyben, Al₂O₃ referenciaanyaggal történt, levegő atmoszférában, ám annak áramoltatása nélkül. A derivatográfus analízishez 0,2295 g szénminta került bemérésre, a felfűtés pedig toroid transzformátorral történt, ennek sebessége 9,4 °C/percnek adódott. A 14. ábrán a TG (termogravimetriás) görbe a tömegváltozást szemlélteti, a DTG görbe pedig a differenciális tömegváltozást (azaz a tömegváltozás sebességét). A DTA a differenciális termoanalízis görbét jelenti, amellyel a hőmérsékletváltozást követhető nyomon, illetve lehet következtetni belőle a folyamat exoterm vagy endoterm jellegére; míg a DDTA pedig a derivatív differenciális termoanalízis görbét mutatja.



14. ábra: Borsodi szénminta derivatogramja

A 14. ábrán látható derivatogram jellegzetes pontjait a 8. táblázatban mutatom be, az ezekből meghatározott jellegzetes hőmérsékleti pontokat pedig a 9. táblázatban foglalom össze.

8. táblázat: A borsodi szénminta derivatogramjának jellegzetes pontjai 1.

	T, °C	TG, %	DTG	DTA, °C
1	115	-11,34	-5,15	-0,466
2	215	-22,40	-0,70	11,762
3	400	-32,80	-2,42	21,523
4	727	-56,24	-1,37	17,064
5	1273	-88,98	-1,03	1,248
6	1300	-89,48	0,02	-1,039
7	1373	-89,75	-0,09	-1,599

9. táblázat: A borsodi szénminta derivatogramjának jellegzetes hőmérsékleti pontjai 2.

Nedvesség eltávozás hőmérséklettartománya:	30-215 °C
Legintenzívebb nedvesség eltávozás hőmérséklete:	115 °C
Minta begyulladásának kezdő hőmérséklete:	250 °C
Illók eltávozásának kezdő hőmérséklete:	255 °C
Legintenzívebb illóeltávozás hőmérséklete:	400 °C
Illók eltávozásának befejező hőmérséklete:	700 °C
A kiégés befejezésének hőmérséklete:	1300 °C
A kiégés hőmérséklettartománya:	250-1300 °C

A meghatározás során a kiégés befejezésének hőmérséklete 1300 °C-nak adódott, ami kimondottan magasnak mondható. Más borsodi szenek esetében ez az érték alacsonyabb: felsőnyárádi szénél 914 °C, bükkábrányi szénél pedig 950 °C (Kállay et al., 2018).

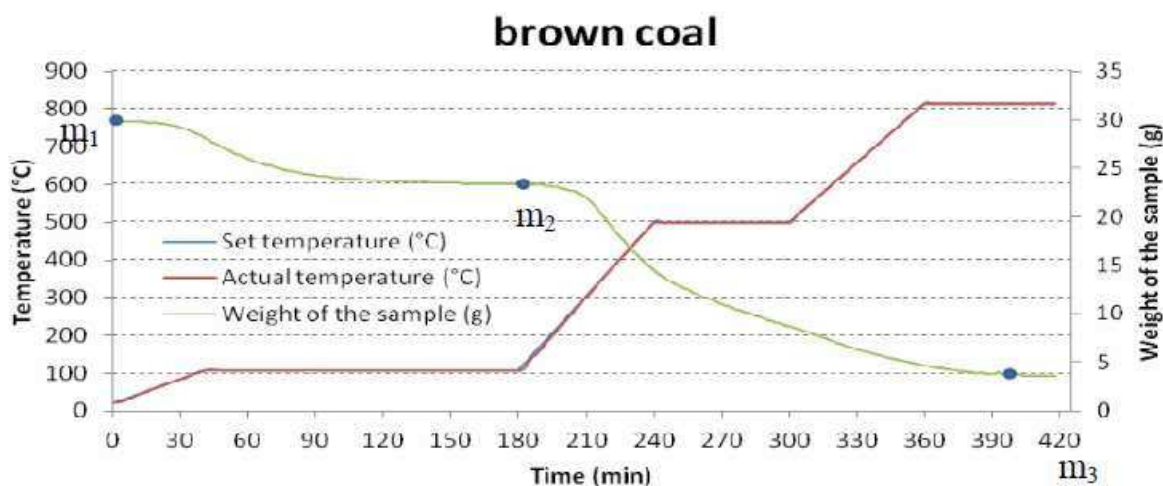
Valószínűsíthető, hogy a meghatározás nem volt elég pontos, nem volt kellőképpen reprezentatív, azaz a túlságosan nagy mintatömeg miatt a kiégés hőmérsékletére a reálisnál magasabb értéket határoztunk meg.

A szénminta éghetőanyag-tartalmára, nedvességtartalmára és hamutartalmára vonatkozó adatokat a 10. táblázat tartalmazza.

10. táblázat: Borsodi barnaszén plazmakísérletekben használt minta éghetőanyag-tartalma (Égh.), nedvességtartalma (W), hamutartalma (A), fűtőértéke és sűrűsége

Szénminta	W (%)	Égh. (%)	A (%)
Összetétel	21,460	66,392	12,148
Fűtőérték		MJ/kg	18,317
Sűrűség		kg/dm ³	0,750

Az elgázosítási kísérleteket megelőzte a szén kalorimetriás analízise is, valamint hevítési és égetési tulajdonságainak vizsgálata, melynek eredményeit a 15. ábra mutatja.



15. ábra: Borsodi barnaszén hevítéses vizsgálata során kapott eredmények

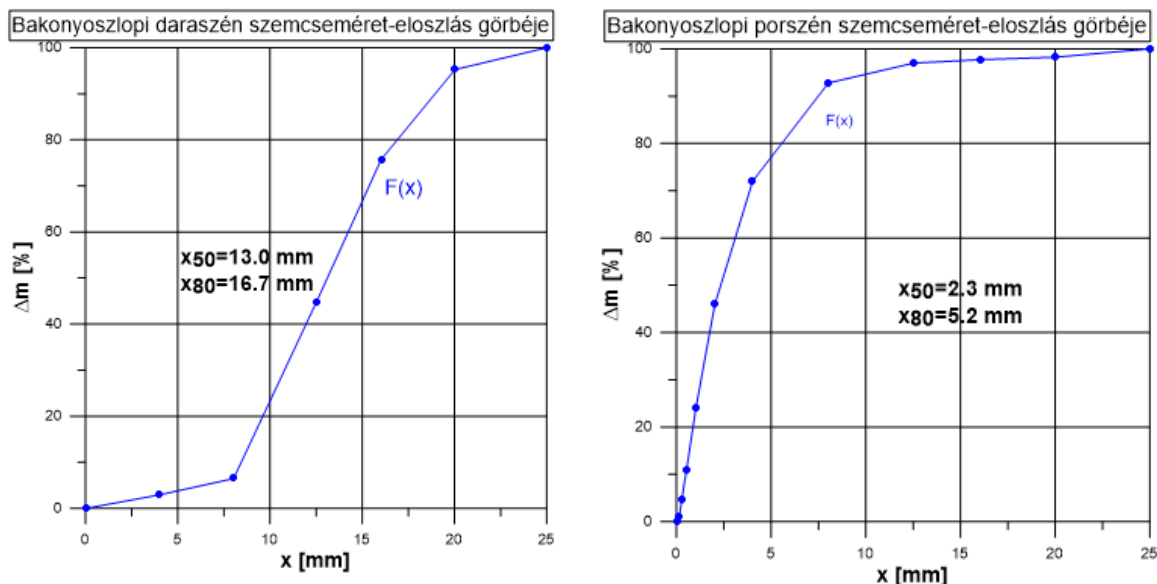
4.1.2. Az adszorpciós mérésekhez használt vegyszerek

Az adszorpciós izotermák és a maximális adszorpciós kapacitás meghatározásához analitikai tisztaságú nehézfém sókat használtam. Két, közismerten toxikus, a szennyvíziszapban is előforduló iont (Cd^{2+} és Pb^{2+}) választottam ki a vizsgálatokhoz, amelyek két-két anionnal képzett sóját használtam a mérések során:

- Cd^{2+} kadmium-nitrát-tetrahidrátból $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (a VWR International terméke) és kadmium-acetát-dihidrátból $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd} \times 2\text{H}_2\text{O}$ (a Sigma-Aldrich terméke);
- Pb^{2+} ólom-nitrátból $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (a VWR International terméke) és ólom-acetát-trihidrátból $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \times 3\text{H}_2\text{O}$ (a Sigma-Aldrich terméke).

4.1.3. Az adszorpciós kísérletekhez használt bakonyi barnaszén minta

A kísérleteim során két széntípust vizsgáltam, a Bakonyoszlopról származó daraszén és porszenet. A daraszén és a porszen elnevezések üzemi frakciótermékeket jeleznek. A bakonyoszlopi dara- és porszenre meghatározott szemcseméret-eloszlás görbéket a 16-17. ábrák szemléltetik.



16-17. ábrák: Bakonyoszlopi dara- és porszen szemcseméret-eloszlási görbéi

A mérések tervezése során úgy ítélt meg, négy frakcióval történő sorozatmérésre van lehetőség, ez pedig elégséges ahhoz, hogy következtetéseket vonjak le. Célszerűnek láttuk mind a porszenből, mind a daraszénből 2-2 szemcseméret-intervallumot kijelölni: egy kisebbet és egy nagyobbat.

A szemcseméret-eloszlási görbék alapján mindkét szénből két-két frakció került kiválasztásra: a daraszénből a 12,5-20 mm ($x_{\text{átl}}=15,7$ mm), valamint a 4-12,5 mm ($x_{\text{átl}}=9,9$ mm) közötti frakciók, a porszenből pedig a 8-12,5 mm ($x_{\text{átl}}=10,3$ mm) és a 8 mm ($x_{\text{átl}}=2,7$ mm) alatti frakciók.

A kiválasztott frakciók nedvesség- és hamutartalom-elemzése során kapott adatokat a 11. táblázatban tüntetem fel.

11. táblázat: A bakonyoszlopi barnaszén minták nedvesség- és száraz hamutartalma

Szén	Nedvességtartalom	Hamutartalom
Dara 12,5-20 mm	19,91	11,34
Dara 4-12,5 mm	22,33	8,57
Por 8-12,5 mm	20,33	14,83
Por <8 mm	20,48	19,77

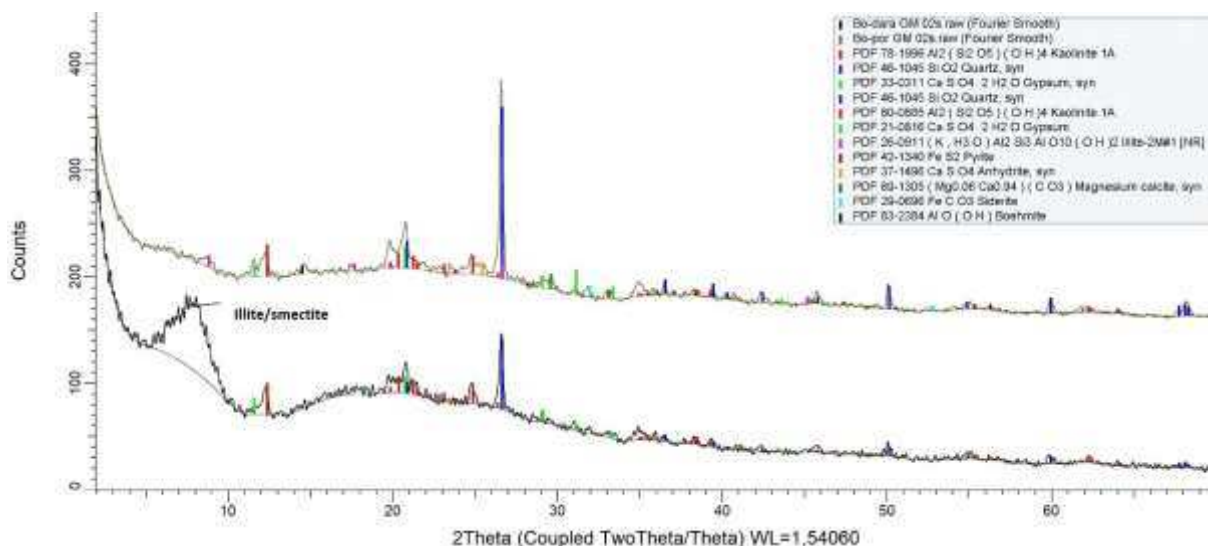
A vizsgált szénmintának meghatároztuk a huminsav-tartalmát is, az eredményeket a 12. táblázatban mutatom be.

12. táblázat: A bakonyoszlói barnaszén minták huminsav-tartalma

Szén	Huminsav-tartalom (%)
Dara 12,5-20 mm	21,56
Dara 4-12,5 mm	26,02
Por 8-12,5 mm	30,70
Por <8 mm	32,06

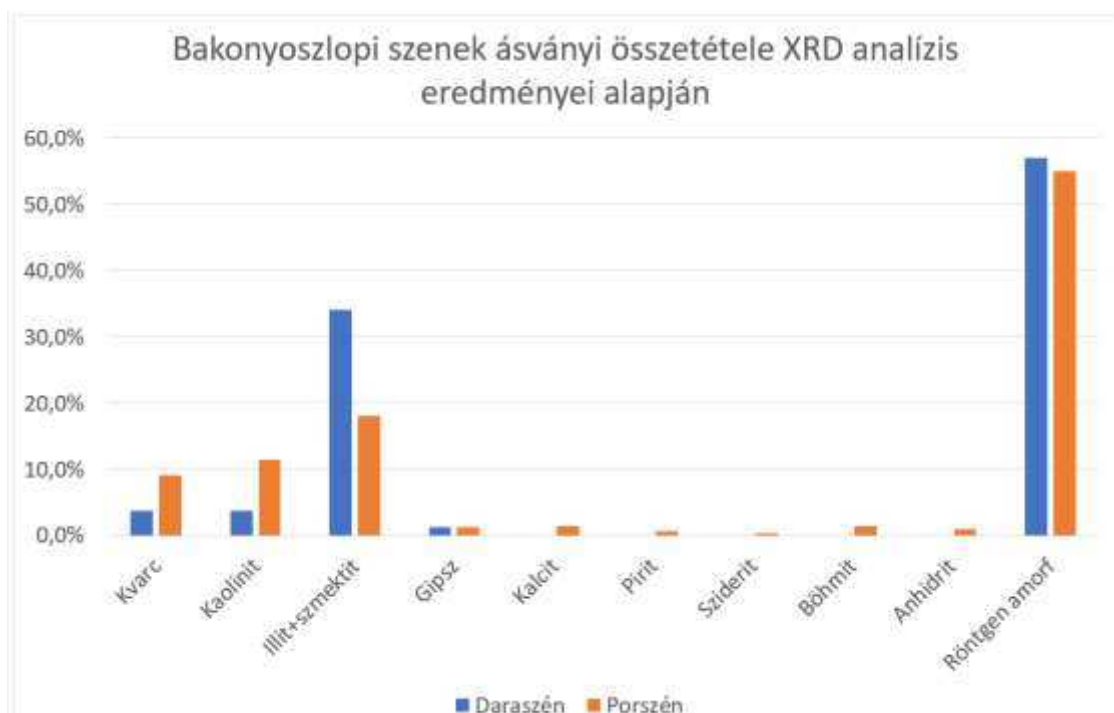
A 12. táblázat alapján elmondható, hogy a bakonyoszlói porszénnek valamivel magasabb huminsav-tartalma van, mint a daraszénnek.

A szénminták XRD analízise során vizsgáltuk a daraszén és porszén minta ásványi összetételét is. A röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeit a 18-19. ábrákon mutatom be.



18. ábra: Bakonyoszlói szénminták XRD analízise

Elmondható, hogy a két szénminta között jelentős különbség van a beágyazott illit/szmektit tartalommal illetően (a daraszén esetében e két ásvány összesen 34,1%-ot tesz ki, porszénnél ugyanez mindössze 18,0%). Szembetűnő a differencia a kaolinittartalom tekintve (daraszénnél 3,7%; míg ennek több mint háromszorosa porszénnél, 11,5%), továbbá a kvarctartalom is eltérő (daraszénnél 3,8%, porszenet illetően 9,5%). A különbségeket 19. ábrán látható oszlopdiagramon teszem szemléletesebbé. Az amorftartalom a széntartalomnak felel meg.



19. ábra: A bakonyoszlópi dara- és porszénminták ásványi összetétele

A méréseket megelőző vizsgálatok során tehát egyértelműen kiderült, hogy a „porszén” és „daraszén” üzemi frakciók között jelentős különbség van, még azonos szemcseméret-tartomány közelében is, így mindenképp érdemesnek láttam a kijelölt négy szemcseméret-tartomány mélyreható vizsgálatát.

Az adszorpciós izotermák meghatározásához, továbbá a szén maximális adszorpciós megkötőkapacitásának meghatározása során a következő szemcsefrakciókkal és S/L arányokkal dolgoztam:

Az eredetileg kiválasztott szemcsefrakciók (12,5-20 mm és 4-12,5 mm daraszén, 8-12,5 mm és <8 mm porszén) mintáit használtam az adszorpciós izotermák meghatározásához S/L=1:10 és 1:40 arány mellett.

Ezt követően az eredeti (szemcseméret szerint ekkor nem szétválasztott) daraszén és a porszén mintákat porítottam porcelán-, majd achátmozsárban. Az első porítás során a cél 0,25-2 mm közötti, a második porítás során pedig 0,25 mm alatti szemcsefrakció előállítás volt. Ezeket a mintákat használtam S/L=1:40 arány mellett további adszorpciós izotermák meghatározásához. S/L=1:40, valamint 1:100 arány mellett a maximális adszorpciós kapacitás vizsgálatához is végeztem ezekkel a szemcsefrakciókkal kísérleteket.

4.1.4. Az áramlástechnikai berendezésben használt anyagok

Az áramlástechnikai berendezésben a szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek alapanyagaként ún. kevert szennyvíziszapot használtunk, amely a primér- és a fölösiszap keverékét jelenti. A kevert szennyvíziszap a DRV Zrt. siófoki szennyvíztisztító telepéről származott. Kísérletenként 350 L mennyiségre volt szükség, melyet szippantós kocsival juttattak az áramlástechnikai berendezéshez tartozó tartályba. A kevert iszap a primér (75%), valamint a fölösiszap (25%) keveréke volt.

Adalékanyagként a következő anyagokat használtuk:

- magas huminsav-tartalmú bakonyi (dudari) barnaszén;
- zempléni zeolit (nagy fajlagos felületű alumoszilikát, amely ennek következtében nagyon jó adszorpciós képességekkel rendelkezik, ráadásul a termék esetleges mezőgazdasági hasznosításakor a zeolit talajjavító anyagként is szerepet játszhat).

A használt adalékanyagok szemcseméret-eloszlását a 20. ábrán mutatom be.



20. ábra: Az adalékanyagként használt dudari barnaszén és zempléni zeolit szemcseméret-eloszlása

4.2. Alkalmazott mérési módszerek

4.2.1. Az elgázosításhoz használt plazmás elgázosító berendezés, termékek analízise

Az elgázosítási kísérleteket a szlovákiai Bardejovban (Bártfán), az együttműködő Silvergas s.r.o. telephelyén végeztük el egy megfelelő, korszerű plazma reaktorban (21-25. ábrák), amelynek teljesítménye 30 kVA volt.

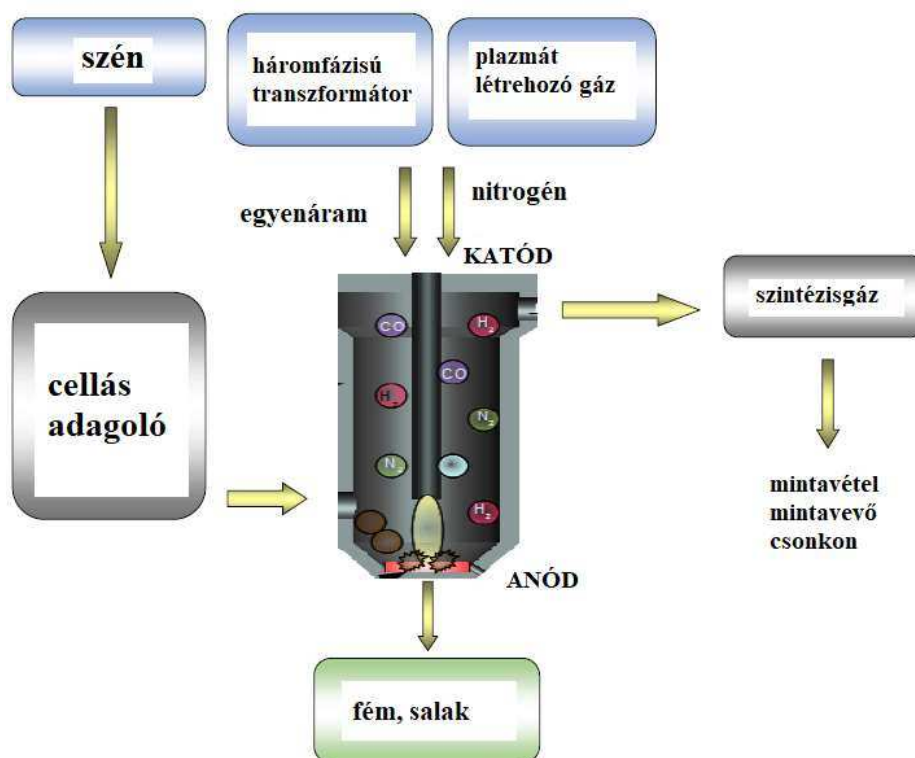
A szén elgázosításához szükséges hő az üreges grafittelektrod (grafit) és a kemence (anód) között létrehozott plazmaív biztosította, amely létrejötté úgy valósult meg, hogy nitrogéngáz erős elektromos mezőben plazma állapotba került. Az anód a reaktor alján helyezkedett el és rézréteg védte. A reaktor burkolatát a környező levegő hűtötte le.

A reaktorban a hőmérséklet a kísérletek során 1240-1588 °C között változott. A barnaszén minta beadagolása egy cellás adagoló csonkon keresztül történt, amelyből a reaktorba jutott. A reaktor átmérője 38 cm, magassága pedig 52 cm volt. A mintavétel üveg mintatartó edényekbe történt (26. ábra), amelynek térfogata 1 L, és 1 mol/dm³ H₂SO₄-at tartalmazott. Ezekből a mintatartókból került a termék-gáz gázkromatográfiás analízisre, melyet a Kassai Műszaki Egyetemen (TUKE, Košice) végeztek. A salakanyag a reaktor alján gyűlt össze, mely dermedését követően szintén analizálható volt, ez szintén a Kassai Műszaki Egyetemen történt.

Az elgázosító reaktor részegységeinek vázlatos rajzát a 21. ábrán, az elgázosító rendszer sematikus ábráját a 22. ábrán mutatom be; a reaktorról és a mérés közben készített fényképek pedig a 23-26. ábrákon láthatók.



21. ábra: A plazmás szén-elgázosító berendezés részegységei (Lázár és Silvestri, 2014)



22. ábra: Plazmás szénelgázosító berendezés sematikus rajza (Lázár et al., 2013)



23. ábra (balra): Plazmás szénelgázosító berendezés

24. ábra (jobbra): Plazmás szénelgázosító berendezés adagoló csomója

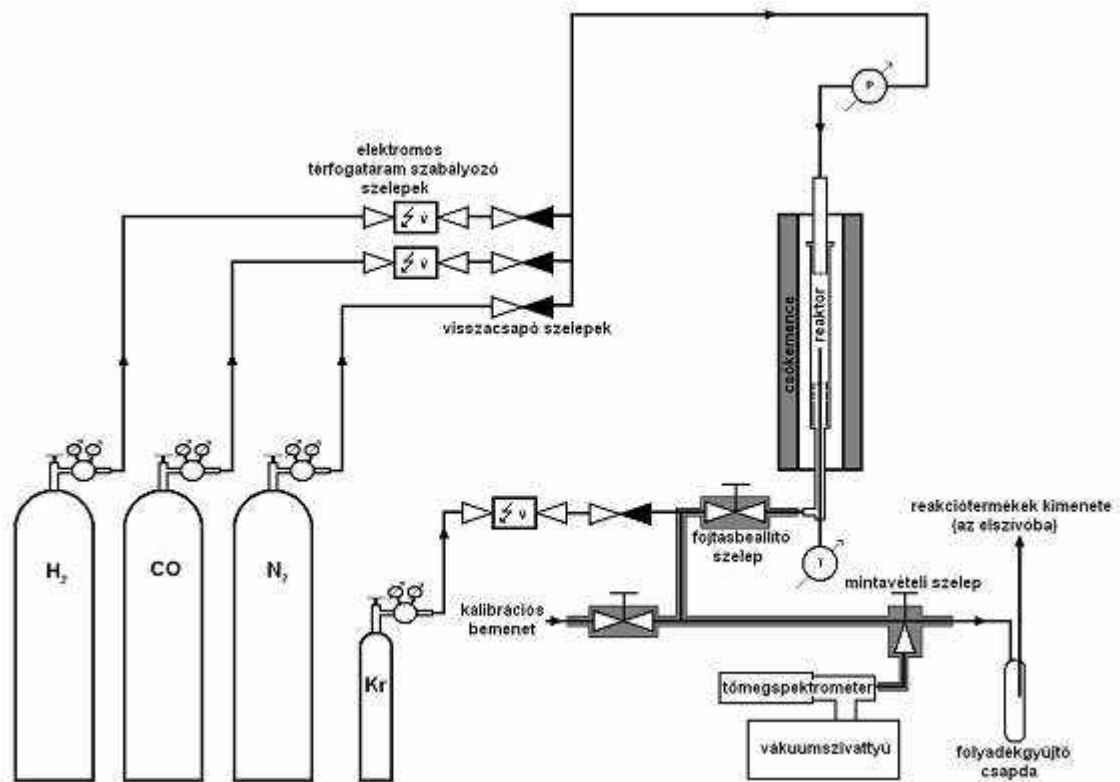


25. ábra (balra): Plazmás szénelgázosító berendezéshez tartozó reaktor
26. ábra (jobbra): mintavevő edény, benne a termék gáz-eleggyel

4.2.2. Fischer-Tropsch szintézisreaktorok

4.2.2.1. Átáramlásos csőreaktor

A vizsgálatok az MTA Kémiai Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézetében zajlottak. Az ezek során használt átáramlásos csőreaktor saválló acélból készült, amely ellenáll a nagy nyomásnak és a magas hőmérsékletnek is. A katalizátor ágy átmérője 14 mm volt. A kísérleti berendezés sematikus rajzát a 27. ábrán szemléltetem, a csőreaktorról készült fényképet pedig a 28. ábra mutatja be. A reaktorban az irodalmi hivatkozások adatainak (Razzaghi et al., 1984; Pijolat et al., 1985; Forzatti et al., 1991; Herman, 2000; Xiang et al., 2008; Tompos, 2011) megfelelően az alkalmazott nyomás 20 bar, a hőmérséklet 180 °C volt. A katalitikus vizsgálat többféle hidrogén-szénmonoxid arány beállításával történt, az áramlási sebességet is változtattuk. A termékanalízis ebben az esetben kvadрупól tömegspektrométerrel történt (Prisma QMS 200, Pfeiffer Vacuum Technology).



27. ábra: Fischer-Tropsch reakció vizsgálatához összeállított kísérleti berendezés rajza



28. ábra (jobbra): Csőreaktor és kemence

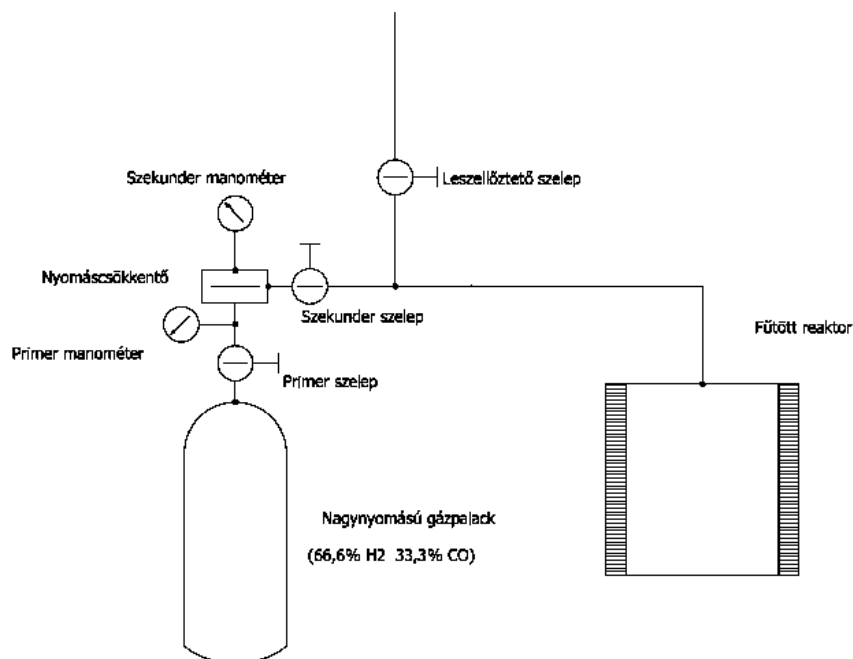
4.2.2.2. Nagylabor skálájú nyugvó ágyas berendezés

A vizsgálatokhoz a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézetében épült reaktort használtuk (29-30. ábra), mely saválló acélból készült és megfelelő köpenyfűtéssel volt ellátva. A reaktorba a szintézisgáz egy 2 literes palackból áramlott, melynek nyomása 150 bar volt, benne a hidrogén-szénmonoxid arány 2:1 volt. A hozzá

csatlakoztatott reduktor szekunder oldalán a nyomás 25 bar volt. A reakcióhoz beállított hőmérséklet 225 °C volt. A rendszerhez egy Pt100 típusú hőmérő és PID szabályozó csatlakozott. A tömítés anyaga teflon volt.



29. ábra: Fischer-Tropsch reaktor-összeállítás alkoholszintézis megvalósítására a Miskolci Egyetemen



30. ábra: Kísérleti katalitikus szintézises rendszer sematikus ábrája

4.2.2.3. Katalizátor típusa

Mindkét típusú reaktorban a reakcióhoz alkalmazott katalizátor a Süd Chemie AG T-4637 jelű alumíniumoxid hordozós kobalt ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) katalizátora volt, amelyet gyártó javaslatai szerint előkezeltünk.

4.2.3. A bakonyi barnaszénnel végzett adszorpciós mérések módszere

Az adszorpciós mérések során indirekt módszerrel történt az adszorbeált nehézfémionok mennyiségének meghatározása: analitikai módszerekkel határozzuk meg a mérést megelőzően és a mérést követően a nehézfémion-koncentrációkat, az adszorbeált mennyiséget pedig a különbség adta meg. A mérésekhez nehézfém-ionokat (Cd^{2+} , Pb^{2+}) különböző (20, 50, 80, 100, 200, 300, 400, 600, 800 és 1000 mg/L) koncentrációban tartalmazó oldatokat használtam, amelyeket törzsoldatból nyert hígítási sorral készítettem el. A mérések első szakaszában a S/L arány 1:10 volt, a későbbiekben végeztem kísérleteket 1:40 ill. 1:100 aránnyal is. Az oldatok térfogata minden esetben 100 mL volt, melyeket azonos pH értékre (5,0-5,2) állítottam be.

A vizsgálni kívánt bakonyi szénminta bemért mennyiségét a nehézfémion-oldatok megfelelő mennyiségével (100 mL) együtt a mérések előtt ~30 percre vákuum szárítószekrénybe helyeztem, hogy biztosítsam a szénszemcsék megfelelő nedvesítését, majd a lombikokat Wise Cube WIS-20 rázógépben (31. ábra) kontaktáltam 4 óra hosszáig. A rázatás szobahőmérsékleten (25 °C) zajlott, 150 1/min sebességgel.



31. ábra: Az adszorpciós mérésekhez használt Wise Cube típusú rázógép

A mérést követően fázisszétválasztás történt, a szuszpenziót leszűrtem 150 mm átmérőjű, 84 g/mm² fajlagos tömegű szűrőpapíron. A folyadék mintát kettőntöttem, az egyiket tartósítottam és hűtőszekrényben tároltam a kémiai analízisig, a másik részleten pedig pH meghatározás történt, melyet Mettler Toledo Seven Easy pH Meter pH mérő készülékkel mértem.

4.2.3.1. Izoterm pontok számítása, szoftveres elemzés

A szén adszorpció megkötőkapacitását (q_{eq} , mmol/g) egyensúlyi állapotban a következő összefüggéssel számítottam:

$$q_{eq} = \frac{(c_0 - c_{eq}) \cdot V}{m} \quad (16),$$

ahol c_0 az oldat kiindulási koncentrációja az adszorpció meghatározást megelőzően [mmol/L], c_{eq} egyensúlyi adszorbeátum-koncentráció az oldatban [mmol/L], V az oldat térfogata [L], m az adszorbens tömege [g].

Az izotermakonstansok meghatározására a Grapher 9 programot (Golden Software) használtam, amellyel a regressziós koefficiens értékeket is kiszámítottam. A korrelációs faktorokat és a korrelációs indexeket Microsoft Excel program segítségével kaptam meg.

4.2.3.2. Kémiai analízis

Az adszorpció mérések során a rázógépből történő kivétel után a fázisszétválasztást követően visszamaradó szűrletminták kémiai analízise (a Pb^{2+} és a Cd^{2+} koncentrációk meghatározása) a Miskolci Egyetem Kémiai Intézetében történt Philips PU 9100 X atomadszorpció spektrométerrel.

4.2.3.3. XRD, zeta-potenciál és FTIR analízis

A bakonyi barnaszén ásványi összetételének meghatározása röntgendiffrakciós (XRD) elemzéssel történt a Miskolci Egyetem Ásványtani-Földtani Intézetében Bruker D8 Discover XRD SAXS XRR X-ray diffraktométerrel.

A zeta-potenciál meghatározások a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézetében zajlottak, Zeta Plus/PALS Brookhaven típusú elektroforetikus elven működő zeta-potenciál mérőműszerrel.

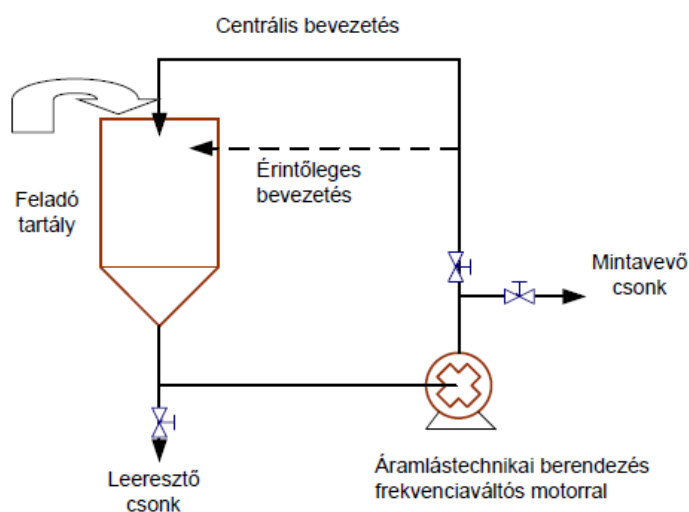
A FT-IR (Fourier-Transzformációs Infravörös Spektroszkópia) spektrumok meghatározásai a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézetében zajlottak, Jasco 4200 FT-IR típusú mérőműszerrel.

4.2.4. A szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek

4.2.4.1. A használt áramlástechnikai berendezés (ÁTB)

Az iszap hidrodinamikai kezelésére alkalmas kísérleti berendezés és sémáját a 32. ábra mutatja be. A technológiai berendezés egy $1,86 \text{ m}^3$ térfogatú nyitott tárolótartályból, centrifugális szivattyúból, kavitációs kamrából (zagyszivattyú) és a különböző

keresztmetszetű csővezetékekből állt. Az egységet villamos motor hajtotta. Érintőleges vagy centrális bevezetés volt lehetséges. A kísérletek alapja az volt, hogy a szennyvíziszapot recirkuláltattuk a berendezésen keresztül, amely kavitációs kamrájában zajlott a hidrodinamikai kezelés. A puffertérfogat – $1,5 \text{ m}^3$ – a többszöri átkeverést tette lehetővé. A mintavétel egy mintavevő csompon történ. A méréseket követően a berendezésben maradt anyag eltávolítása egy leeresztő csompon volt lehetséges.



32. ábra: Az áramlástechnikai berendezés együttesről készült fénykép és sémája

Az áramlástechnikai berendezés technikai adatait a 13. táblázatban tüntettem fel.

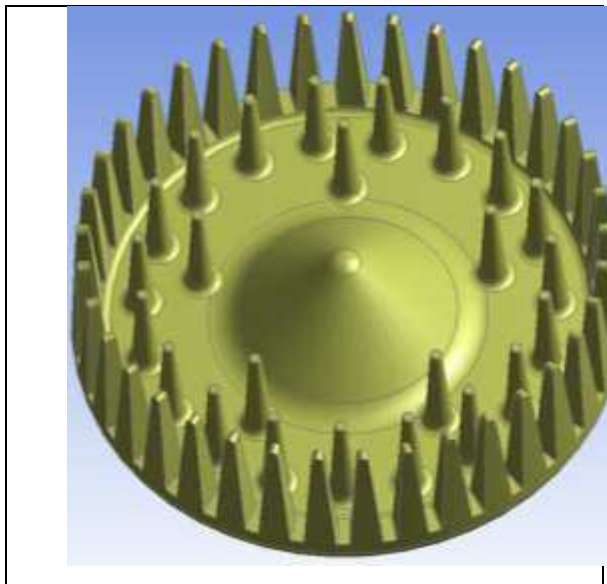
13. táblázat: Az áramlástechnikai berendezés technikai adatai

Technikai adatok	
Típus	K50 Keverő berendezés (egyedi termék) K50-5-151AH, gyártó: WEIR Hungary
Hajtás	Ékszíjhajtás 18,5 kW villamos motorral
Keverőtartály térfogat	$1,5 \text{ m}^3$
Berendezés térfogatáram (Q)	$6-30 \text{ m}^3/\text{h}$
Berendezés szállítómagasság (H)	5-20 m

A kavitációt előállító szivattyú három részből állt: egy forgó-, egy álló részből és egy szivattyúházból.

A forgó rész (járókerék) álló részen megfigyelhető (33. ábra), hogy két sorban helyezkednek el a tűskék, amelyeknek a kialakítása kúpos. Az álló rész külső részén 31 db,

míg a belső részen 14 db tűske van egyenlő eloszlásban. A forgórész legbelső részén csak 5 db tűske van, majd következik 19 db tűkesor, és a legszélén nem sima kúpos kialakítású tűske van, hanem éllel ellátott, 37 db tűske helyezkedik el, melyek 12 mm-rel magasabbak a többinél. Az álló- és a forgórész összeillesztésekor a két tűske közötti tér nagyon kicsi, ~2mm (Bokányi, 2022).



33. ábra: Az áramlástechnikai berendezés járókereke (Bokányi, 2022)

4.2.4.2. A pH, a redox-potenciál, a hőmérséklet és oldott oxigén tartalom meghatározása

A pH, a redox-potenciál, a hőmérséklet és oldott oxigén tartalom in-situ mérése Hach típusú műszerrel történt, amely kiegészült a redox-potenciál meghatározására alkalmas (Hach MTC 101 típusú) szondával (34. ábra).



34. ábra: Hach típusú pH, redox-potenciál, hőmérséklet, oldott O_2 mérésére alkalmas eszköz

4.2.4.3. Kémiai oxigénigény (KOI) és biológiai oxigénigény (BOI) meghatározása

A kémiai oxigénigény és biológiai vagy biokémiai oxigénigény meghatározásához a DRV ZRt. meglévő laboratóriumi berendezéseit/műszereit, dokumentációs rendszerét használtuk. Ehhez külön mintákat volt szükséges venni, melyeket a meghatározást megelőzően megfelelően volt szükséges tárolni (a BOI_5 mérések előtt a nem azonnal felhasznált mintákat fagyasztani kellett).

A KOI méréseket elvégeztük a minták folyadék fázisából is, az így kapott értékekre $KOI_{szűrt}$ jelölést használtam a későbbiekben. Ahol a teljes, szűretlen mintákon is határoztunk meg KOI-t, ott a kapott értékekre $KOI_{szűretlen}$ névvel hivatkoztam.

A meghatározás szabványos körülmények között zajlott, melyeknek alapjait lentebb ismertetem.

A KOI meghatározásának alapja, hogy a szennyvíz szervesanyag-tartalmát feleslegben alkalmazott erélyes oxidálószerrel (kálium-permanganát vagy kálium-dikromát), savas közegben, forralás közben elroncsoljuk, majd a maradék oxidálószerrel valamely reagenssel visszamérjük. Kálium-permanganátos meghatározáskor ez a reagens oxálsav. A kálium-dikromát erélyesebb oxidálószer, így annak alkalmazása általánosabb. A reakcióhoz szükséges ezüst-nitrát katalizátor, a visszaméréshez használt reagens pedig vas (II)-ammónium-szulfát, ferroin indikátor jelenlétében. Amennyiben a minta jelentős mennyiségben tartalmaz kloridiont, zavaró hatás léphet fel, melynek kiküszöbölésére higany (II)-szulfátot szükséges adagolni a mintához a meghatározás során (1000 mg/L Cl^- -tartalom felett). Az erre vonatkozó érvényes magyar szabvány az MSZ ISO 6060, amely teljesen megegyezik az ISO 6060:1989-es nemzetközi szabvánnyal.

A BOI meghatározása során a szennyvízben lévő szerves anyag biológiai oxidációjához szükséges oxigént mérjük. Az egyik legáltalánosabban használt módszer a respirometriás módszer, mely során standardizált baktériumflóra és a pH fenntartásához szükséges kálium-foszfát pufferoldat alkalmazása mellett a baktériumok biodegradációs tevékenységük során oxigént fogyasztanak, a keletkező szén-dioxidot valamilyen abszorbens segítségével elnyelik (pl. nátrium-hidroxid), az oxigénkoncentráció változása által okozott nyomásesést pedig manométerrel mérik, amiből kiszámítható az elfogyasztott oxigén mennyisége, majd a biológiai oxigénigény. Az általánosan használt inkubációs periódus 5 nap (BOI_5), a hőmérséklet pedig 20 °C, a mérés sötétben zajlik a fotoszintézis elkerülése végett. A mérés legtöbbször standardizált üvegedényekben történik. A BOI meghatározást az MSZ 260/19-74 számú magyar szabvány, illetve az ISO 5815-1:2019 számú nemzetközi szabvány ismerteti.

4.2.4.4. Összes szerves széntartalom (TOC) meghatározása

A meghatározáshoz a mintákat a tartósítás érdekében fagyasztva szállítottuk a DRV Zrt. szennyvíztisztító telepéről a Miskolci Egyetemre, ahol csak 1-2 nappal a vizsgálatok előtt olvasztottuk ki őket.

Az összes szerves széntartalom (TOC) mérése Miskolcon, a Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézet Szennyvíztisztítási Laboratóriumában került sor. A meghatározásra használt berendezést a 35. ábra szemlélteti.



35. ábra: Shimadzu TOC-L és SSM-5000A mérőberendezés összes szerves széntartalom meghatározására

A TOC mérése közvetett módon történt: a mérőműszerrel előbb az összes széntartalom (TC), majd az összes szervesetlen széntartalom (IC) meghatározása végezhető el. A két érték különbségéből számítható az összes szerves széntartalom (TOC).

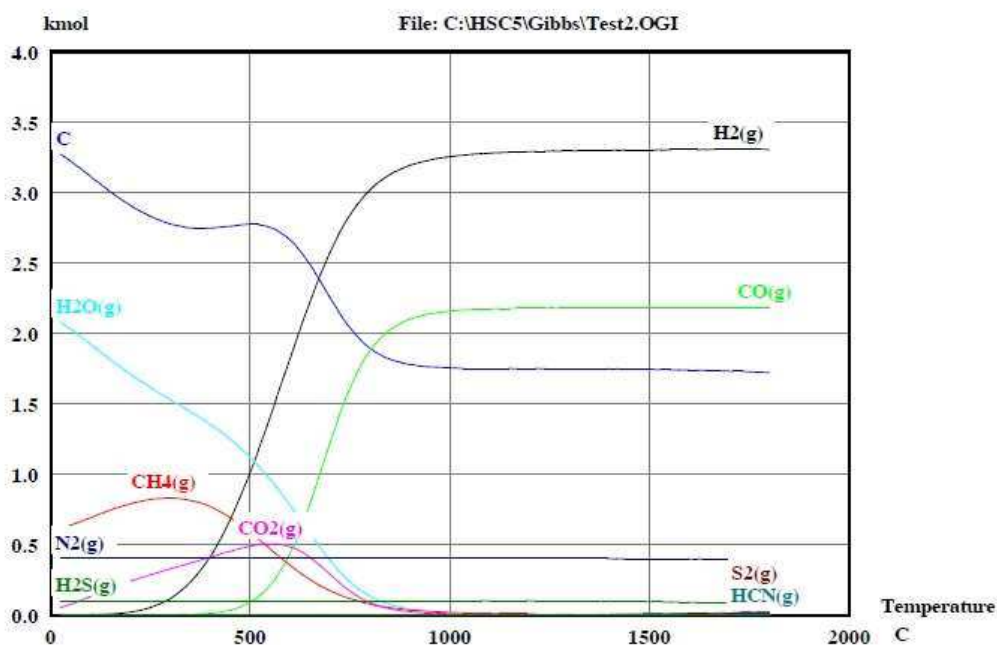
A szennyvíziszapminták TOC elemzése kétféleképpen zajlott. A mérések első szakaszában sor került a szuszpenziók fázisszeparációjára, ekkor a folyadék és a szárított szilárd minták elemzése külön zajlott. A kísérletek második szakaszában a TOC meghatározás közvetlenül a szuszpenziókból zajlott. A folyadék mintákat hígítani volt szükséges, a mérést a TOC-L egységgel végeztem el. A szuszpenzió formájú és a szilárd minták elemzése a SSM-5000A berendezéssel történt. A szilárd minták esetén a minták előzetes aprítására is szükség volt, mely porcelán mozsárban történt.

5. Plazma-elgázosítási kísérletek és eredményei

5.1. Borsodi barnaszén plazmás elgázosításának vizsgálata

A plazmás szénelgázosításos vizsgálatok során vizsgáltuk, milyen körülmények között, milyen hatásokkal gázosítható el a borsodi barnaszén, illetve azt, hogy hogyan változik a szintézisgáz összetétele az elgázosítás paramétereinek változtatásával. Megvizsgáltuk, hogy különböző térfogatáramú oxigén adagolása mellett, ill. anélkül miként változik a termékként képződött gázelegy összetétele.

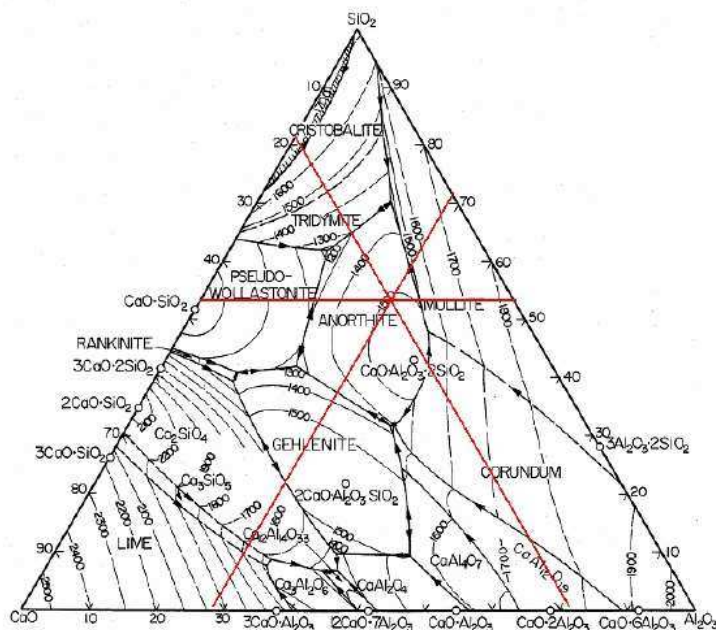
A derivatográfias és a kalorimetriás analízis (4.1.1 fejezet) eredményei, mint bemenő paraméterek alapján sor került az oxigénhiányos környezetben végzett elgázosítás számítógépes szimulációjára, amelyhez HSC programot (Roine, 2002) használtunk. A szimuláció eredménye a 36. ábrán látható, mely alapján egyértelmű, hogy ha az elgázosítás 1000 °C feletti hőmérsékleten zajlik, a gáztermékelegyből a szénmonoxid és a hidrogén lesz abszolút túlsúlyban. Mivel a rendszer oxigénhiányos, a több 10 kg elgázosítandó szén karbontartalmára csupán annak nedvességtartalma és a reaktor térfogatának megfelelő levegő oxigéntartalma jut, így számottevő mennyiségű elreagálatlan szén marad a rendszerben, még igen magas hőmérsékleten is.



36. ábra: A szintézisgáz összetétele a hőmérséklet függvényében (számítógépes szimuláció)

A szakirodalmi adatok alapján feltételezhető volt, hogy ilyen magas hőmérsékleten a szén elgázosítása során a K_2O és a Na_2O gáz fázisba jutnak, a vas-oxidok elemi fémmé redukálódnak, és mint vasolvadék jelennek meg. A salak olvadáspontjának az 1500 °C-os

hőmérsékletet tekinthetjük (Imriš et al., 2000, Imriš et al., 2003) a hamu összetétele és az alábbi (37. ábra), $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ háromkomponensű rendszerre vonatkozó diagram alapján (Levin et al., 1969).



37. ábra: A $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ háromkomponensű rendszer; olvadáspont $1500\text{ }^\circ\text{C}$, (Levin et al., 1969)

A számítógépes szimulációk és a salak olvadáspontjának meghatározása alapján az elgázosítás hőmérsékletének optimális értékét $1550\text{-}1600\text{ }^\circ\text{C}$ -ban állapítottuk meg.

Végeztünk kísérleteket oxigén adagolása nélkül, nitrogén atmoszférában. Az ekkor lejátszódó folyamat értelmezhető pirolízisként és elgázosításként is. Mivel azonban a rendszer nem volt teljesen oxigénhiányos (levegőtől nem volt elzárva, kiinduláskor a reaktort levegő töltötte ki), reaktánsként a több tíz kg szén nedvességtartalma is szerepet kapott, a körülmények $\sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$ és légköri nyomás voltak, a továbbiakban az elgázosítás megnevezést fogom erre a folyamatra is használni. A nitrogén össz-térfogatárama $17,51\text{ L/perc}$ volt, amelyből a plazmát létrehozó nitrogén térfogatárama $13,13\text{ L/perc}$ volt, e mellett az adagoló csonkon keresztül $2,19\text{ L/perc}$ nitrogén jutott be, az elektródák mellett pedig szintén $2,19\text{ L/perc}$ térfogatáramú nitrogén került a rendszerbe. Utóbbira azért volt szükség, hogy megakadályozza a képződő szintézisgáz kijutását. Az oxigénhiányos környezetben történő elgázosítás során három mintavétel történt, ezeket 1-3. mintaként jelöltem a fejezetben. Az oxigénhiányos közegben végzett szénelgázosítási kísérletek során képződött gáz-termékelegyek összetételét a 14. táblázatban mutatom be.

14. táblázat: A termékelegy térfogat %-os összetétele oxigénhiányos környezetben történő elgázosítás esetén

Komponens	1. minta	2. minta	3. minta
	%	%	%
CH ₄	6,44	6,34	6,7
H ₂	35,1	35,1	35,5
O ₂	1,52	1,62	0,92
N ₂	21,1	23,2	24,7
CO ₂	9,29	10	10,4
CO	25,6	22,6	20,7
C ₂ H ₄	0,17	0,16	0,16
C ₂ H ₆	0,37	0,35	0,38
C ₂ H ₂	0,001	0,0006	0,0002
C ₃	0,22	0,22	0,21
C ₄	0,098	0,11	0,099
C ₅₋₈	0,11	0,15	0,14
Fűtőérték (MJ/ normál m ³)	10,16	9,82	9,73

A képződött hidrogén és szénmonoxid mennyiségét figyelembe véve megfigyelhető, hogy a termékelegyben 57,7-60,7 %-ban volt jelen a CO és H₂ elegye.

A termékgáz széntartalmú összetevői a 14. táblázat szerint a CH₄, a CO₂, a CO, az C₂H₄, az C₂H₆, az C₂H₂, valamint a magasabb szénatomszámú (C₃, C₄, C₅₋₈) szénhidrogének. Ennek a gázelegynek a térfogat (azaz mol) %-os összetételéből megállapítható, azt is figyelembe véve, hogy melyik összetevő mennyi szénatomot tartalmaz, hogy az elreagált szén 53,8-57,9%-a szén-monoxiddá alakult át. A gázelegy összetételét vizsgálva feltűnő, hogy minden mérési pontnál 10% körül a szén-dioxid részesedése, ami eltér a szimulációs adatokhoz képest, tehát a szén egy része „tökéletesen” reagált a F-T reakcióban való alkalmazáshoz kedvezőbb CO képződés helyett.

Ezen gázelegy fűtőértéke a kassai U.S. Steel akkreditált laboratóriumában, kalorimetriás méréssel történt meghatározásra, 9,73-10,16 MJ/normál m³-nek adódott.

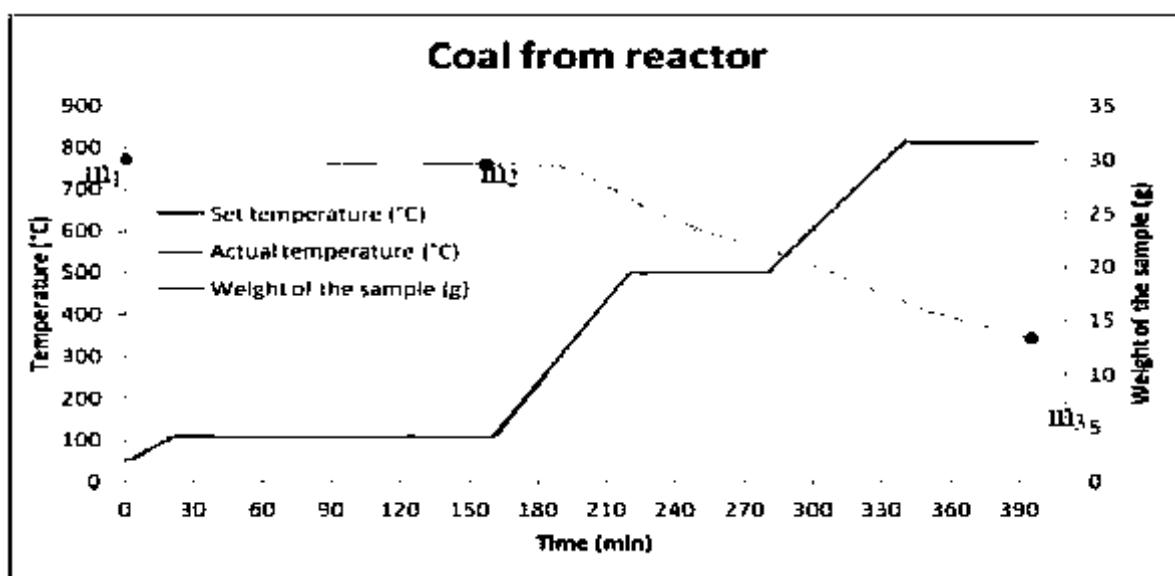
A kísérletek során az volt tapasztalható, hogy oxigénhiányos környezetben a reaktorban sok elreagálatlan anyag gyűlt össze. Ez megerősítette a számítógépes szimuláció eredményeit, amely azt vetítette előre, hogy hozzáadott oxigén nélkül marad el nem elreagált szén a reaktorban.

A további kísérleti paramétereket a 15. táblázatban foglaltuk össze, melyben látható, hogy a szintézisgáz termelés 0,214 normál m³-nek adódott egy kg szénre vonatkoztatva.

15. táblázat: Egyéb kísérleti adatok oxigénhiányos környezetben történő elgázosítás esetén

Átlagos hőmérséklet	°C	1240
Kontakt idő	perc	123
Összes elgázosított szén a reaktorban	kg	43,585
Elgázosítás sebessége	kg/perc	0,354
Nitrogén térfogatárama	normál m ³ /perc	0,017
Teljes energiafelhasználás	kWh	82,200
Fajlagos energiafelhasználás	kWh/kg	1,885
Szintézisgáz termelés (nitrogénmérlegből)	normál m ³ /kg	0,214

A reaktor alján összegyűlt, nem elreagált szén és salak analízisét is elvégeztük, amelynek eredményei a 38. ábrán és a 16. táblázatban láthatóak.



38. ábra: Borsodi barnaszén elgázosítását követően visszamaradt anyag hevítéses vizsgálata során kapott eredmények

16. táblázat: A reaktorban maradt anyag vizsgálatának eredményei

	W (%)	Égh. (%)	A (%)
Összetétel	1,67	54,00	44,33
Fűtőérték		MJ/kg	24,554
Sűrűség		kg/dm ³	0,637

A salakkal együtt rézdarabok is lerakódtak a reaktor aljára, amely vélhetően az anódot védő réz redukálódásának, azaz voltaképpen a fogyásának tudható be. A rézdarabok analízise külön is megtörtént. A reaktor alján összegyűlt salak és a rézdarabok kémiai összetétel meghatározásának eredményeit a 17. táblázat szemlélteti.

17. táblázat: A salak és a réz részecskék kémiai összetétele

Minta	Kémiai összetétel %					
	Fe/FeO	Cu	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
Salak	3,34/4,30	7,58	28,32	15,13	35,86	1,14
Réz részecskék	1,11	83,08				

Megállapítható volt, hogy az elgázosítás oxigénhiányos környezetben nem tökéletes. Ezért végeztünk kísérleteket levegő adagolása mellett is.

Ezen méréseket megelőzően meghatároztuk számítógépes szimulációval a szintézisgáz várható összetételét és fűtőértékét. Különböző levegő összetételeket (normál levegő ill. oxigénnel dúsított levegő) megadva így a program segítségével elvégeztük ezeket a számításokat is, amelynek eredményeit a 18. táblázatban mutatom be.

18. táblázat: Borsodi barnaszén plazmás elgázosításából képződött szintézisgáz elméleti (szimulációs) összetétele különböző oxigéntartalmú levegő betáplálása esetén

Paraméter	Egység	Mennyiség			
Levegő					
Levegő térfogat	normál m ³ / kg szén	0,657	0,460	0,276	0,173
Oxigéntartalom	V/V %	21	30	50	80
Szintézisgáz					
CH ₄	V/V %	4,58	5,18	5,89	6,38
H ₂	V/V %	24,86	28,09	31,95	34,63
O ₂	V/V %	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂	V/V %	30,93	21,98	11,24	3,80
CO ₂	V/V %	6,98	7,89	8,97	9,73
CO	V/V %	32,27	36,45	41,46	44,94
C ₂ H ₄	V/V %	0,12	0,13	0,15	0,16
C ₂ H ₆	V/V %	0,26	0,29	0,33	0,36
C ₂ H ₂	V/V %	0,00	0,00	0,00	0,00
Összesen		100,00	100,00	100,00	100,00
Égéshő (HHV)	MJ / normál m ³	8,625	9,742	11,083	12,012
Térfogat	normál m ³ / kg szén	1,719	1,522	1,338	1,234

A 18. táblázatban megfigyelhető, hogy a számítási eredmények szerint az oxigéntartalom emelésével a képződő gázelegy fajlagos térfogata csökkent. Ezzel szemben a termékgázban nagyobb arányban fordul elő szén-monoxid és hidrogén, kisebb mennyiségben nitrogén; ennek megfelelően pedig fűtőértéke is nőtt. Így elmondható, hogy a megfelelő összetételű (minél nagyobb százalékban szén-monoxidot és hidrogéngázt tartalmazó) termékgáz képződéshez levegő vagy oxigénnel dúsított levegő betáplálására van szükség.

Az oxigéndús környezetben elvégzett elgázosítási kísérletek során a két beállított levegő-térfogatáram 7 L/perc, ill. 14 L/perc volt. A termékgázok eltávozásának megakadályozása

érdekében ezúttal is szükség volt 2,19-2,19 L/perc nitrogén adagolására az adagoló csonkon keresztül és az elektródák mellett. Mindkét beállított térfogatáram mellett egy-egy mintavételezés történt: (7 L/perc: 4. minta, 14 L/perc: 5. minta).

Az oxigén adagolása mellett végzett kísérletek során kapott gázösszetételt a 19. táblázatban ismertetem.

19. táblázat: A termékelegy összetétele levegővel történő elgázosítás esetén

Komponens	4. minta	5. minta
	%	%
CH ₄	5,81	0,48
H ₂	40,1	44,8
O ₂	0,14	0,24
N ₂	3,34	9,23
CO ₂	7,27	0,68
CO	41,1	44,4
C ₂ H ₄	1,15	0,043
C ₂ H ₆	0,15	0,0036
C ₂ H ₂	0,53	0,036
C ₃	0,14	0,0027
C ₄	0,071	0,0032
C ₅₋₈	0,18	0,05
Fűtőérték (MJ/ normál m ³)	13,19	10,75

A vizsgálatok során megállapítható volt, hogy az oxigén mennyisége elegendő volt ahhoz, hogy gyakorlatilag az összes szén elreagáljon. A reaktorban nem maradt szén, az elreagálatlan anyag felhalmozódása ezúttal nem volt megfigyelhető. A gázelegy összetételét vizsgálva a levegő hozzáadása csökkenti a termék gázelegyben a szén-dioxid részesedését a szén-monoxidéhoz képest, a 14 L/perc térfogatáramú levegő betáplálásával végzett kísérletek során már szinte csak a F-T reakcióban való alkalmazáshoz kedvezőbb CO képződött a szén oxidációja során.

Látható, hogy a termékelegyben ezen esetekben jóval nagyobb mennyiségben fordul elő hidrogén és szénmonoxid: ezek együttes részesedése 81,2 % a 7 L/perces levegő térfogatáram esetén, 14 L/perc térfogatáramnál pedig 89,2 %. Utóbbi adat kimondottan jónak nevezhető, megközelíti a szakirodalmi adatokat (~90 %-os szénkonverzió, Plotczyk et al., 1995). Az is megfigyelhető, hogy a szén jóval kisebb mennyisége alakult át szén-dioxiddá, míg valamelyest nőtt az egynél nagyobb szénatomszámú termékek részesedése a termék gázelegyben. A termék-gáz széntartalmú összetevői a 19. táblázat szerint a CH₄, a CO₂, a CO, az C₂H₄, az C₂H₆, az C₂H₂, valamint a magasabb szénatomszámú (C₃, C₄, C₅₋₈) szénhidrogének. Ennek a gázelegynek a térfogat (azaz mol) %-os összetételéből

megállapítható, azt is figyelembe véve, hogy melyik összetevő mennyi szénatomot tartalmaz, hogy az elreagált szén 70,4-97,2%-a szén-monoxiddá alakult át. Ezen gázelegy fűtőértéke pedig 10,75-13,19 MJ/normál m³-nek adódott.

A 18-19. táblázatokból látható, hogy az elméleti, számított termék-gáz összetétel és a valós termék-gáz összetétele eltér, különösképpen a molekuláris nitrogén esetén. Ennek oka az lehetett, hogy a számítógépes szimuláció bemenő adataiként egyszerűsített szénösszetétel szolgált.

A további kísérleti paramétereket a 20. táblázatban foglaltam össze.

20. táblázat: Egyéb kísérleti adatok levegő adagolása mellett történő elgázosítás esetén

A 4-5. kísérleti pontokra vonatkozó általános adatok		
Átlagos hőmérséklet	°C	1588
Teljes kontakt idő	perc	19
Összes elgázosított szén a reaktorban	kg	9,040
Elgázosítás átlagos sebessége	kg/perc	0,486
A 4. kísérleti pontra vonatkozó részletes adatok		
Levegő térfogatárama	normál m ³ /perc	0,007
Kontakt idő	perc	10
Teljes energiafelhasználás	kWh	7,500
Fajlagos energiafelhasználás	kWh/kg	0,634
Szintézisgáz termelés (nitrogénmérlegből)	normál m ³ /kg	0,624
Az 5. kísérleti pontra vonatkozó részletes adatok		
Levegő térfogatárama	normál m ³ /perc	0,014
Kontakt idő	perc	9
Teljes energiafelhasználás	kWh	7,000
Fajlagos energiafelhasználás	kWh/kg	0,612
Szintézisgáz termelés (nitrogénmérlegből)	normál m ³ /kg	0,352

A 20. táblázatban megfigyelhető, hogy a szintézisgáz termelés 0,352 normál m³-nek adódott egy kg szénre vonatkoztatva, mely alapján megállapítható, hogy ez az érték az oxigén nélküli elgázosításnál számolthoz képest több, mint másfélszeres. Ez a tény egyértelműen bizonyítja, hogy a fajlagos szintézisgáz-termelést jelentős mértékben lehet javítani levegő adagolásával.

A kísérleti eredmények alapján bebizonyosodott, hogy a borsodi barnaszén alkalmas az elgázosításra a 30 kVA teljesítményű plazma reaktorban. Levegő hozzáadása mellett kedvezőbb termék-gáz-összetételt kaptunk, hiszen míg oxigénhiányos környezetben történő elgázosítás esetén a termék-gázban mindössze 57,7-60,7 %-ban volt jelen a CO és H₂ elegye, ez az érték 7 L/min levegő adagolásával 81,1%-ra emelkedett, 14 L/min adagolásakor pedig elérte a 89,2% értéket is. Hasonlóképp az elreagált szén 53,8-57,9%-a alakult szén-monoxiddá oxigénhiányos elgázosításnál, míg levegő adagolása mellett ez az érték 70,4 (7 L/min levegő)

ill. 97,2% (14 L/min levegő) volt. A termék-gáz-elegy fűtőértéke is kedvezőbb levegő adagolásával (10,75-13,19 MJ/normál m³) mint oxigénhiányos környezetben (9,73-10,16 MJ/normál m³). Továbbá az is figyelemre méltó, hogy az oxigénhiányos környezetben végzett elgázosítási kísérletek során jelentős mennyiségű elreagálatlan anyag maradt a reaktorban, míg levegővel végzett elgázosítás esetén nem maradt szén vagy salak a reaktorban.

A 30 kVA teljesítményű plazmás elgázosító reaktorban végzett elgázosítási kísérletek adataiból elvégeztük a tömeg- és hőmérlegre vonatkozó számításokat is. A kalkuláció során 1 kg barnaszénből indultunk ki, melyhez az elgázosítás során 21 térfogat % oxigént tartalmazó, 0,657 normál m³ mennyiségű levegőt adagoltunk. A számítási eredményeket a 21. táblázatban mutatom be.

21. táblázat: A borsodi barnaszén plazmás elgázosítása során kapott adagokból számított hő- és tömegmérleg levegő atmoszféra esetén

Be	Egység	Mennyiség	Hőmennyiség		Égőshő	
			kJ	kWh	MJ	kWh
Barnaszén	kg	1	-		18,317	5,088
Teljesítmény	kWh/kg szén	0,634	2282	0,634		
Kémiai reakció*	kJ/kg szén	1362	1362	0,378		
Összesen			3644	1,012		
Ki						
Szintézisgáz	normál m ³ /kg szén	1,719	1878	0,522	14,826	4,119
Salak	kg/kg szén	0,106	188	0,052		
Nyersvas	kg/kg szén	0,010	13	0,004		
Reaktor hővesztesége			1565	0,434		
Összesen			3644	1,012		
CGE**	%					80,95

*A feleslegben lévő szén szén-monoxiddá történő oxidáció kémiai reakciója:



$$\text{**CGE (cold gas efficiency)} = \frac{\text{HHV}_{\text{szintézisgáz}}}{\text{HHV}_{\text{barnaszén}}} \quad (18)$$

A számított értékekből megállapítható, hogy a szintézisgáz és a szén égőshőjéből számított fűtőérték-arány (cold gas efficiency) 80,95%. Ez nemzetközi összehasonlításban jónak mondható (Pérez-Bayer et al., 2016: 68-84%, Furusawa et al., 2019: 80-85%, Ibrahim és Samy, 2020: 80-84%).

A hagyományos széntüzelésű erőművek energetikai hatásfoka átlagosan 33% (Hitchin, 2018), míg egy integrált szén-elgázosításos kombinált erőműé potenciálisan az 50%-ot is

elérheti (UK Center for Applied Energy Research, 2022). A kísérleti reaktor hőcsere nélküli hővesztesége 1600 °C-on igen magas volt, 69%, azaz a hatásfoka így 31%-nak adódott.

5.2. Laboratóriumi katalitikus alkoholszintézis Fischer-Tropsch reakcióval

A kutatómunka további részében azt vizsgáltam, hogy az elgázosítás során nyert szintézisgáz elegy milyen hatásfokkal alakítható át laboratóriumi körülmények között, megfelelő katalizátor alkalmazása mellett, Fischer-Tropsch szintézissel alkoholokká. Ezen hatásfok ismeretében becsülhető a borsodi barnaszénből előállítható alkohol-elegy minősége és mennyisége. A Fischer-Tropsch alkoholszintézis vizsgálata laboratóriumi körülmények között áramlásos csőreaktorban, valamint nyugvóágyas, szakaszos üzemű reaktorban történt.

Az áramlásos csőreaktorban elvégzett kísérletek különféle térfogatáramok mellett történtek: 30 mL/min, 45 mL/min ill. 60 mL/min értékeket állítottunk be. A kísérleti berendezés kialakítása során a szintézisgáz összetételét volt a legegyszerűbb változtatni, így különböző, a sztöchiometriai aránytól (2. egyenlet) és a szakirodalmi hivatkozások által javasolttól (O'Brien et al., 1997; Tian et al., 2010; Ostadi et al., 2019) eltérő összetételű modell szintézisgázt is használtunk a vizsgálatok során: a hidrogén és a szén-monoxid aránya 3:1, 2:1 és 1:1 volt. Mindegyik térfogatáram mellett mindegyik gázösszetétellel végeztünk el kísérleteket, így összesen 9 db mérés történt. A kísérleti eredményeket a 22-23. táblázatokban foglaltam össze, ahol előbb a termékelegyekben előforduló anyagok gázáramát tüntettem fel, valamint azt, hány %-ban történt anyagátalakulás, azaz milyen volt az átalakulási fok. Ezt követően az adatokat mol %-ban átszámolva adtam meg.

22. táblázat: A Fischer-Tropsch szintézis reagenseinek és termékeinek áramlási sebessége

Kísérleti pont	Betáplálás mL/min			Termékelegy mL/min													Konverziós ráta %
	H ₂	CO	Össz	H ₂	CH ₄	etilén	etán	CO	metanol	propilén	propán	CO ₂	etanol	butilén	bután	Össz.	
1	22,5	7,5	30	2,4	4,0	0,1	0,1	0,2	0,5	0,3	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	8,1	93
2	20	10	30	18,5	4,7	0,1	0,1	0,5	1,2	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	25,6	77
3	15	15	30	9,6	2,4	0,1	0,1	0,3	0,8	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	13,6	32
4	33,75	11,25	45	21,0	3,4	0,1	0,1	0,7	1,0	0,2	0,5	0,0	0,0	0,1	0,0	27,0	71
5	30	15	45	10,3	5,2	0,1	0,1	0,6	0,9	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	17,9	59
6	22,5	22,5	45	0,7	2,3	0,1	0,1	0,3	0,4	0,3	0,3	2,0	0,1	0,0	0,0	6,7	33
7	45	15	60	32,5	0,7	0,1	0,1	7,9	2,2	0,3	0,4	0,8	0,0	0,1	0,1	45,2	99
8	40	20	60	31,1	5,2	0,1	0,1	0,7	1,6	0,3	0,3	0,0	0,0	0,1	0,0	39,4	51
9	30	30	60	17,4	0,6	0,1	0,1	13,5	1,9	0,3	0,4	0,9	0,0	0,1	0,1	35,4	67

23. táblázat: A Fischer-Tropsch szintézis reagens és termékelegeinek mol %-os összetétele

Kísérleti pont	Betáplálás mol %		Termékelegy mol %											
	H ₂	CO	H ₂	CH ₄	etilén	etán	CO	metanol	propilén	propán	CO ₂	etanol	butilén	bután
1	75	25	30,0	50,0	1,3	1,3	2,5	6,3	3,8	3,8	1,3	0,0	0,0	0,0
2	67	33	72,8	18,5	0,4	0,4	2,0	4,7	0,8	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
3	50	50	70,6	17,6	0,7	0,7	2,2	5,9	1,5	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0
4	75	25	77,5	12,5	0,4	0,4	2,6	3,7	0,7	1,8	0,0	0,0	0,4	0,0
5	67	33	57,9	29,2	0,6	0,6	3,4	5,1	1,7	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0
6	50	50	10,6	34,8	1,5	1,5	4,5	6,1	4,5	4,5	30,3	1,5	0,0	0,0
7	75	25	71,9	1,5	0,2	0,2	17,5	4,9	0,7	0,9	1,8	0,0	0,2	0,2
8	67	33	78,7	13,2	0,3	0,3	1,8	4,1	0,8	0,8	0,0	0,0	0,3	0,0
9	50	50	49,2	1,7	0,3	0,3	38,1	5,4	0,8	1,1	2,5	0,0	0,3	0,3

Az átalakulási fok kiszámítása a reakcióban lejátszódó szénképződés mértékéről ad felvilágosítást. Minél jelentősebb a szénképződés annál nagyobb az eltérés a betáplált és elvett „széntartalomban”. A betáplálás szénmennyisége a betáplált CO mol számával (térfogatáramával) egyezik meg. A termékelegy szénmennyiségét az alábbi képlet segítségével számolhatjuk ki:

$$n_C^{termék} = n_{CH_4} + 2 \cdot n_{etilén} + 2 \cdot n_{etán} + n_{CO} + n_{metanol} + 3 \cdot n_{propilén} + 3 \cdot n_{propán} + n_{CO_2} + 2 \cdot n_{etanol} + 4 \cdot n_{butilén} + 4 \cdot n_{bután} \quad (19)$$

ahol, $n_C^{termék}$ a termékelegy széntartalma, n_i az i-edik termék mol száma (térfogatárama). A termékelegy széntartalmát a betáplálás széntartalmához kell viszonyítani ahhoz, hogy megállapíthassuk az átalakulási fokot.

$$Átalakulási\ fok = \frac{n_C^{termék}}{n_{CO}^{betáp}} \quad (20).$$

Szembetűnő, hogy szinte mindegyik kísérleti pontban jelentős mértékű a térfogatáram csökkenése (a betáplálás és a reakciótermékek között). A betáplálás összesített térfogatárama a 22. táblázat 4. oszlopában látható, míg termékelegy térfogatáramát az utolsó előtti oszlop tartalmazza. A térfogatáram csökkenése sok esetben együtt jár a kiindulási komponensek jelentős konverziójával, miközben a termékoldalon nem láthatunk keletkező vegyületeket. Más szóval, az anyagátalakulás nem teljes. Különösen szembetűnő a 3. és a 6. kísérleti pontban kapott rendkívül rossz átalakulási fok. Ez csak úgy lehetséges, hogy az átáramlásos reaktorban anyag-felhalmozódás történik. A legvalószínűbb folyamat a karbonképződés, illetve a telítetlen szénhidrogének polimerizációja. Ezek a nem illékony végtermékek a katalizátor felületén halmozódnak fel. Ezt a folyamatot a gyakorlatban úgy érzékeltük, hogy a csőreaktor gyakorta eldugult, azaz teljesen megszűnt az átáramlás rajta. A felhalmozódó szénhidrogének és karbonos lerakódások mintegy összeragasztották a katalizátor ágy szemcséit és fokozatosan elzárták a termékelegy útját. Szembetűnő, hogy minél kisebb a $H_2:CO$ arány, annál rosszabb az átalakulási fok, tehát a karbonlerakódások és hosszú szénláncú polimerek keletkezése fokozódik, ha túl sok CO-t adunk az elegyhez.

Meg lehet állapítani, hogy két egymással szorosan összefüggő jelenséget tapasztaltunk: az egyik a karbonlerakódások és hosszú szénláncú polimerek kialakulása, a másik pedig diffúziós gátlás, ami megakadályozza, hogy a lerakódások eltávozzanak a katalizátor felületéről. A szakirodalmi fejezetben tárgyaltam, hogy a szénlerakódások hasznosak a Fischer-Tropsch szintézisben, hiszen azokat az aktív helyeket blokkolják, amelyek a metán keletkezéséhez vezetnek és így elősegítik a hosszabb szénláncú szénhidrogének, illetve

alkoholok keletkezését. Ezt a gondolatot azzal lehet kiegészíteni, hogy mindenképpen biztosítani kell, hogy a különböző lerakódások ne okozzanak áramlási problémákat. Az áramlás fokozatos megszűnése lehetetlenné teszi az indukciós periódus teljes kifejlődését, azaz nem áll be a stacioner állapot. Az elzáródások megszüntetéséhez meg kellett emelni az áramlási sebességet. Ezzel azonban valószínűleg eltávolítottuk a katalizátor felületéről a karbonlerakódásokat is, s így az egész indukciós folyamat ismét az elejéről kezdődhetett. Amint az a 22-23. táblázatokból is kiderül, főként metánt kaptunk a reakcióban és csak kis mennyiségű metanolt tudtunk kimutatni a termékelegyen. Miután a stacioner állapotot nem sikerült elérni egyik kísérleti pontban sem, az eredmények nem tükrözik az egyes kísérleti beállítások hatása közötti különbségeket.

Ahhoz, hogy a karbonlerakódások előnyös hatását megőrizzük, ugyanakkor az áramlási problémákat megelőzzük és így megteremtsük a lehetőségét az indukciós szakasz kifejlődésének, két megoldási lehetőség kínálkozik.

A katalizátor ágyat meg lehet hígítani, azaz inert töltetet lehet a katalizátorhoz keverni. Célszerű lehet SiC alkalmazása a katalizátorhoz képest 10-szeres mennyiségben. A SiC jó hővezető tulajdonságai miatt alkalmas arra is, hogy megelőzze a katalizátor felületén forró pontok kialakulását. A katalizátor szemcsék egymástól történő eltávolításával pedig elérhetjük, hogy azok ne tapadjanak össze a lerakódások hatására.

Másik megoldás lehet a reakció kivitelezése szuperkritikus körülmények között. Pentán, illetve hexán hozzáadása a reakcióelegyhez az általunk alkalmazott nyomáson és hőmérsékleten szuperkritikus körülményeket hoz létre. Ilyen körülmények között a pentán és a hexán olyan fluidumként viselkedik, amely egyrészt megszünteti a diffúziós problémákat, mivel szinte „lemossa” a katalizátor felületéről a hosszú szénláncú polimereket, másrészt elvezeti az erős exoterm reakció által keletkezett hőt is a katalizátor felületéről és megakadályozza a forró pontok kialakulását (Linghu et al., 2006).

A betáplált szén-monoxid és hidrogén mennyiségéből, valamint a termékgáz összetételéből kiszámítottam, a szén-monoxid hány %-a alakul át metanollá, etanollá. A számítási eredményeket a 24. táblázatban és az 1. sz. melléklet M1. táblázatában ismertetem.

24. táblázat: a keletkezett alkoholok összömege és viszonyítása a betáplált szénmonoxid tömegéhez

	CO _{betáplált}			Keletkezett alkoholok Met-OH+Et-OH	alkohollá alakult
	cm ³	mol	g	g	%
1	7,5	0,000335	0,009371	0,0007139	6,67
2	10	0,000446	0,012494	0,0017135	12,00
3	15	0,000669	0,018742	0,0011423	5,33
4	11,25	0,000502	0,014056	0,0014279	8,89
5	15	0,000669	0,018742	0,0012851	6,00
6	22,5	0,001004	0,028112	0,0007764	2,22
7	15	0,000669	0,018742	0,0031414	14,67
8	20	0,000892	0,024989	0,0022846	8,00
9	30	0,001339	0,037483	0,0027130	6,33

A kapott kísérleti adatok alapján összességében elmondható, hogy a laboratóriumi reaktorban az alkoholos konverzió 2,2-14,7% hatásfokkal ment végbe. Amely mérési pontokon H₂:CO arány magasabb volt, az átalakulási fok is jobb volt, és alkohol is nagyobb hatásfokkal keletkezett.

A Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézetében nagylabor skálájú kísérleti berendezéssel is vizsgáltuk a katalitikus alkoholszintézist nyugvóágyas, szakaszos üzemű Fischer-Tropsch reaktorban.

A kísérleti paraméterek megfelelő beállítását (p=25 bar, T=225 °C, H₂:CO=2:1, a csőreaktorban is használt alumínium-oxid hordozós kobalt katalizátor) követően célunk a kontakt idő, mint változó paraméter vizsgálata volt az alkoholképződésre. A kísérletek azonban nem hoztak sikert, melynek okát a katalizátor nem megfelelő aktiválásában véltük.

Így a nagylabor vagy félüzemi skálájú Fischer-Tropsch alkoholszintézis további, jövőbeni kísérletezése, optimalizálása eddigi tapasztalataink alapján indokolt lenne.

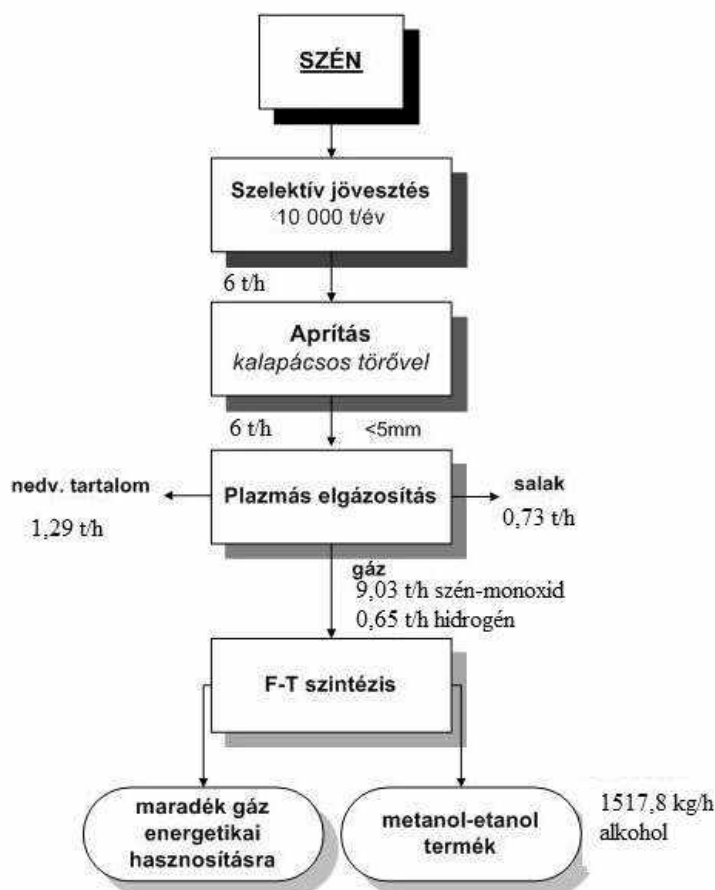
5.3. Szén-alkohol konverzió becslése, valamint a technológiai javaslat a borsodi szén elgázosítására

A szén-alkohol konverziós rátát – azaz a szénelgázosítási kísérleteink során keletkezett szintézisgázból előállítható alkohol mennyiségét – a rendelkezésünkre álló laboratóriumi, átalakulási csőreaktorban végzett kísérletek eredményei alapján becsültük. A becslésnél hasonló F-T paramétereket és azonos katalizátort tételeztünk fel.

A becslések és a korábbi adatok alapján megalkottuk a szénelgázosító üzem technológiáját, melynek technológiai folyamatábráját a 39. ábrán mutatom be. A technológia

szerint az első lépés kisebb hamutartalmú szén szelektív bányászata ahhoz, hogy jó minőségű szenet gázosítsunk el, azaz a szelektív jövesztés. Évi 10 000 tonna szénnel számolva, figyelembe véve kb. 200 munkanapot és napi kb. 8 órát, ez 6 t/h szénmennyiséget jelent. A következő lépés ennek aprítása 5 mm szemcseméret alá, amely kalapácsos törővel történne. Az így előkészített szén alkalmas a plazmás elgázosításra. A szén éghetőanyag-tartalma (Égh.) 66,39%, ez azt jelenti, hogy óránként kb. 3983,52 kg karbon reagál el. A plazma reaktorban a szén nedvességtartalma távozik, ez kb. 1,29 t/h, a reaktor alján pedig a szén hamutartalmával számolva kb. 0,73 t/h salak marad vissza. Figyelembe véve a szénelgázosítás 97%-os hatásfokát, a keletkező szintézisgázban a szén-monoxid mennyisége így várhatóan mintegy 9,03 t/h, a hidrogéné pedig 0,65 t/h. Az elegyet az említett, a laboratóriumi kísérletek során használt átáramlásos Fischer-Tropsch csőreaktorba vezetve, a megállapított 14,7%-os alkohol konverziós rátával számolva 1517,8 kg/h alkohol képződésére számíthatunk.

A visszamaradt gázelegy pedig energetikailag hasznosítható (39. ábra).



39. ábra: A technológiai folyamatábra

6. Adszorpciós kísérletek és eredményei

6.1. A szén-adszorbens BET fajlagos felületének meghatározása

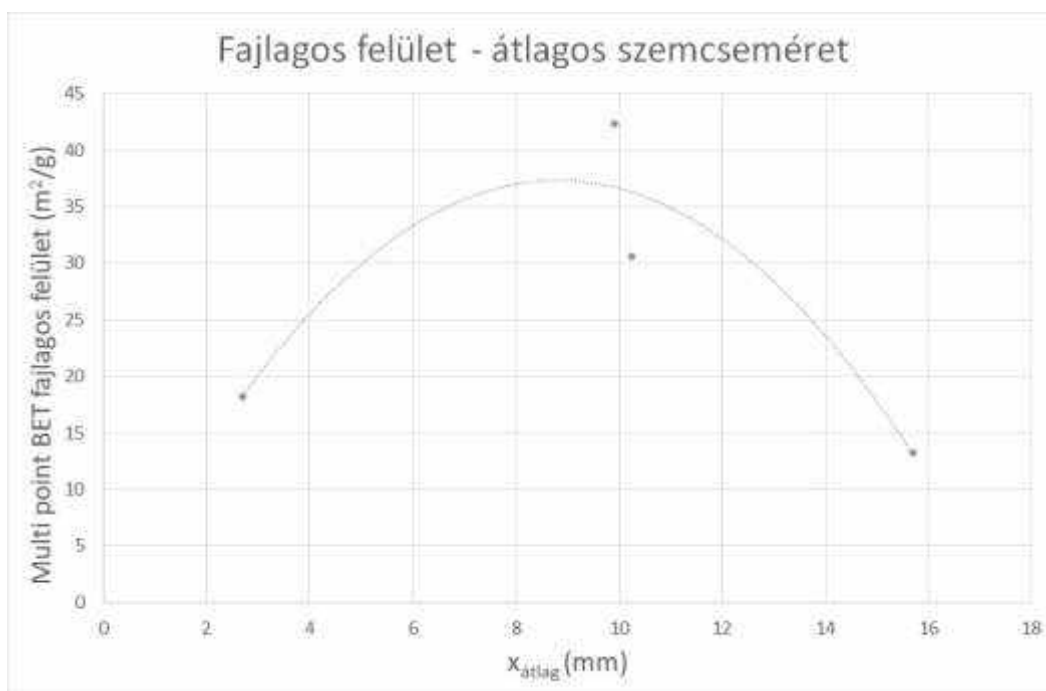
Az adszorpciós méréseket megelőzően az Anyag és módszer fejezetben bemutatott négy, a bakonyoszlopi szénmintákból kiválasztott szemcsefrakciókon meghatároztuk azok BET és Langmuir fajlagos felületét. A kapott görbéket a 2. sz. mellékletben (M1-M4. ábrák) mutatom be, míg a számszerű eredményeket a 25. táblázatban foglalom össze.

25. táblázat: Bakonyoszlopi szénminták BET és Langmuir fajlagos felület meghatározás adatai

Mintajel	Minta megnevezése	Bemérés	Single point BET, m ² /g	Multi point BET, m ² /g	Langmuir, m ² /g
1	Bakonyoszlopi porszén <8 mm	0,5700 g	17,1196	18,1722	25,4592
2A	Bakonyoszlopi porszén 8-12,5 mm	0,5650 g	28,2181	29,8682	41,5888
2B		0,5650 g	29,0268	30,5753	42,8981
3A	Bakonyoszlopi daraszén 4-12,5 mm	0,6703 g	34,3226	36,4822	51,3672
3B		0,6703 g	39,9550	42,3417	59,5620
4	Bakonyoszlopi daraszén 12,5-20 mm	0,9322 g	12,5950	13,2517	18,4102

Az ábrák és a mérési eredmények alapján megállapítható, hogy mind a BET, mind a Langmuir fajlagos felület esetén a legmagasabb értékeket a közepes szemcseméretű (8-12,5 mm porszén, ill. 4-12,5 mm daraszén) esetén kaptuk. Alacsonyabb értékeket határoztunk meg a 8 mm alatti porszén frakciójára, a legalacsonyabb értékek pedig a 12,5-20 mm közötti, azaz a legnagyobb szemcseméretű frakcióra jelentkeztek. A trendek mindhárom féle (single point BET, multi point BET, Langmuir) fajlagos felület meghatározásnál nagyon hasonlóak voltak. A Langmuir fajlagos felületre kapott értékek kb. másfélszeresei voltak a BET fajlagos felület értékeknél.

Ha a mért fajlagos felület és az átlagos szemcseméret közötti összefüggést vizsgáljuk (40. ábra), azt látjuk, hogy a legkisebb szemcseméretű szénnek nem a legnagyobb a fajlagos felülete. Ez arra vezethető vissza, hogy a legkisebb szemcseméretű szénfélésegekben, azaz a porszénből választott <8 mm ($x_{\text{átl}}=2,7$ mm) szemcsefrakció esetén a legnagyobb a hamuképző ásványok jelenléte, amit a 4. fejezetben és az 2. sz. mellékletben bemutatott XRD vizsgálatok eredményei támasztanak alá.



40. ábra: A fajlagos felület alakulása az átlagos szemcseméret függvényében

6.2. Bakonyoszlopi szénmintákon végzett nehézfém-ionadszorpciós vizsgálatok

A különböző szemcseméretű ($x_{\text{átl}}=2,7; 9,9; 10,25$ és $15,7$ mm) eredeti bakonyoszlopi barnaszén minták, valamint az ezekből aprítással nyert $0,25-2$ mm és $<0,25$ mm szemcseméretű szénmintákon meghatározott nehézfémion-adszorpciós izotermákat a 41-46. ábrán mutatom be, míg a Langmuir, Freundlich, Tóth meghatározott izotermák állandóit a 3. sz. mellékletben, az M2-M4. táblázatokban közlöm.

A nehézfémion-adszorpciós izoterma-illesztések értékelését a 3. sz. mellékletben, az M5-M10. ábrákon mutatom be, ahol félkövér betűkkel az adott mérés értékelése során kapott legjobb illesztést, dőlttel a második legjobb illesztést, míg normál betűstílussal az adott szempontból leggyengébb illesztést jelöltem.

Elmondható, hogy a legjobb illesztést, azaz a legalacsonyabb össz-helyezésszámot a Freundlich-izotermára adódott a nagyobb szemcseméretű szén és nagyobb (1:10) S/L arány esetén. A Freundlich-izoterma egyébként empirikus, azaz az állandóknak nincs konkrét fizikai tartalmuk és nem ér el maximális adszorpciós kapacitást sem. Ugyanakkor előfordulhat, hogy olyan méréseknél, ahol a telítési szakaszt nem sikerült elérni, az izoterma-illesztés jó eredményeket ad. Ez állt fent ezekben az esetekben is. A Tóth-izoterma érte el a második legalacsonyabb össz-helyezésszámot, míg a Langmuir-izoterma adta a leggyengébb eredményeket.

A méréseket elvégeztük Cd- és Pb-nitrát és -acetát sók oldataival is. Azonban, ahogyan az a 41-42. ábrán is megfigyelhető, a nitrát és az acetát esetén hasonló maximális kapacitások adódtak. Így a további méréseket csupán egy anionnal, a nitráttal végeztük el.

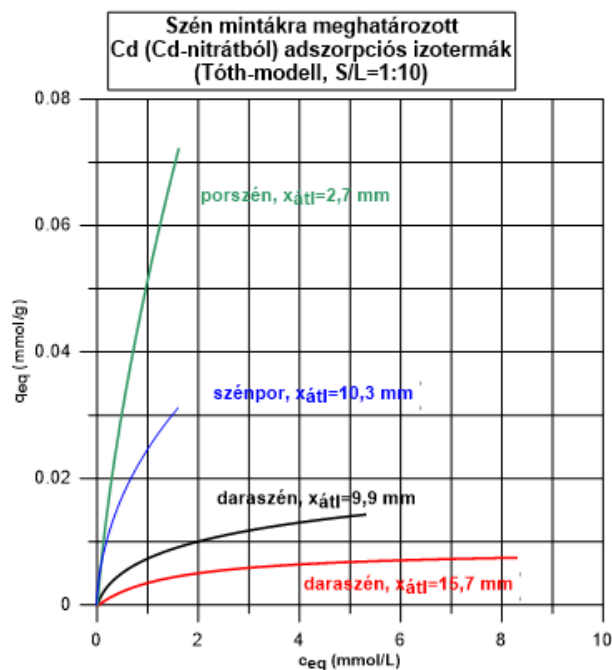
Az Pb-nitráttal, S/L=1:10 aránnyal végzett kísérletek során a $x_{\text{átl}}=2,7$; 9,9 és 10,25 mm szemcseméretű szenek esetében szinte az összes adszorpció utáni folyadékban nem volt maradék ólomion-tartalom kimutatható. Tehát az összes ólomion adszorbeálódott. Az izoterma így nem volt felvehető. A legnagyobb szemcseméretű ($x_{\text{átl}}=15,7$ mm) daraszén esetében volt csupán meghatározható az izoterma (43. ábra).

Az Pb-nitráttal így megismételtük a kísérleteket S/L=1:40 aránnyal $x_{\text{átl}}=2,7$; 9,9 és 15,7 mm szemcsefrakciójú szénrel, ekkor már sikeres volt minden ólomion-adszorpciós izoterma felvétele (44. ábra). Az 1:40 S/L aránnyal elvégzett mérések során bebizonyosodott (q_{eq} értékek meghatározása magasabb c_{eq} értékeknél), hogy valójában a Tóth-izoterma alkalmasabb az egész adszorpciós folyamat leírására (jobb regressziós koeficiensek, korrelációs faktorok és korrelációs indexek voltak számíthatók az adatokból), mint a Freundlich-izoterma. Utóbbi megközelítőleg hasonló össz-helyezésszámot ért el, mint a Langmuir-izoterma. Amikor alacsonyabb (1:40) S/L arány beállításával végeztük az adszorpciós méréseket, a kapott izotermák esetén a Tóth-izotermára kaptuk a legalacsonyabb össz-helyezésszámot (44-46. ábrák).

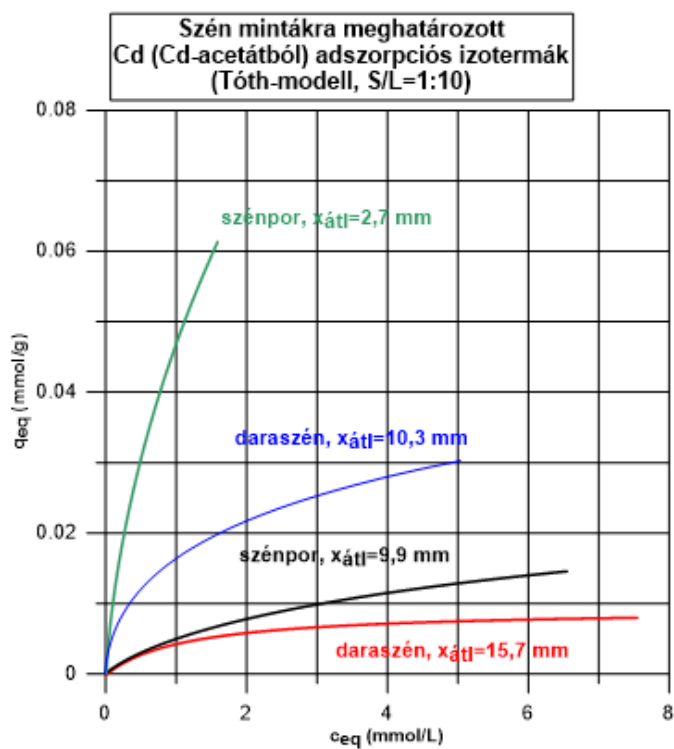
A maximális megkötőkapacitás meghatározásához végeztünk kísérleteket porított szénrel (45-46. ábrák) is az Anyag és módszer fejezetben leírtak szerint. Ekkor is S/L=1:40 aránnyal zajlottak a vizsgálatok. Ezeknél a kísérleteknél is elvégeztem a korrelációs és regressziós analízist, és ebben az esetben is a Tóth-izoterma adta a legjobb eredményeket. Tehát elmondható, hogy amennyiben sikerül elérni vagy megközelíteni a telítési szakaszt, ezen az illesztéssel vehető fel a legmegbízhatóbb izoterma. Ezeknél a méréseknél a Langmuir-izoterma adta a második legjobb, míg a Freundlich-izoterma a leggyengébb eredményeket.

A teljes mérésorozatot elemezve elmondható, hogy a két, fizikai tartalmú konstansokkal bíró izoterma közül (Langmuir és Tóth) összességében a Tóth-izoterma ajánlható leginkább az adszorpciós folyamat leírására, a helyezésszámok, a regressziós és a korrelációs együtthatók alapján is. Mivel a szén felülete inhomogén, a felületén lezajló nehézfémion-adszorpciót a Tóth-izoterma írja le a legjobban, éppen feltehetően a Tóth izoterma harmadik konstansának, a heterogenitás konstansnak (t) szerepe miatt.

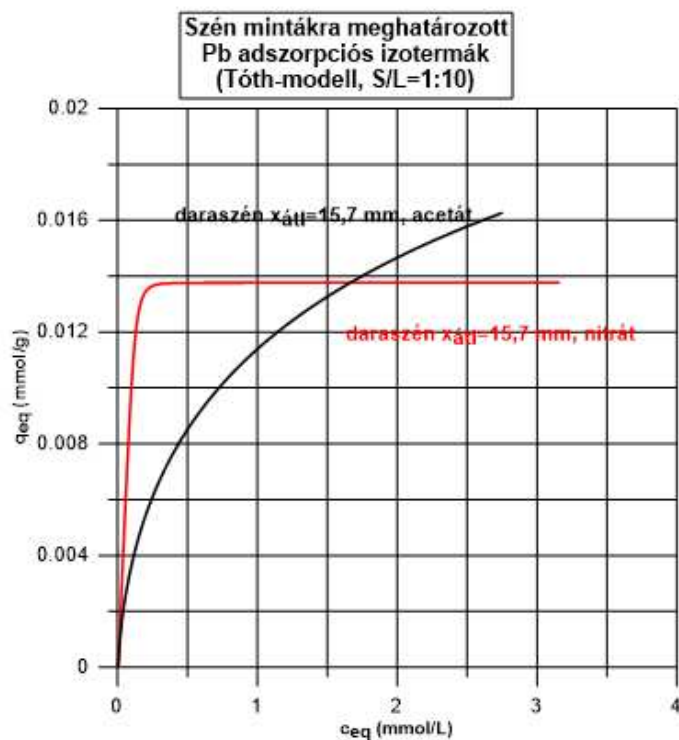
Így a következőkben a Tóth adszorpciós izotermák segítségével mutatom be a különböző adszorpciós mérések alapján tapasztaltakat (41-46. ábrák).



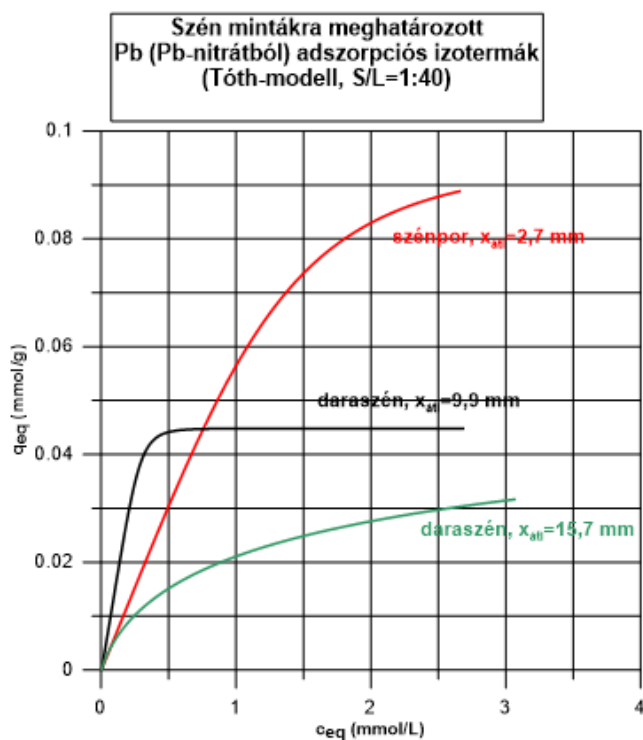
41. ábra: A különböző szemcseméretű ($x_{\text{át}}=2,7; 9,9; 10,25$ és $15,7$ mm) eredeti bakonyoszlapi barnaszén mintákra meghatározott Cd-nitrátból adszorpciós izotermák



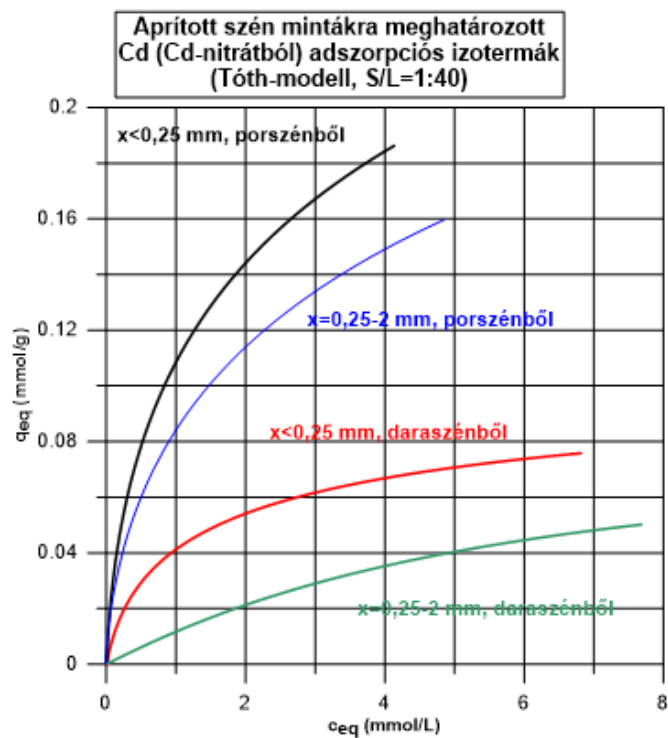
42. ábra: A különböző szemcseméretű ($x_{\text{át}}=2,7; 9,9; 10,25; 15,7$ mm) eredeti bakonyoszlapi barnaszén mintákra meghatározott Cd-acetátból adszorpciós izotermák



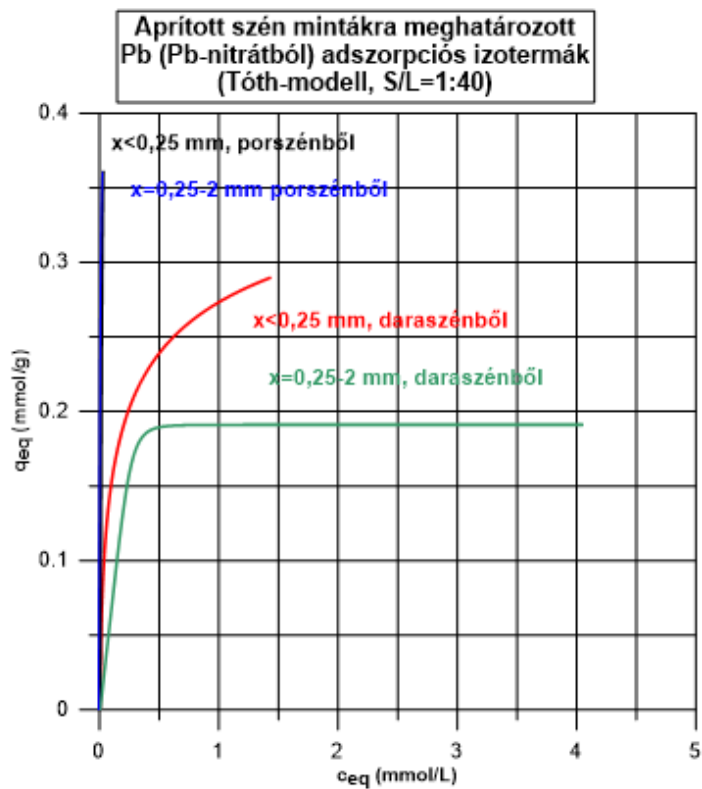
43. ábra: A 15,7 mm szemcseméretű, eredeti bakonyoszlapi barnaszén mintákra meghatározott Pb (nitrátból) adszorpciós izotermák



44. ábra: A különböző szemcseméretű (2,7; 9,9 és 15,7 mm), eredeti bakonyoszlapi barnaszén mintákra Pb-nitrátból meghatározott adszorpciós izotermák



45. ábra: Az aprítással nyert, 0,25-2 mm és <0,25 mm szemcseméretű szénmintákon meghatározott Cd-nitrátból adszorpciós izotermák (S/L=1:40)



46. ábra: Az aprítással nyert, 0,25-2 mm és <0,25 mm szemcseméretű szénmintákon meghatározott Pb-nitrátból adszorpciós izotermák (S/L=1:40)

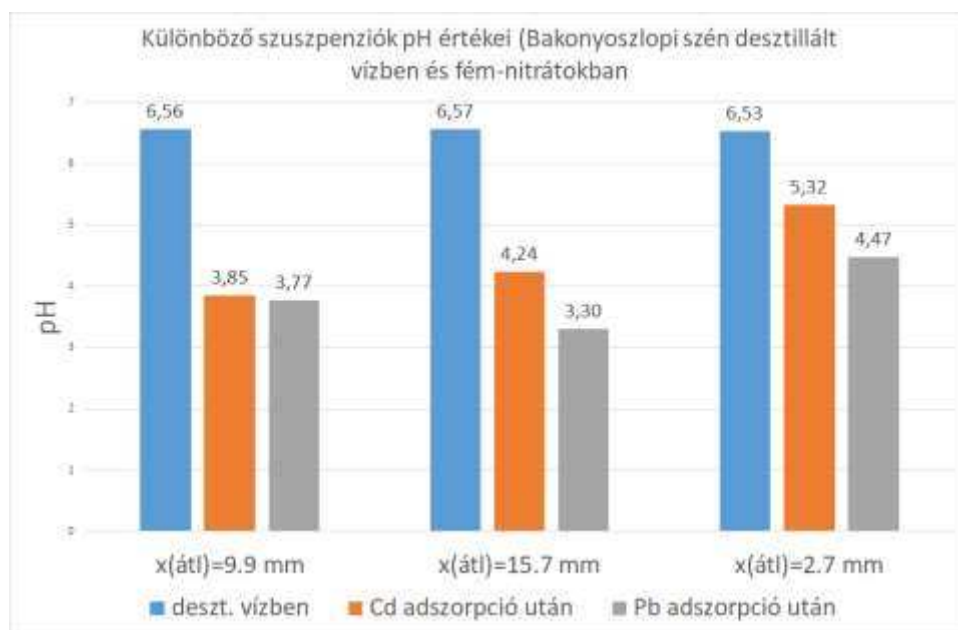
A 41-46. ábrákon egyértelműen látható, hogy a szénféleség (pontosabban annak ásványi összetétele, ami a 4. fejezetben és a 2. sz. mellékletben látható módon és mértékben különbözik daraszén és porszén között) egyértelműen a legmeghatározóbb tényező, még a szén szemcseméreténél is jobban befolyásolja az adszorpció folyamatát. A porszén, melynek jelentősebb a kvarc, a kaolinit, valamint a huminsav-tartalma a daraszénéhez képest – melyben viszont az illit és a szmektittartalom összességében nagyobb százalékban van jelen – bír jobb adszorpciós kapacitással: magasabb $q_{\max}$ értékek voltak meghatározhatók az izotermák felvétele során.

6.3. Az adszorpciós folyamat értelmezésére irányuló vizsgálatok

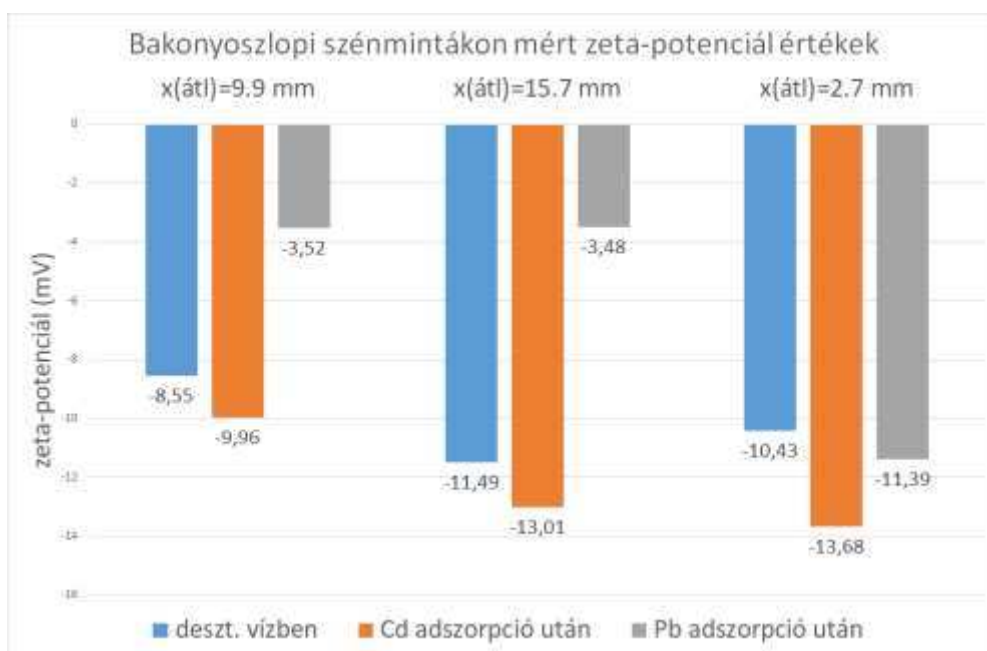
6.3.1. Zeta-potenciál

A zeta-potenciál mérések során a szén és a nehézfém-oldatok határfelületén az adszorpció során végbemenő fiziko-kémiai folyamatokat kívántam tisztázni. A vizsgálatokhoz előkészítettem a különböző szénminták – daraszén (12,5-20 mm, $x_{\text{átl}}=15,7$ mm; 4-12,5 mm, $x_{\text{átl}}=9,9$ mm), porszén ($x < 8$ mm, $x_{\text{átl}}=2,7$ mm) – megfelelő szuszpenzióit (63 μm alá aprítva, 1000 mg/L nehézfém-iont tartalmazó oldattal ill. desztillált vízzel összeöntve). A zeta-potenciál méréseket elvégeztük a 4 órás, rázógéppel történő kontaktálás előtt és után is. A meghatározások során a pH értékek változását is feljegyeztük.

Az adszorpció előtti és utáni pH értékeket, valamint a mért zeta-potenciál-értékeket a 4. sz. mellékletben, az M11-M12. táblázatokban foglalom össze és a 47-48. ábrákon szemléltetem.



47. ábra: A szuszpenziók pH-i az adszorpciós vizsgálatokat megelőzően (késsel jelölt oszlopok) és azokat követően (narancssárgával és szürkével jelölt oszlopok)



48. ábra: Mért zeta-potenciál értékek az adszorpciós vizsgálatokat megelőzően (kékkel jelölt oszlopok) és azokat követően (narancssárgával és szürkével jelölt oszlopok)

A 47. ábrán megfigyelhető, hogy az adszorpció során mindegyik esetben csökken a pH, amelynek oka az oldatban lévő kationok lecserélődése a szénből származó H^+ ionokra.

A desztillált vizes szuszpenziók adataiból látszik, hogy mindegyik szénminta felülete negatívan töltött, hiszen negatív a zeta-potenciáljuk (48. ábra). Ha a szuszpenzióba pozitív töltésű nehézfém-ionokat juttatunk, a zeta-potenciál abszolútértékének csökkenését várhatjuk, ha a megkötődés pusztán elektrosztatikus jellegű, azaz fizisorpció volna. Ha ezzel ellentétes eredmény látszik, akkor az adszorpció mechanizmusa a specifikus szorpció.

A táblázatokon és a diagramokon látható módon a Cd megkötődése egyik esetben sem járt a zeta-potenciál emelkedésével, sőt minden esetben még negatívabb lett. Ebben az esetben *specifikus szorpció* a megkötődés jellege, a szemcsemérettől függetlenül.

A táblázatokon és a diagramokon látható módon az Pb megkötődése a szénen a 12,5-20 mm közötti szemcseméretű daraszénen és a 4-12,5 mm közötti szemcseméretű daraszénen a zeta-potenciál abszolút értékének jelentősebb csökkenését eredményezte. Ebből arra következtethetünk, hogy ebben a két esetben az adszorpció jellege szerint *fizisorpció*, azaz a megkötődés elektrosztatikus.

Az Pb megkötődése a 8 mm alatti szemcseméretű porszáron nem követte ezt a viselkedést, a zeta-potenciál kismértékben még csökkent is. Ebben az esetben a megkötődés jellege *specifikus szorpció*.

A szuszpenzió pH-jának változása is jelzi (47. ábra), hogy itt más jellegű folyamat mehetett végbe: a pH kevésbé vált savassá az adszorpciót követően a szuszpenzióban (4,47), mint a másik két szénszemcseméret-frakció esetén (3,77 ill. 3,30). Elmondható tehát, hogy a tapasztalt jelenség elsősorban nem a szemcseméretre, hanem a daraszén és a porszén közötti ásványos összetételbeli eltérésére, valamint az eltérő huminsav-tartalomra vezethető vissza.

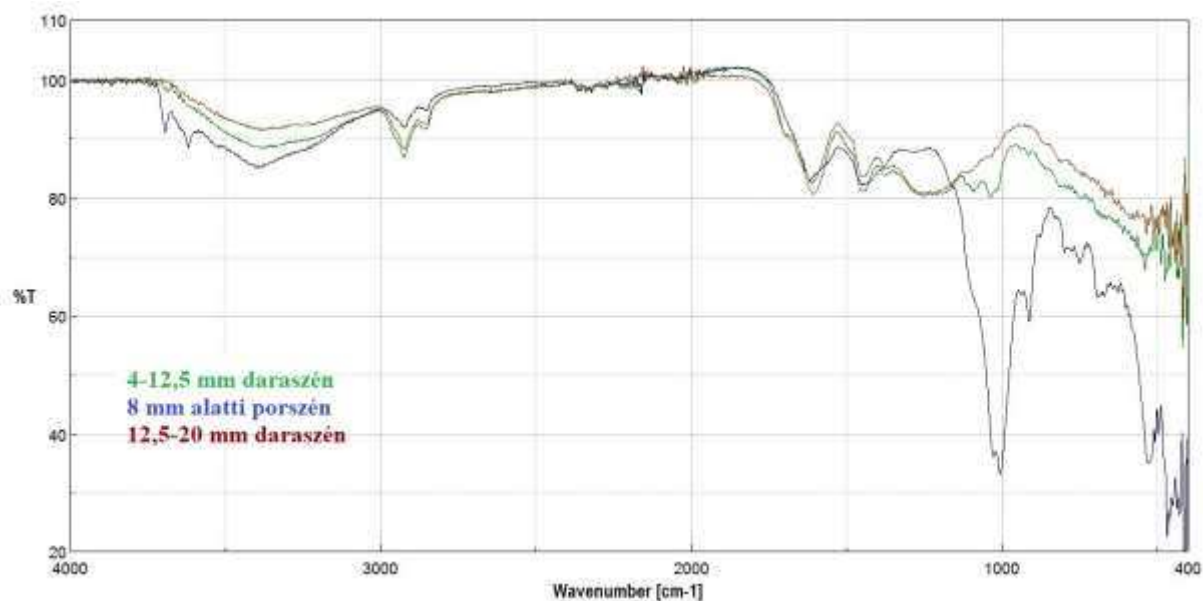
A kadmiumion adszorpcióját vizsgálva is szembetűnő, hogy a 8 mm alatti szemcseméretű porszén szuszpenziója az adszorpciót követően kevésbé savas pH-jú (5,32) lett, mint a másik két esetben (3,85 ill. 4,24).

Érdekes jelenség, hogy a 8 mm alatti szemcseméretű porszén ólomion-adszorpciója miért más jellegű, mint a másik két szemcsefrakciónál. Ez az a szemcseméretű frakció, aminél magasabb hamutartalmat mérhettünk, mint a másik két esetben. A jelenség okának tisztázására, valamint az adszorpciós mechanizmusok jobb megértéséhez FT-IR vizsgálatok történtek minden szénszemcseméret-frakción (ld. alább).

6.3.2. FT-IR spektrumok meghatározása

A szén alkotóiban fellelhető kémiai funkciós csoportok detektálásához, illetve ahhoz, hogy információt nyerjünk arról, hogy milyen fizikai-kémiai folyamatok zajlanak a szénen történő adszorpció során, FT-IR analíziseket végeztünk el az adszorpciós mérések előtt és után. A detektált funkciós csoportok (hullámszám) és azoknak intenzitásában fellépő változásokból következtethetünk a kémiai változásokra is. E tekintetben különös figyelmet érdemes fordítani az oxigéntartalmú funkciós csoportok csúcsainak változásaira, hiszen ezek azok a funkciós csoportok, melyek szerepet játszanak az adszorpciós folyamatban.

A 49. ábrán a kiindulási minták FT-IR spektrumai láthatók.



49. ábra: Az eredeti minták FT-IR spektrumai

Az eredeti minták spektrumaiban is felfedezhetünk bizonyos különbségeket. A legfeltűnőbb az $1500\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ közötti szakasz különbözősége a 8 mm alatti porszénnél a két különböző frakciójú daraszénhez képest. Itt megfigyelhető egy nagyon intenzív, nagyon éles csúcs 1000 cm^{-1} körül, ami a szakirodalom szerint Si-O-Si kötések rezgései (Zhang et al., 2015), ez vélhetően a kvarc jelenlétét igazolja (Vahur et al., 2016), amelyből ez a szénféleség szignifikánsan többet tartalmaz, mint a másik kettő. A legmarkánsabb csúcs tehát az Si-O kötésekhez köthető. Ez a csúcs alig található meg a 4-12,5 mm szemcseméretű daraszénél, a 12,5-20 mm szemcseméretű daraszénél pedig teljesen hiányzik. A 8 mm alatti porszénnél megfigyelhető még két csúcs 3620 cm^{-1} -nél és 3700 cm^{-1} -nél. Ez egyes tanulmányok szerint szintén agyagásványok jelenlétét mutathatja (Ramasamy et al., 2009; Tironi et al., 2012; Manoj és Narayanan, 2013). Ilyen lehet pl. a kaolinit, amelyből szintén sokkal több található a 8 mm alatti porszénben, mint a 4-12,5 mm ill. a 12,5-20 mm szemcseméretű daraszénben. Kismértékben megfigyelhető ez a csúcs a 4-12,5 mm közötti szemcseméretű daraszénél is, 12,5-20 mm közötti szemcseméretű daraszénél már egyáltalán nem.

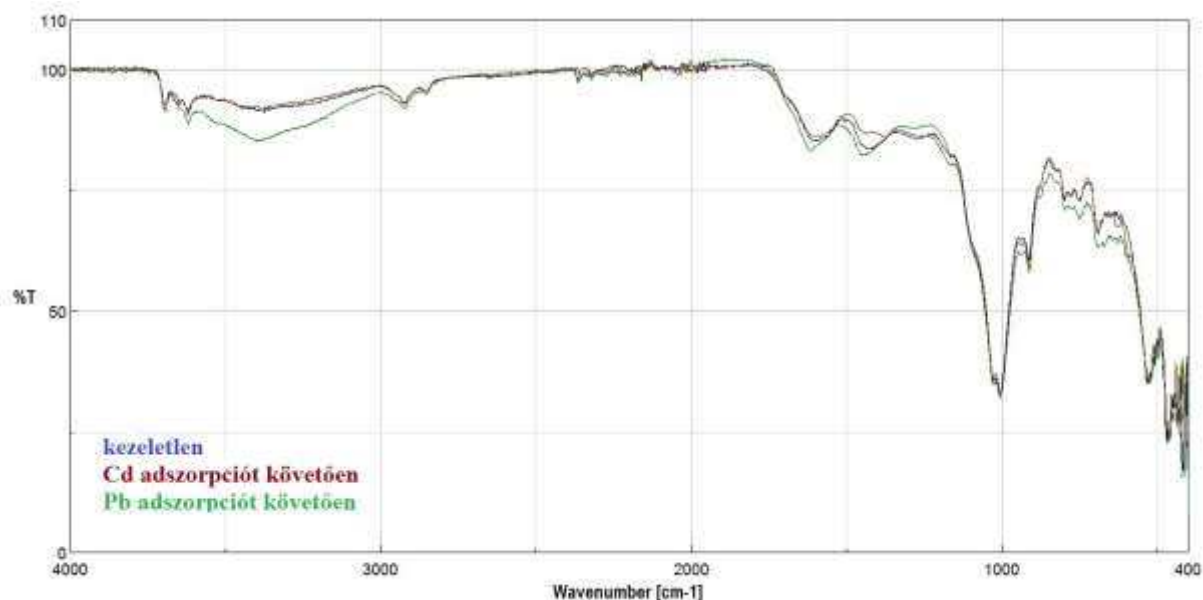
Mindhárom szénminta esetén széles csúcs van $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ hullámszámnál. Legintenzívebb a 8 mm alatti ($x_{\text{átl}}=2,7\text{ mm}$) porszénnél, kevésbé intenzív a 4-12,5 mm szemcseméretű ($x_{\text{átl}}=9,9\text{ mm}$) daraszénél, legkevésbé intenzív a 12,5-20 mm szemcseméretű ($x_{\text{átl}}=15,7\text{ mm}$) daraszénél. Ezek alkoholos -OH csoportok, karboxil (-COOH) csoportok jelenlétére utalnak (Zhang et al., 2015; Thermo Fisher, 2019), ilyenek lehetnek pl. a huminsavak is (Niu et al., 2019).

Csúcs figyelhető meg 2925 és 2850 cm^{-1} értékeknél is, ezek vélhetően az illit (Contreras Nino et al., 2013; Shi et al., 2015) vagy szmektit (Djowe et al., 2013) jelenlétét mutatják, amely előfordul minden vizsgált mintában jelentős mértékben.

Az 1610 cm^{-1} és az 1450 cm^{-1} körüli csúcsok mindhárom típusnál hasonló intenzitással jelentkeznek. Az 1610 cm^{-1} a C=C kötés hullámszáma (Zhang et al., 2015; Berkeley National Laboratory, 2019), az 1450 cm^{-1} pedig metil vagy metilénecsoport jelenlétét mutatja (Zhang et al., 2015; Berkeley National Laboratory, 2019). 1400-1000 cm^{-1} hullámszám környékén különféle alifás és oxigéntartalmú csoportok rezgései jellemzők (Manoj és Narayanan, 2013; Berkeley National Laboratory, 2019; Thermo Fisher, 2019), melyek a két daraszén esetében figyelhetők meg, a porszénnél hiányzik. 1640 cm^{-1} körüli hullámszámnál jelentkező csúcs a kvarc jelenlétét mutathatja (Wang et al., 2018), de 1620-1625 cm^{-1} -nél a huminsavak is csúccsal rendelkeznek (Niu et al., 2019). A huminsavakra szintén jellemző az 1230 cm^{-1} körüli csúcs is (Marquardt, 2000; Kar et al., 2011), amely vélhetően kevésbé látszik a többi, hasonló hullámszámú csúccsal való fedés miatt.

Elsősorban porszénnél megfigyelhetőek csúcsok még 912 cm^{-1} -nél (Al-OH), 792 cm^{-1} -nél, (Si-O-Al) ill. 754 cm^{-1} hullámszámnál (Si-O-Al) is, amelyek a kaolinitban jelenlévő kötések rezgéseinek csúcsai (Tironi et al., 2012).

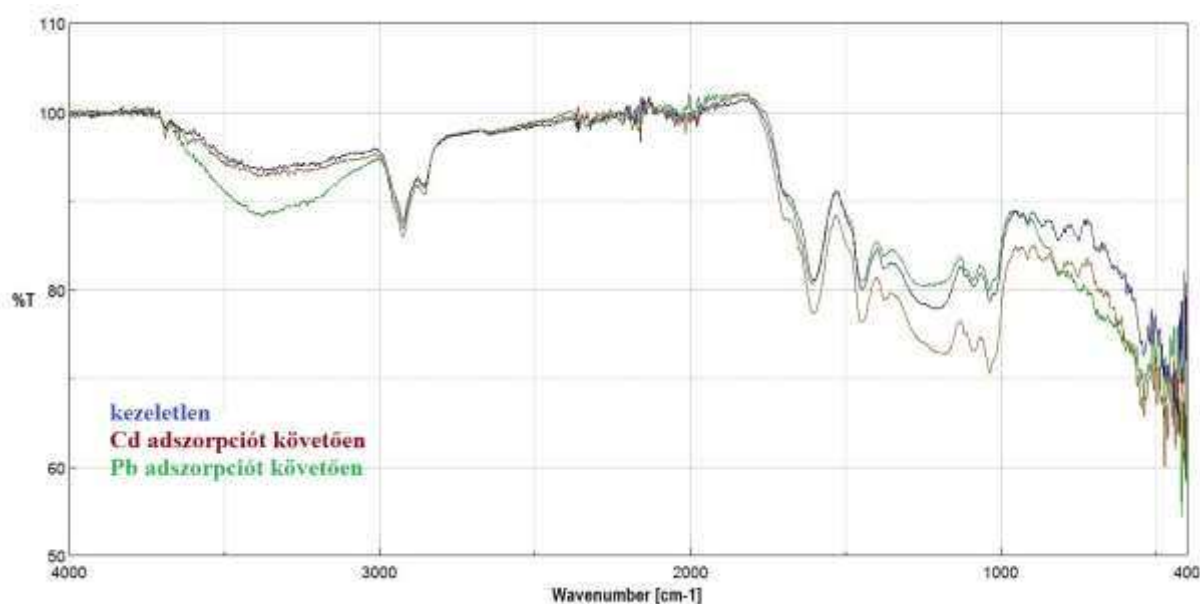
Az 50. ábrán a 8 mm alatti szemcseméretű porszén spektrumainak változása látható a Cd és Pb adszorpciója után (koncentráció:1000 mg/L, S/L=1:40).



50. ábra: 8 mm alatti porszén spektrumainak változása Cd és Pb adszorpciója után

Látható, hogy az Pb és a Cd adszorpciója során a széles, $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ --OH , --COOH csúcs intenzitása jelentősen csökkent. Ez az agyagásványok és a huminsavak ilyen jellegű csoportjainak az adszorpcióban való részvételére utal. A csúcs maximális intenzitása is máshol jelentkezik: 3410 cm^{-1} -ről $3370\text{--}3385\text{ cm}^{-1}$ -re változott ez a hullámszám. Ez nem véletlen, hiszen az adszorpcióban az oxigéntartalmú funkciós csoportok fontos szerepet játszanak. A 3620 cm^{-1} -es csúcs intenzitása csökkent, míg a 3700 cm^{-1} -es csúcs intenzitása nem változott, azaz az agyagásványok --OH csoportjai közül előbbiek vesznek részt a szorpcióban. Szintén nem történt intenzitás-változás az $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ hullámszámú, igen éles csúcsnál, azaz az agyagásványok Si-O csoportjainak erős kovalens kötése stabilak maradnak. A 2850 cm^{-1} és 2925 cm^{-1} értékeknél látható csúcsokban (szintén agyagásványokra jellemző csoportok) kis intenzitás-csökkenés volt megfigyelhető. Az 1610 cm^{-1} körüli csúcs intenzitása valamelyest csökkent, eltolódott 1590 cm^{-1} környékére, amit okozhatott a nem-konjugált C=C kötések konjugálttá alakulása (hiszen annak valamelyest kisebb a hullámszáma) (Berkeley National Laboratory, 2019) is, de valószínűbb, hogy ez a huminsavakra jellemző csúcs eltolódásának, azaz adszorpcióban való részvételének a jele. Az 1450 cm^{-1} körüli csúcs intenzitása is csökkent, különösen az ólomion esetében, el is mozdult a csúcs 1430 cm^{-1} környékére, amit okozhatott a --CH_3 csoportok részarányának csökkenése a --CH_2 (metilén-) csoportokéhoz képest (hiszen annak valamelyest kisebb a hullámszáma) (Berkeley National Laboratory, 2019).

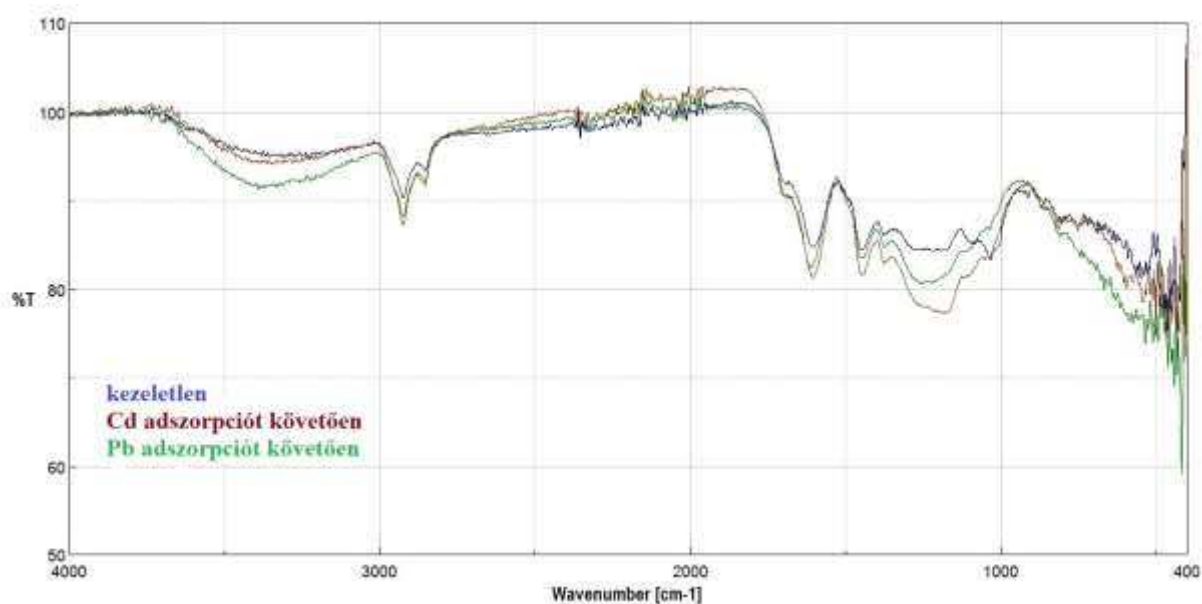
Az 51. ábrán a 4-12,5 mm közötti szemcseméretű daraszén spektrumainak változása figyelhető meg Cd és Pb adszorpciója során.



51. ábra: 4-12,5 mm közötti szemcseméretű daraszén spektrumainak változása Cd és Pb adszorpciója során

Látható, hogy az Pb és a Cd adszorpciója során a széles, $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ --OH és --COOH csúcs intenzitása csökkent. Ez a csökkenés kisebb mértékű, mint a nagyobb kvarc, kaolinit- és huminsav-tartalmú, de kisebb illit-/szmektit-tartalommal rendelkező 8 mm alatti szemcseméretű porszénnél. A csúcs maximális intenzitásának eltérő helyen történő jelentkezése itt is jellemző: 3410 cm^{-1} -ről $3340\text{--}3380\text{ cm}^{-1}$ -re változott ez a hullámszám. Az intenzitás-változás kadmiumion esetében volt valamelyest nagyobb mértékű, bár ez az eltérés nem számottevő. A 3700 cm^{-1} -es kicsi, de éles csúcs intenzitása nem változott (agyagásványok). A 2850 cm^{-1} és 2925 cm^{-1} értékeknél látható csúcsokban (illitre jellemző csúcsok) kis intenzitás-változás volt megfigyelhető: az Pb esetében az intenzitás nőtt, a Cd esetében csökkent. Ez megerősíti a zeta-potenciál alakulásánál tapasztalható tényt: az Pb adszorpciója más karakterű (fiziszorpció), mint a Cd adszorpciója (specifikus szorpció) ezen a széntípuson. Az $1800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ közötti régióban jelentős változások történtek, sokkal jelentősebbek, mint a 8 mm alatti porszén esetében (ez összefüggésben lehet a zeta-potenciál eltérő alakulásával: ennél a szénnél az Pb adszorpciója fiziszorpció, annál pedig specifikus szorpció, továbbá az adszorpciót kisebb pH változás kíséri). Az 1610 cm^{-1} körüli csúcs intenzitása csökkent, de csak ólomion esetében (fiziszorpció), el is tolódott kissé (1600 cm^{-1}). Ez az intenzitás-csökkenés a huminvegyületek az adszorpcióban való részvételére utal (Niu et al., 2019). Hasonló a helyzet az 1450 cm^{-1} környéki csúcsonál is. $1350\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ között kimélyültek a különféle alifás és oxigéntartalmú csoportra, akár huminsavak komplexképződésére jellemző csúcsok, az Pb esetében jobban, mint a Cd-nál. 1700 cm^{-1} -nél megjelent egy váll a csúcson az ólomion esetében (nem-konjugált C=O kötés rezgéseire utalhat).

Az 52. ábrán a 12,5-20 mm közötti szemcseméretű daraszén spektrumainak változása figyelhető meg Cd és Pb adszorpciója során.



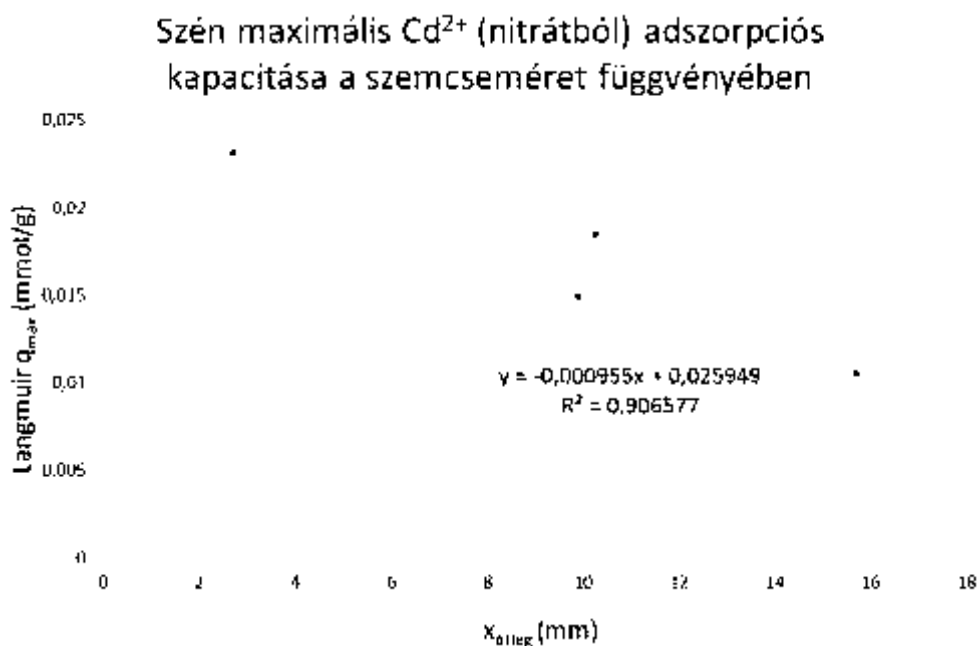
52. ábra: 12,5-20 mm közötti szemcseméretű daraszén spektrumainak változása Cd és Pb adszorpciója során

Nagyobb részt hasonló spektrumváltozások figyelhetők meg, mint a kisebb szemcseméretű daraszénnél. 3600-3000 cm^{-1} -nél itt is jellemző az intenzitás-csökkenés, a kisebb szemcseméretű daraszénnél is kisebb mértékben ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ csúcs). Itt is jellemző, ahogy a kisebb daraszénnél, hogy a Cd esetében valamivel kifejezettebb az intenzitás-csökkenés. Továbbá szintén megfigyelhető, ahogy korábban is, hogy valamivel kisebb hullámszám értékre tolódott el eme széles csúcs maximális intenzitás-helye. Ennél a szénféleségnél nem voltak jellemzők a 3600 cm^{-1} feletti csúcsok (agyagásványok $-\text{OH}$ csoportjainak hiánya). Itt a legkifejezettebb a 2850 cm^{-1} és 2925 cm^{-1} értékeknél látható, illitre jellemző csúcsok esetében az intenzitás-változás. Érdekes módon itt is megvolt a két fémre az eltérő változástípus, ahogy a kisebb szemcseméretű daraszénnél is: az Pb esetében az intenzitás nőtt, míg a Cd esetében csökkent. Az 1610 cm^{-1} körüli, huminsavakra jellemző csúcs intenzitása itt az ólomion esetében nőtt, a kadmiumion esetében viszont csökkent (eltérő szorpciót magyarázhatja ez is). 1700 cm^{-1} -nél itt is megjelent egy váll ezen a csúcson (nem-konjugált $\text{C}=\text{O}$ kötés rezgéseire utalhat), de ezúttal nem csak az ólomionra, hanem a kadmiumionra is jellemző volt. Itt is érdekes képet mutat az 1350-1000 cm^{-1} közötti csúcsok változása: az itteni, különféle alifás és oxigéntartalmú csoportokra jellemző csúcsok intenzitása a Cd esetében jelentősen csökkent (ez azért is meglepő, mert a kisebb szemcseméretű daraszénnél pont, hogy nőtt), az Pb esetében jelentősen nőtt (ahogyan a kisebb szemcseméretű daraszénnél is) és el is tolódott a csúcsa kisebb hullámszám felé. Ez is lehet jele a fém-humátok huminsavakból való képződésének.

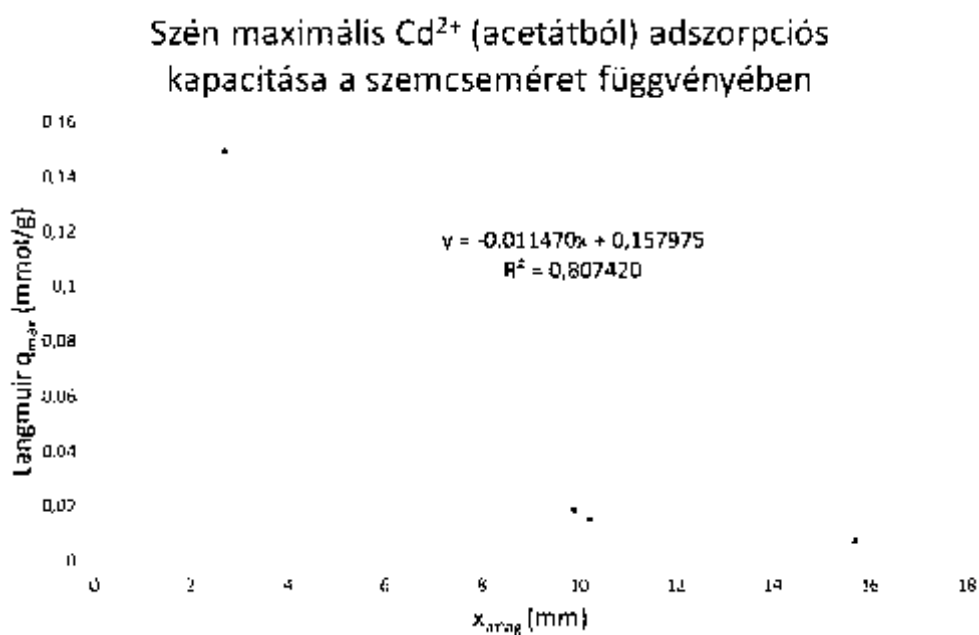
Az itt leírtak alapján elmondható, hogy az FT-IR mérések igazolják a zeta potenciál során mért különbségeket: a szorpció más típusú a 8 mm-nél kisebb szemcseméretű porszáron, mint a két típusú daraszénen; továbbá a Cd és az Pb adszorpciójánál is szembetűnőek a különbségek. Az oxigéntartalmú funkciós csoportok spektrumainak intenzitása csökken, amely azt bizonyítja, hogy az adszorpciós folyamat a nagy polaritású oxigéntartalmú funkciós csoportokhoz kapcsolható (ilyen lehet pl. a huminsavak -COOH csoportja, amely fém-humátok keletkezését okozza). A folyamatban részt vesznek az agyagásványok -OH csoportjai is, hiszen ezeknek intenzitás-változásait mutatják az FT-IR spektrumanalízisek. A 8 mm alatti porszáron illitből/szmektitből kevesebbet tartalmaz, ugyanakkor magasabb a huminsav-tartalma, ez magyarázhatja a daraszénnél jobb adszorpciós tulajdonságait. Esetleg szerepet játszhat ebben magasabb kaolinit-tartalom is, melynek -OH csoportjai szintén részt vesznek az adszorpciós folyamatokban. Ugyanakkor a <8 mm alatti porszáron Si-O csoportja nem játszik szerepet az adszorpció folyamatában, annak intenzitása nem változott a spektrumokban. Az ólomion és a kadmiumion adszorpciója során bekövetkező spektrumváltozásokra magyarázattal szolgálhatnak a zeta-potenciál mérések során tapasztaltak.

6.3.3. Maximális adszorpciós kapacitás

Vizsgáltam a Langmuir maximális adszorpciós kapacitás és az átlagos szemcseméret közötti összefüggést. A vizsgálat elvégzése a kadmiumion esetében volt lehetséges, mivel abból állt rendelkezésre megfelelő mennyiségű adat. Megállapítottam, hogy a maximális adszorpciós kapacitás és a bakonyoszlapi barnaszén átlagos szemcsemérete közötti összefüggés kadmiumionok megkötése esetén *lineáris*, legyen szó akár kadmium-nitrátból származó kadmiumionokról (53. ábra), akár kadmium-acetátból származó kadmiumionokról (54. ábra).



53. ábra: Bakonyoszlopi barnaszén kadmium-nitrátból származó kadmiumionra vonatkozó maximális adszorpciós kapacitása a szemcseméret függvényében



54. ábra: Bakonyoszlopi barnaszén kadmium-acetátból származó kadmiumionra vonatkozó maximális adszorpciós kapacitása a szemcseméret függvényében

Az adszorpciós kísérletek során kapott eredményeket összehasonlítottam más hazai szenekével ill. közeli országokban bányászott szenekével.

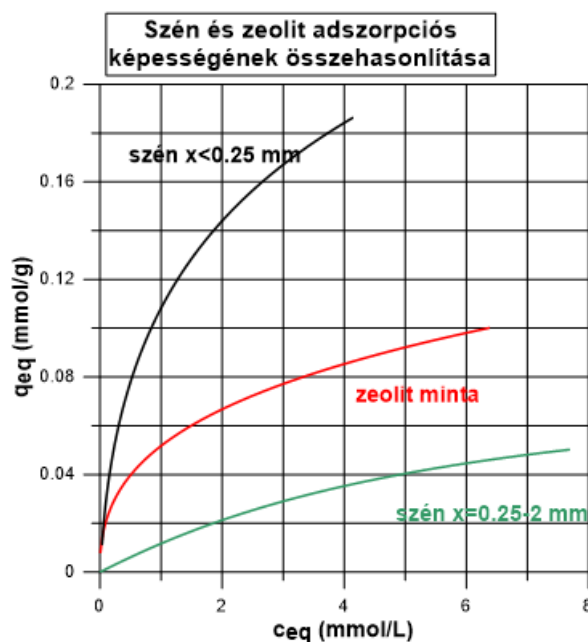
A fentebbiek szerint a maximális ólomionkötő kapacitás $\sim 0,017$ mmol/g Pb^{2+} ($x_{\text{allg}}=15,7$ mm, S/L arány=1:10) $c_{\text{eq}}=2,5$ mmol/L egyensúlyi koncentrációnál, legyen szó akár ólom-nitrát, akár ólom-acetát oldatból történő adszorpcióról. 1:40 S/L esetén, szintén Pb^{2+} ionok

adszorpcióját vizsgálva $x_{\text{átl}}=2,7$ mm szemcseméretű szénen $0,050$ mmol/g q_{max} volt elérhető $c_{\text{eq}}=2,5$ mmol/L egyensúlyi koncentrációnál. $x_{\text{átl}}=9,9$ mm szemcseméretű szénél, $c_{\text{eq}}=4$ mmol/L értéknél ugyanez $0,035$ mmol/g-nak adódott, míg $x_{\text{átl}}=15,7$ mm szemcseméret esetén, $c_{\text{eq}}=3,5$ mmol/L egyensúlyi koncentráció értéknél $0,032$ mmol/g volt a maximális kötőkapacitás.

A meghatározott izotermák alapján nyilvánvaló, hogy a számított maximális adszorpciós kapacitást növelni tudjuk, ha a.) csökkentjük a szén szemcseméretét b.) csökkentjük az adszorbens relatív mennyiségét (azaz a S/L arányt) c.) az egyensúlyi koncentráció maximális értékének növelésével (töményebb fémionoldatból indulunk ki, hogy elérjük az izoterma szaturációs szakaszát).

A maximális adszorpciós kapacitás az S/L arány 1:40-re való csökkentését követően $0,3548$ mmol/g Pb^{2+} értéknek adódott 250 mm alá aprított szénminta esetén. Azon kísérletek során, melyet S/L=1:100 aránnyal végeztünk el, amelyhez a kontakt idő 7 napnak lett megválasztva, napi 4 óra rázatással, a maximális adszorpciós kapacitás $0,481$ mmol/g-nak adódott (ebben az esetben csak a maximális kötőkapacitás meghatározása volt a cél, adszorpciós izoterma felvétele nem). Mindkét esetben észrevehető volt azonban, hogy ezek az értékek is meglehetősen alacsony c_{eq} értékhez tartoznak. Ennek következtében a tényleges maximális adszorpciós kapacitás vélhetően még az itt közöltekénél is magasabb Pb^{2+} érték. Cd^{2+} esetén ezek az értékek lényegesen alacsonyabbak, $0,2$ mmol/g Cd^{2+} a jellemző adat; viszont ezek lényegesen magasabb c_{eq} értékekhez tartoznak, az izoterma tehát a szaturációs szakaszig is meghatározható volt.

A szennyvíziszap stabilizációs kísérletek során adalékanyagként a szén mellett zeolitot is használtunk. Ezért összevetettük a szén maximális adszorpciós képességét a stabilizációs kísérletek során használt zeolitéval. Ezt az 55. ábra szemlélteti.



55. ábra: Szén és zeolit minták adszorpciós izotermái

Az 55. ábrán a két különböző szemcseméretű szén és a zeolit kadmiumion adszorpciós izotermáit hasonlítottam össze, látható, hogy a 0,25 mm alá aprított szénminta adszorpciós tulajdonságai jobbak a használt zeoliténál (melynek szemcsemérete $x_{50}=0,3$ mm volt). A 0,25-2 mm szemcseméretű szén adszorpciós képessége, amely már tehát lényegesen nagyobb szemcseméretű a használt zeolitnál, elmarad a zeolit mintáétól.

7. Szennyvíziszappal végzett kísérletek és eredményei

7.1. Kavitáció bizonyítása

Az áramlástechnikai berendezésben végzett szennyvíziszap-kezeléses kísérleteket megelőzően a kutatómunka keretében célunk volt megvizsgálni, hogy a kavitációs kamrában valóban megvalósul-e a szennyvíziszap struktúrájának fragmentációjához szükséges kavitáció, azaz igazolódik-e a 3. fejezetben említett hipotézis. Dr. Bolló Betti numerikus modellezéssel bebizonyította, hogy a 4. fejezetben részletezett kialakítású járókerekek tüskéinek környezetében valóban képződnek kavitációs gőzbuborékok. Megállapította, hogy nagy áramlási sebesség esetén nagy mennyiségű gőzbuborék keletkezik, míg a járókeréken elhelyezkedő tüskék alakja nem befolyásolja jelentősen a mennyiségüket. A nagy számú gőzbuborék jelentős felület-roncsoló hatással rendelkezik. A túl nagy áramlási sebesség azonban kerülendő, mert a berendezés tönkremehet. A hőmérséklet és a nyomás is befolyásolja a megjelenő kavitációs gőzbuborékok mennyiségét: a hőmérséklet és a nyomás növelésével is több buborék képződik, ám túl magas hőmérséklet (40 °C felett) esetén

csökkenhet a számuk. Azt is figyelembe kell venni, hogy a rotor mozgásával hő termelődik a berendezésben (Bokányi et al., 2022).

7.2. Az áramlástechnikai berendezésben a kevert iszappal végzett kísérletek eredményei

A vizsgálatokat megelőzően az áramlástechnikai berendezéssel, tiszta vizet és dudari szenet tartalmazó modell-szuszpenziókkal elvégzett kísérletekből kiderült, hogy a kezelés során az adalékanyag aprózódik, a fajlagos felülete és az adszorpciós képessége pedig megnő. Az 1,7 mm 80%-os szemcseméretű dudari szén adalékanyag 5 tömeg %-ban iszaphoz történő keverése esetén már 5 perc 1000 1/min fordulatszámmal elvégzett hidrodinamikai kezelés során 1,2 mm-re csökken az x_{80} értéke, ami magasabb fordulatszámon, hosszabb kezeléssel tovább, 0,7-0,9 mm-re csökkenthető. Az is megállapítható volt, hogy a szuszpenzióban a szilárd fázis részarányának növelése csökkentette az aprózódást. A kisebb szemcseméretű szemcsék a kezelés során érdeesebb felületűnek bizonyultak, így vélhetően azok játszhatnak nagyobb szerepet a roncsolás során (Szedlák, 2020).

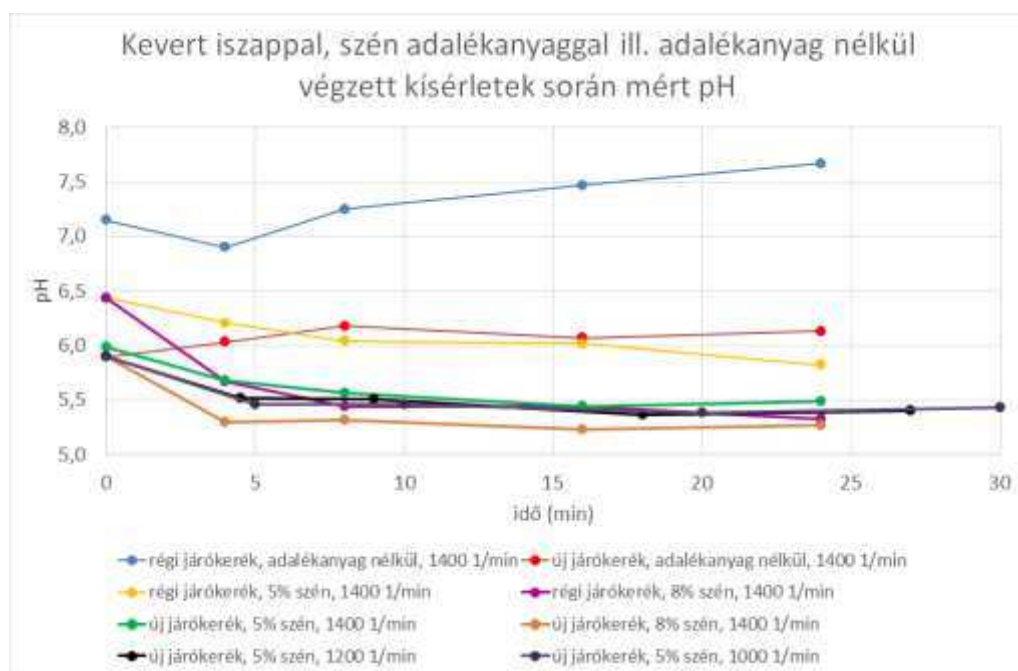
Ezt követően került sor a kevert szennyvízzsappal való vizsgálatokra adalékanyag nélkül, valamint szén és zeolit adalékanyaggal (5 ill. 8 m/m %). Az ÁTB fordulatszáma ekkor minden esetben 1400 1/min volt. Ezt követően végeztünk kísérletsorozatokat 5 m/m % szén adagolása mellett a fordulatszám változtatásával (1000; 1200, ill. 1400 1/min; mintavételek időpontja: 2022. január 24-25.), valamint egy kontroll kísérletsorozatot adalékanyag nélkül (mintavétel időpontja: 2022. január 25-26.), 1400 1/min fordulatszámon. Ez utóbbi méréseket egy módosított, járókerékkel végeztük a hatékonyságának összehasonlítása céljából, amely jelenleg szabadalmazási eljárás alatt van. Épp ezért az új járókerék részleteit itt nem közlöm, valamint ezen kutatási rész részletes megtárgyalása nem tárgya a disszertációnak.

A járókerekek közötti különbségről elmondható, hogy az újabb fejlesztésű előnyösebb geometriájú, és projekt munkatársak bebizonyították róla szimulációval, hogy nagyobb kavitációt eredményez az alkalmazása. Az én feladatom a kutatómunka során az eredményességének a tesztelése volt.

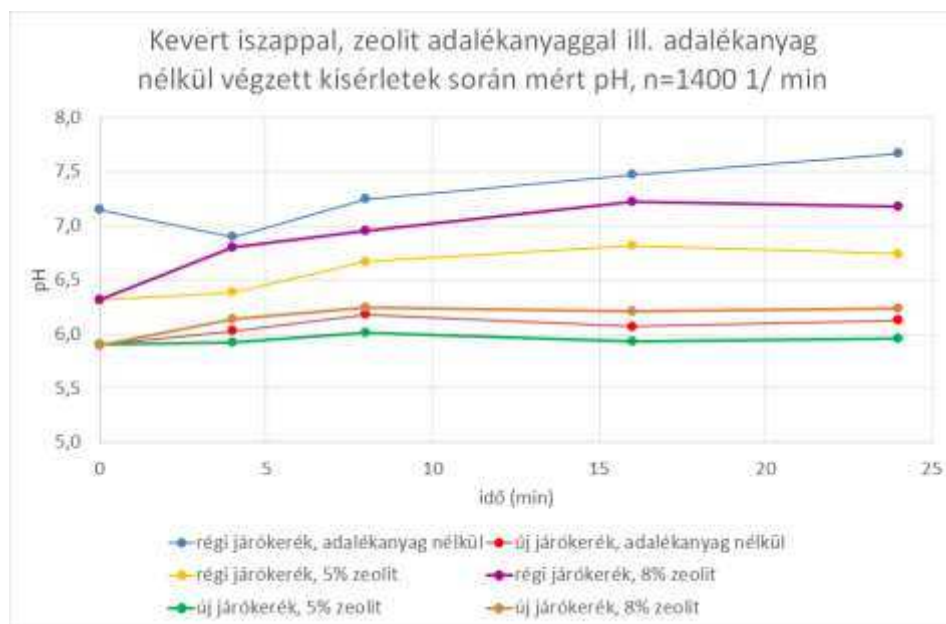
A mérési sorozatok részletes eredményeit a 5. sz. mellékletben, az M13-M14. táblázatokban közlöm. A kísérletek során tapasztaltakat a következő alfejezetekben elemzem.

7.2.1. A pH változása

A dudari szén adalékanyaggal elvégzett kísérletek során mért pH változásokat az 56. ábrán szemléltetem, míg az 57. ábrán láthatóak a zeolit adalékanyaggal mért pH változások. Mindkét ábrán feltüntettem az adalékanyag nélküli kísérletek adatpontjait is.



56. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, szén adalékanyaggal, ill. anélkül elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért pH



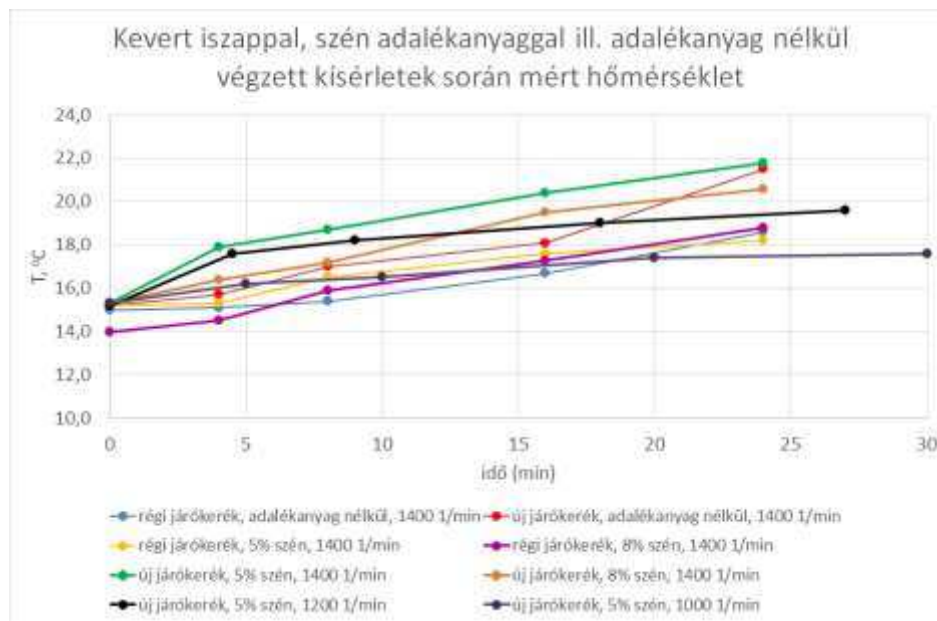
57. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, zeolit adalékanyaggal, ill. anélkül, 1400 1/min fordulatszámon elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért pH

A kezelések során a pH alakulását több tényező és jelenség befolyásolja. Az egyik befolyásoló tényező az adalékanyag. Így Janetasari (2022) megállapította, hogy a dudari szén keverésben lévő vizes szuszpenziójában a pH az ÁTB alkalmazása és szennyvíziszap jelenléte nélkül is csökken 6,5 értékről kb. 5,0 értékre, tehát a szénből savas jellegű vegyületek – ilyenek lehetnek elsősorban a porszénben 30% feletti arányban jelen lévő huminsavak –

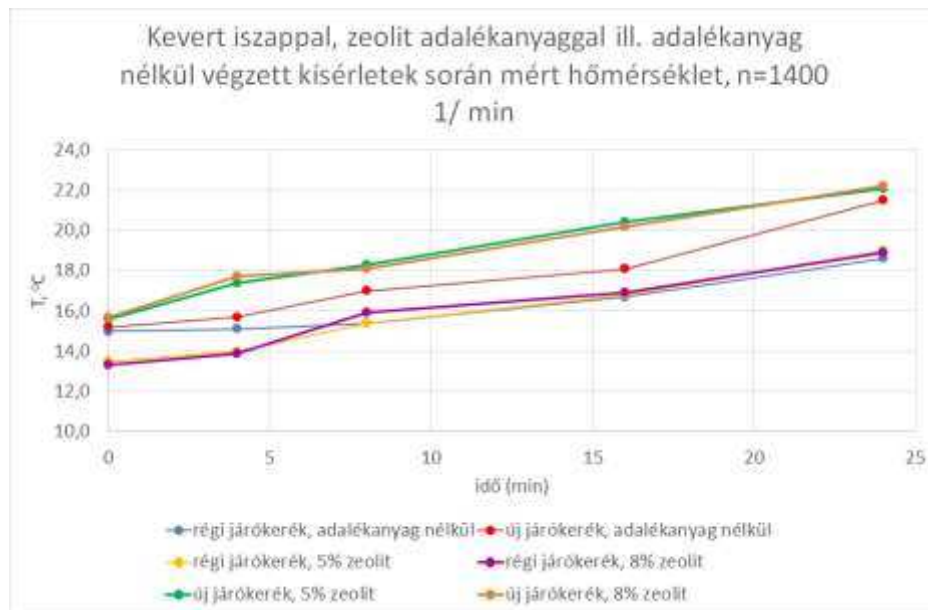
kioldódása megy végbe. A másik ilyen tényező az ÁTB-ben kialakuló kavitáció, amely OH^- gyökök felszabadulásához vezet. Továbbá befolyásolja a pH-t a szennyvíziszap, valamint a kavitációs állapot miatt létre jövő mikrojelenségek is: strukturális változások következnek be, a szerves makromolekulák fragmentálódnak, a sejtek szétszakadnak, enzimek szabadulnak fel, az újonnan felszabaduló vegyületek pedig módosíthatják a kémhatás erősségét. A pH alakulása mindezeknek eredőjeként értelmezhető. Az 56-57. ábrákon látható, hogy adalékanyag hozzáadása nélkül kismértékű pH növekedés volt tapasztalható. Az 57. ábrán látható, hogy zeolittal végzett kísérletek során az a pH értéke ugyancsak nőtt. Ugyanakkor a dudari szénporral történő kezelések (56. ábra) hatására pH minden esetben csökkent. Ez a csökkenés a vizsgálatok többségében jelentős mértékű volt. Tehát elmondható, hogy az OH^- gyökök kavitációs felszabadulását a savas jellegű huminsavak részbeni kioldódása a szénből túlkompenzálja.

7.2.2. A hőmérséklet változása

A dudari szén adalékanyaggal elvégzett kísérletek során mért hőmérséklet-változásokat az 58. ábrán szemléltetem, míg az 59. ábrán láthatóak a zeolit adalékanyaggal mért hőmérséklet-változások. Mindkét ábrán feltüntettem az adalékanyag nélküli kísérletek adatpontjait is.



58. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, szén adalékanyaggal elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért hőmérséklet

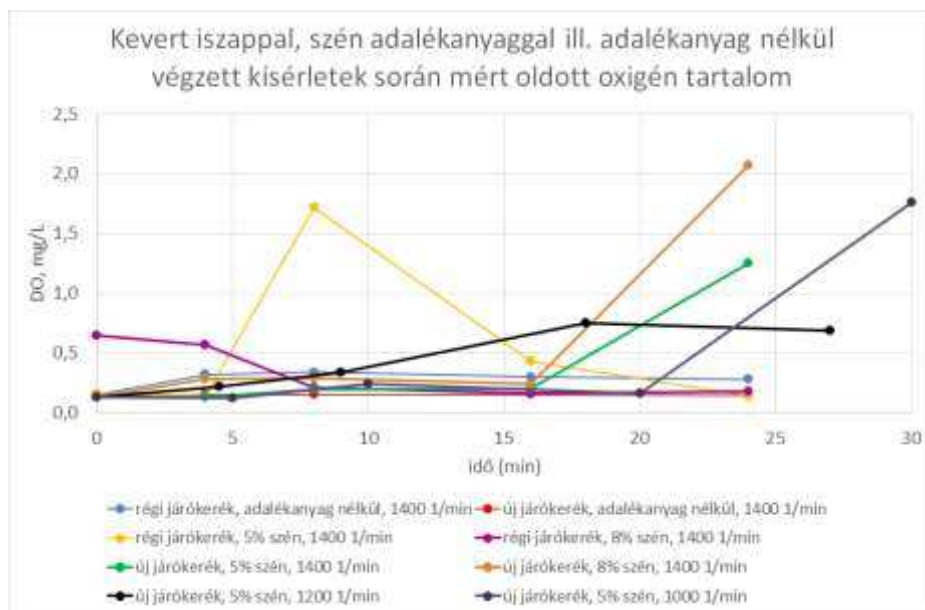


59. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, zeolit adalékanyaggal, $n=1400$ 1/min fordulatszámon elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért hőmérséklet

Az eredmények egyértelműen bizonyítják a kezelt szuszpenzió fokozatos melegedését a kezelési idő függvényében. Megfigyelhető, hogy az adalékanyag nélkül végzett kísérletek esetében a melegedés mértéke alacsonyabb, mint a szén vagy zeolit adalékanyaggal végzett kísérletek esetén, ennek oka nagy valószínűséggel a csősúrlódásból adódó többlet hő.

7.2.3. Az oldott oxigéntartalom (DO) változása

A dudari szén adalékanyaggal elvégzett kísérletek során mért oldott oxigéntartalom-változásokat a 60. ábrán szemléltetem, míg a 61. ábrán láthatóak a zeolit adalékanyaggal mért oldott oxigéntartalom-változások. Mindkét ábrán feltüntettem az adalékanyag nélküli kísérletek adatpontjait is.



60. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, szén adalékanyaggal elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért oldott oxigéntartalom



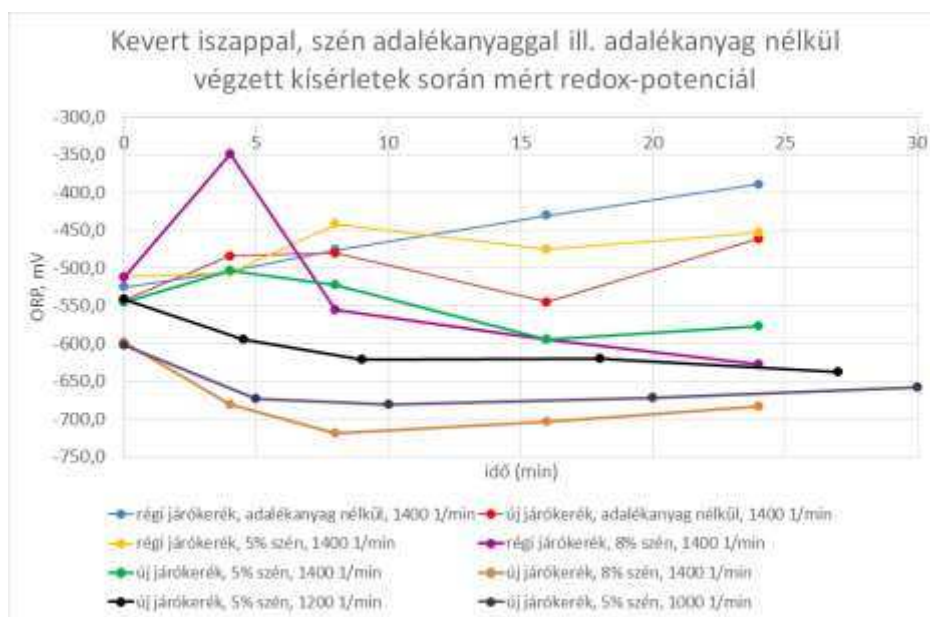
61. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, zeolit adalékanyaggal, n=1400 1/min fordulatszámon elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért oldott oxigéntartalom

A 60-61. ábrákon megfigyelhető, hogy adalékanyag alkalmazása nélkül első 8 perces kezelés alatt enyhén nő az oldott oxigén tartalom a régi járókerék alkalmazása mellett, utána stagnál vagy minimálisan változik az idő függvényében. Ennek oka, az első időszakban a kavitációval képződött oxigén jelenik meg, amelynek mértéke 8 perc után csökken, mivel elhasználódik a biokémiai oxidációra. Hasonló jellegű az új járókerék melletti oxigéntartalom alakulása, időben jobbra való eltolódással (16, ill. 24 perc).

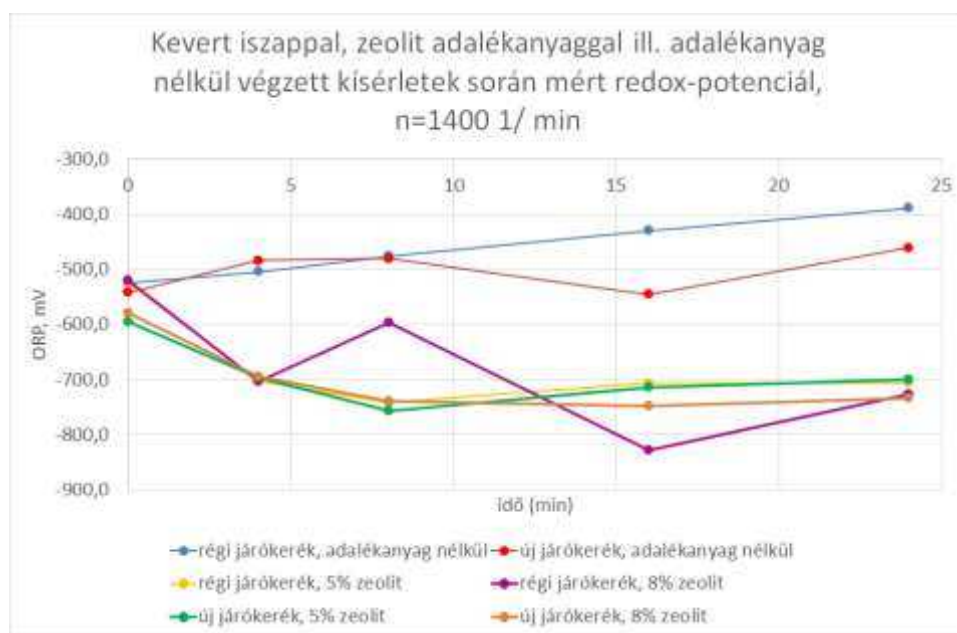
Az adalékanyagokkal végzett kezelés közbeni oldott oxigén tartalom változások (57-58. ábrák) esetén az értékek a kezelés hatására lejátszódó folyamatok eredőjeként alakulnak. Az új forgórészszel, szén adalékanyaggal elvégzett kísérleteknél megfigyelhető, hogy a vizsgálatok végén jelentős az oxigén felszabadulása (57. ábra). Ez a régi forgórészszél nem, vagy csak kevésbé volt megfigyelhető. Itt is megfigyelhető, hogy az oldott oxigén tartalom emelkedése a régi járókerék esetén hamarabb bekövetkezik, mint az új járókerék esetén. Ugyanakkor zeolit adalékanyagnál ez nem volt tapasztalható (58. ábra), ami alapján arra következtethetünk, hogy a szén adalékanyaggal – a komplexitása miatt - eredményesebb a kezelés.

7.2.4. A redox-potenciál (ORP) változása

A dudari szén adalékanyaggal elvégzett kísérletek során mért oldott redox-potenciál változásokat a 62. ábrán szemléltetem, míg a 63. ábrán láthatóak a zeolit adalékanyaggal mért redox-potenciálváltozások. Mindkét ábrán feltüntettem az adalékanyag nélküli kísérletek adatpontjait is.



62. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, szén adalékanyaggal elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért redox-potenciál



63. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, zeolit adalékanyaggal, $n=1400$ 1/min fordulatszámon elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért redox-potenciál

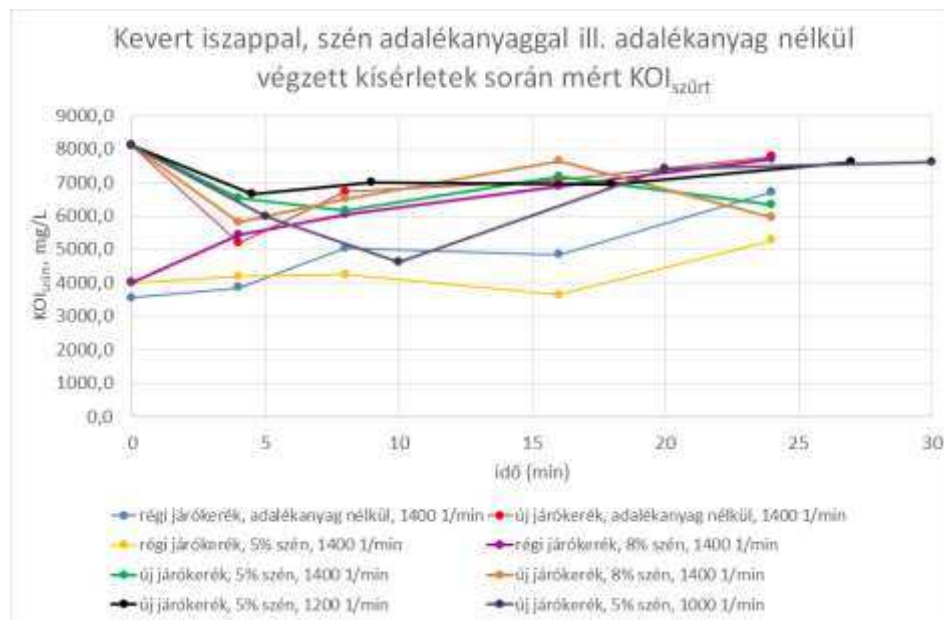
Adalékanyag nélkül végzett kísérletek esetén (62-63. ábra) a redox-potenciál változása azt mutatja, hogy a régi forgórész alkalmazásával a kezelt kevertiszap reakcióképessége a kezelés közben folyamatosan nő, az új forgórész viszont kevésbé támogatja a reakcióképesség javulását.

A 62. ábrán a szénporos kezelés redox-potenciálra gyakorolt hatása látható. Az 5 % szénpor bekeverése az eredeti forgórészrel végzett kísérlet esetében kismértékű javulást hozott, míg a továbbfejlesztett járókerék esetén a redox-potenciál minimális ingadozással változatlan maradt. A 8 % szénpor bekeveréssel a változás mértéke nagyobb. Az eredeti járókerék alkalmazása mellett az első 4 percben jelentősen növekszik a szennyvíziszap reakcióképessége, utána a lejátszódott reakciók következtében erősen visszaesik. A továbbfejlesztett forgórész alkalmazásakor a reakcióképesség első időszaktól romlik, majd 8 perc után kezd újra javulni.

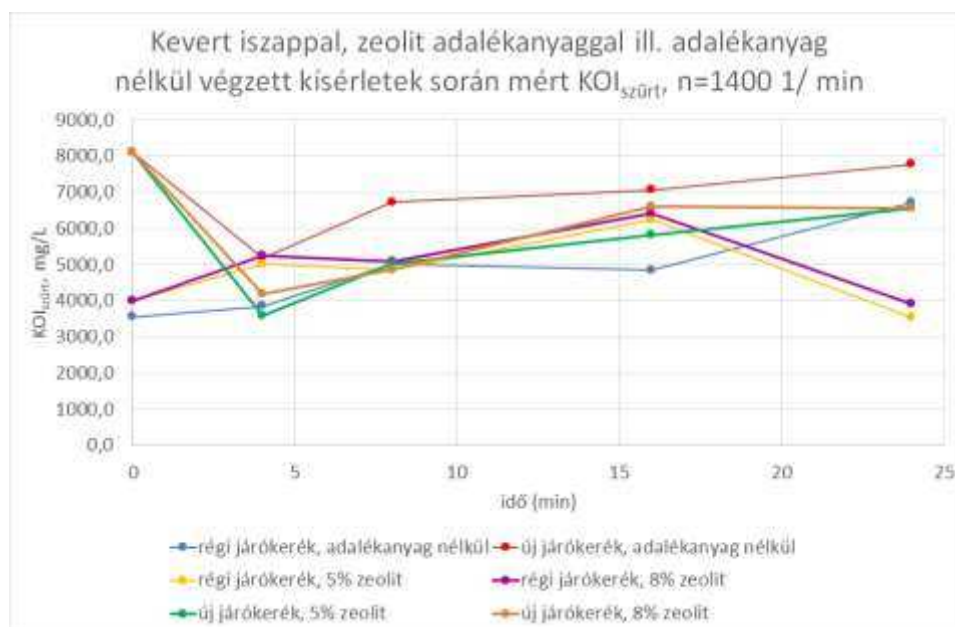
A zeolittal végzett kezelés alatt a szennyvíziszap redox-potenciálja (63. ábra) gyakorlatilag három esetben a kezelés első fázisában erősebben csökken, majd stagnál, illetve kismértékben javul. Kivétel az eredeti berendezésnél 8 % zeolitpor bekeverésének hatására, amikor is a redox-potenciál következetesen csökkent, majd növekedett, aztán ismételt csökkenést, majd növekedést.

7.2.5. A szűrt KOI változása

A dudari szén adalékanyaggal elvégzett kísérletek során mért szűrt KOI változásokat az 64. ábrán szemléltetem, míg az 65. ábrán láthatóak a zeolit adalékanyaggal szűrt KOI változások. Mindkét ábrán feltüntettem az adalékanyag nélküli kísérletek adatpontjait is.



64. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, szén adalékanyaggal elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért szűrt KOI értékek



65. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, zeolit adalékanyaggal, n=1400 l/min fordulatszámon elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért szűrt KOI értékek

A szűrt (oldott) KOI (64-65. ábra) azt mutatja az adalékanyag nélküli kísérletek esetén, hogy a kezelés hatására folyamatos az emelkedése, a szerves anyagok beoldódása; a

mikroorganizmusok és kisméretű pelyhes anyagok feltáródása, szerves makromolekulák fragmentálódása és oldatba való bediffundálása révén. A továbbfejlesztett forgórész hatására a kezelés első időszakában a KOI csökken, aztán itt is megtörténik az emelkedése, ami a fent leírt feltáródással függ össze.

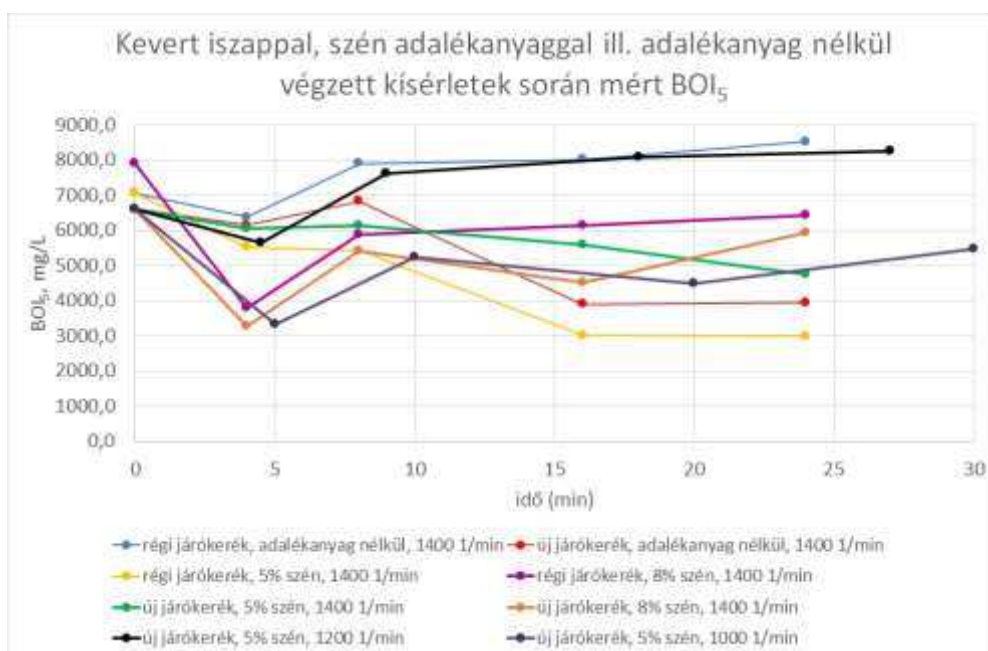
A 64. ábrán a dudari szénporral végzett kezelés KOI értékre gyakorolt hatása látható a szennyvíziszap folyadék fázisában. Az eredeti berendezés esetében a nagyobb fajlagos adalékanyag bekeverés nagyobb szervesanyag beoldódást eredményez, a továbbfejlesztett berendezésben a szűrt KOI változás hullámzó, csökkenő és növekedő, a lejátszódó mikrofolyamatok és reakciók függvényében.

A különböző fordulatszámon, szén adalékanyaggal végzett kísérletekre (64. ábra) elmondható, hogy a kezelési idő első időszakában minden esetben csökken a $KOI_{szűrt}$, azaz oxidáció jellemző erre a szakaszra, majd utána a feltáródás hatására a KOI érték növekedése figyelhető meg.

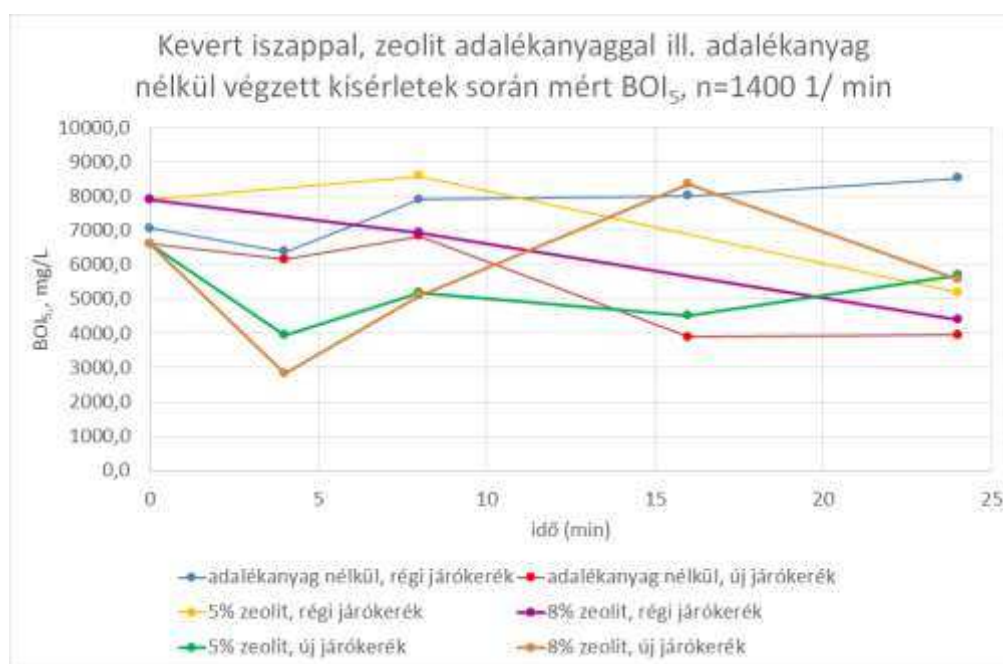
A 65. ábrán látható a kezelés közben az oldott (szűrt) KOI értékek alakulása a zeolit adalékanyaggal végzett kísérletek során. A továbbfejlesztett forgórész alkalmazásakor megfigyelhető volt, hogy az értékek eleinte csökkennek, azaz ez időtartamban a szerves vegyületek bomlása következik be, majd az erőteljesebb fragmentálódás, feltáródás, illetve a kolloid méretű szerves anyagok beoldódása az oxidációs folyamatok mellett megy végbe. Ezzel ellentétben az eredeti berendezésben a KOI érték kisebb ingadozással a 16. perccig növekszik és csak ezután jelentkezik a csökkenés, azaz az oxidáció csak ezután lesz domináns. Ez azt jelenti, hogy mind a szénpor bekeverés, mind a továbbfejlesztett berendezés alkalmazása jobban segíti a különböző mikrojelenségek lejátszódását.

7.2.6. A BOI_5 változása

A dudari szén adalékanyaggal elvégzett kísérletek során mért BOI_5 változásokat az 66. ábrán szemléltetem, míg az 67. ábrán láthatóak a zeolit adalékanyaggal mért BOI_5 változások. Mindkét ábrán feltüntettem az adalékanyag nélküli kísérletek adatpontjait is.



66. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, szén adalékanyaggal elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért BOI_5 értékek



67. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, zeolit adalékanyaggal, $n=1400$ l/min fordulatszámon elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során mért BOI_5 értékek

Ami a BOI_5 értékek alakulását illeti, szinte minden esetben megfigyelhető egy általános trend. Az első 4 percben csökkennek az értékek, ami a szerves vegyületek lebontására utal. Ezt követően a szennyvíziszap fragmentálódásának eredményeképp újabb szerves vegyületek kerülnek folyadék fázisba. A 8. perctől kezdve, attól függően, hogy ez a hatás érvényesült

jobban, vagy az, hogy további lebontás történt, a BOI_5 értékek nőttek vagy csökkentek, de összességében ugyanabban a tartományban maradtak (66-67. ábra).

Adalékanyag nélkül végzett kísérletek esetén elmondható, hogy a régi járókerékkel a kezelés végére inkább a BOI_5 növekedése volt megfigyelhető, azaz erőteljesebb volt az újabb szerves vegyületek beoldódása. Ugyanakkor a módosított forgórészrel történő kezeléskor a BOI_5 csökkenését követő emelkedés nem olyan jelentős, ami viszont arra utal, hogy nagyobb részben lebontó folyamatok mentek végbe (66-67. ábrák).

Az adalékanyagokkal végzett kísérletek eredményeit nézve az figyelhető meg, hogy a kezdeti csökkenést követően a dudari szén esetén (66. ábra) általánosságban alacsonyabb értékekre emelkedett vissza a BOI_5 , mint zeolit esetén (67. ábra), azaz a szén bekeverése valamelyest jobban támogatta a lebontó folyamatokat, mint a zeolit. Hasonló figyelhető meg a fordulatszámot illetően (66. ábra): magasabb fordulatszámon a lebomlás erőteljesebb volt, mint az újabb szerves vegyületek felszabadulása által megvalósuló BOI_5 növekedés.

Szén adalékanyagnál (66. ábra) megfigyelhető volt, hogy magasabb tömegarányú bekeverés esetén erőteljesebb szennyvíziszap-fragmentáció volt jellemző: a BOI_5 értéke a kezelés végén inkább emelkedő jelleget mutatott. Alacsonyabb BOI_5 értékek voltak megfigyelhetők az 5%-os bekeverésnél, ami a lebontó folyamatok dominanciájára utal. Zeolit adalékanyagnál nem mutatkozik trend a bekeverés tömegaránya és a kezdeti BOI_5 csökkenést követő folyamatok (lebomlás vagy újabb vegyületek felszabadulása) eredője között (67. ábra).

Szintén nem vonható le egyértelmű következtetés a két különböző járókerék hatására vonatkozóan (66-67. ábra).

7.2.7. A teljesítményfelvétel és az energiafelhasználás alakulása

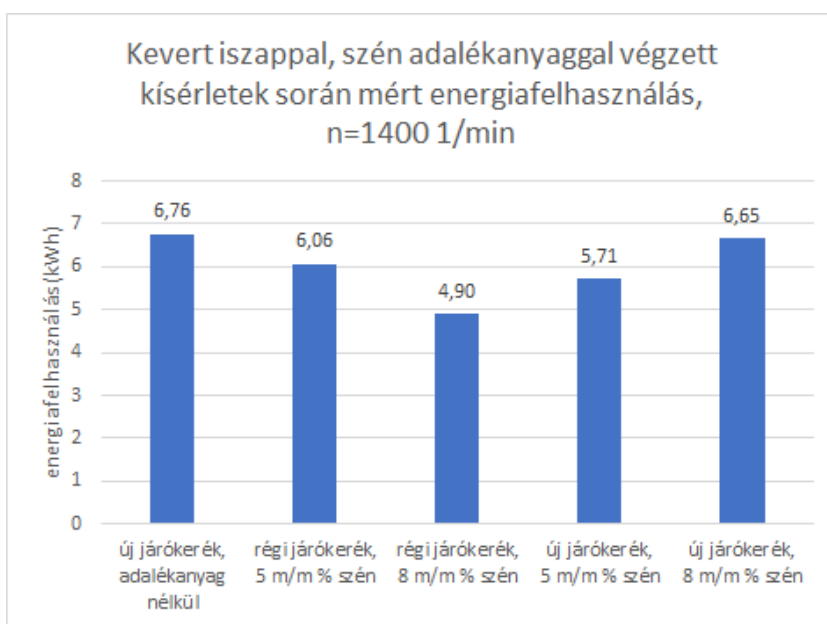
A 68-69. ábrák az áramlástechnikai berendezés villamosenergia felhasználását mutatják dudari szén adalékanyaggal, ill. anélkül végzett kísérletek esetén, 1400 1/min fordulatszámon. Az áramlástechnikai berendezés teljesítmény-felvételére vonatkozó adatait a 6. sz. mellékletben, az M5-M7. ábrákon szemléltetem. Energiafelhasználás-adattal adalékanyag nélküli kísérleteket illetően csak az új járókerékkel rendelkezünk.

Az adalékanyag nélkül végzett kísérletek során mért teljesítményfelvétel-adatok (68. és 69. ábrák) azt bizonyítják, hogy az iszap aprózódásának hatására a teljesítményfelvétel folyamatosan csökken, viszont a módosított forgórész az erősebb keverés hatására valamivel több energiát igényel, mint az eredeti berendezés.

A 68-69. ábrákon megfigyelhető, hogy az adalékanyag nélküli kísérleteknél nagyobb teljesítményfelvétel és energiafelhasználás volt mérhető, mint a szén adalékanyagnál. Ez

egyértelműen annak tudható be, hogy az adalékanyag hozzájárul a szennyvíziszap struktúrájának megváltozásához, valamint a fragmentálásához, azaz szerves makromolekulák könnyebben szakadnak szét, ezáltal kisebb a hidraulikus ellenállása az iszapnak, így kevesebb a kezelés során az energiaigény.

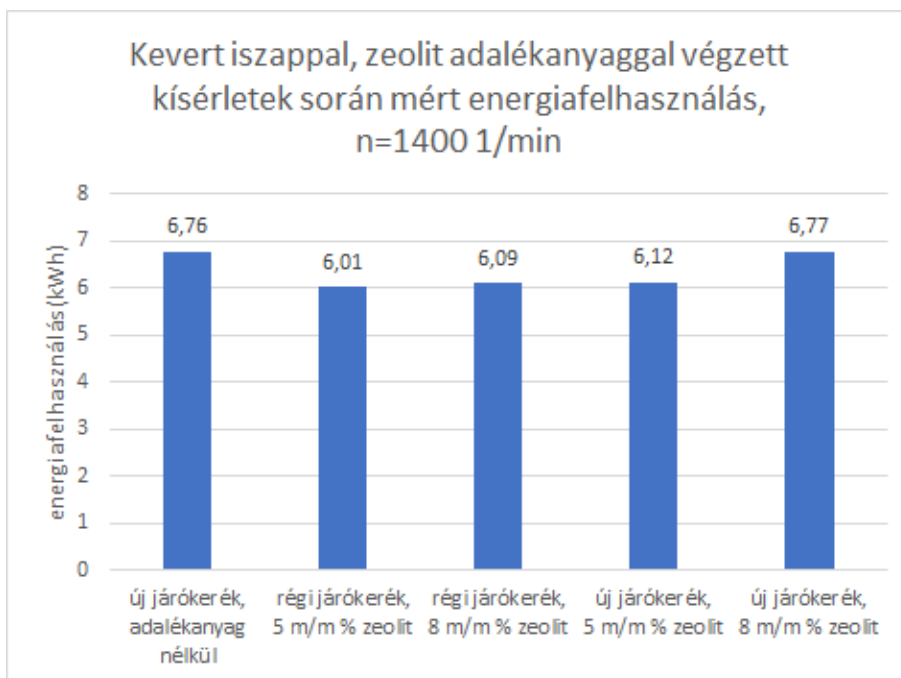
A 68. ábra az áramlástechnikai berendezés teljesítményfelvételét, illetve villamosenergia felhasználást mutatja szén adalékanyaggal végzett kísérletek esetén. A mérések szerint a továbbfejlesztett forgórész ezúttal is valamivel nagyobb energiaigényű. A hidrodinamikai kezelés tartózkodási ideje alatt a teljesítményfelvétel folyamatosan csökken minden esetben, ami a szuszpenzió jellegének megváltozásának (elsősorban a fragmentálódásának, a szállíthatóságnak megváltozásának) következménye. Az energiafelhasználásnál az eredeti berendezésnél a nagyobb tömegarányban bekevert szénpor esetében kisebb az energiafelhasználás, amely szintén annak köszönhető, hogy a több szénpor eredményesebben változtatja meg a struktúráját a szennyvíziszapnak, fragmentálja a szerves makromolekulákat.



68. ábra: A kevert iszappal végzett tesztelési kísérletek során az áramlástechnikai berendezés energiafelhasználásának alakulása adalékanyag nélkül ill. szén adalékanyaggal, $n=1400$ 1/min fordulatszám mellett

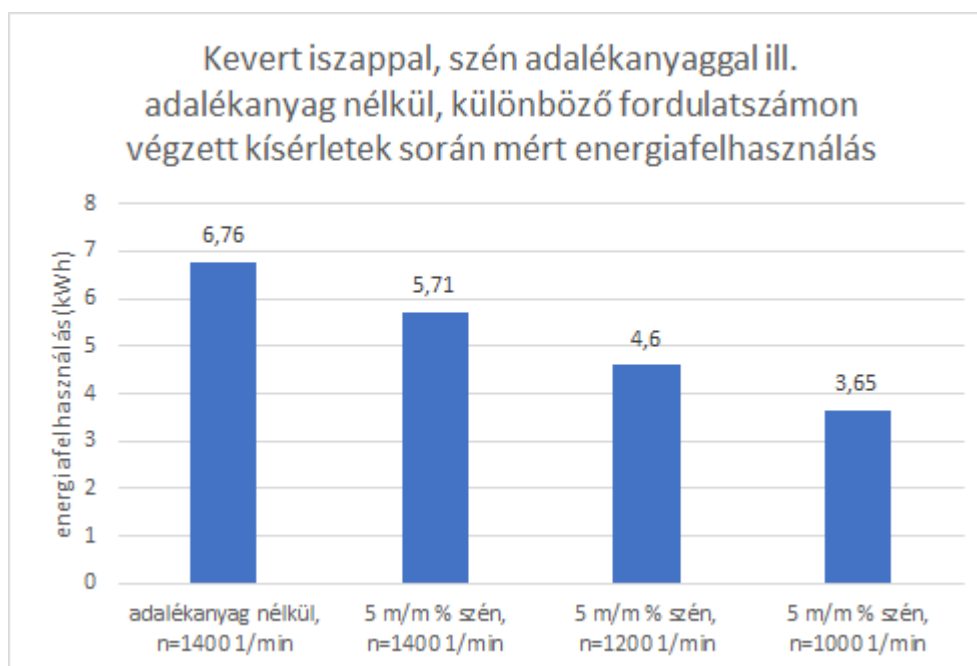
Az áramlástechnikai berendezés energiafelhasználását a 69. ábra mutatja zeolit adalékanyag bekeverésével végzett kísérletek során, 1400 1/min fordulatszám mellett. A mért értékek alapján elmondható, a továbbfejlesztett forgórész esetén nem kisebbek az értékek, mint az eredeti konstrukcióban. A szén és zeolit adalékanyaggal végzett kísérletek során mért adatok összehasonlításakor megfigyelhető, hogy a zeolitos kezelés kismértékben több villamos energiát fogyaszt. Ugyanakkor ez a fogyasztás a régi járókerék esetében mindkét tömegarányú bekeverésnél, az új járókeréknél pedig az 5 % tömegarányú zeolit

alkalmazásánál még mindig kevesebb, mint az adalékanyag nélkül végzett kísérletek esetén. Tehát az iszap struktúrájának fragmentációjához a zeolit is hozzájárul, bár kisebb mértékben, mint a dudari szén.



69. ábra: A kevert iszappal végzett tesztelési kísérletek során az áramlástechnikai berendezés energiafelhasználásának alakulása adalékanyag nélkül ill. zeolit adalékanyaggal, $n=1400$ 1/min fordulatszám mellett

A 70. ábrán a kezelés során az áramlástechnikai berendezés energiafelhasználását foglalom össze szén adalékanyag használata mellett, különböző fordulatszámokon.



70. ábra: Az energiafelhasználás alakulása kevert iszappal, 5 %-ban adagolt szénpor adalékanyaggal végzett kísérletek során a továbbfejlesztett járókerék használatával

Ezek szerint megállapítható, hogy az energiaigény egyenesen arányos a fordulatszámmal. Ebben az esetben is bizonyosodik, hogy adalékanyag nélkül a legnagyobb mértékű az iszapkezelés energiaigénye az iszap szerteágazó, pelyhes struktúrája, előnytelen morfológiája következtében. A dudari szén jelentősebb feltáródást okoz, nagyobb mértékben fragmentálja a szennyvíziszap szerves makromolekuláit, aminek következtében megváltozik az iszap struktúrája, áramoltatása kisebb energiát igényel.

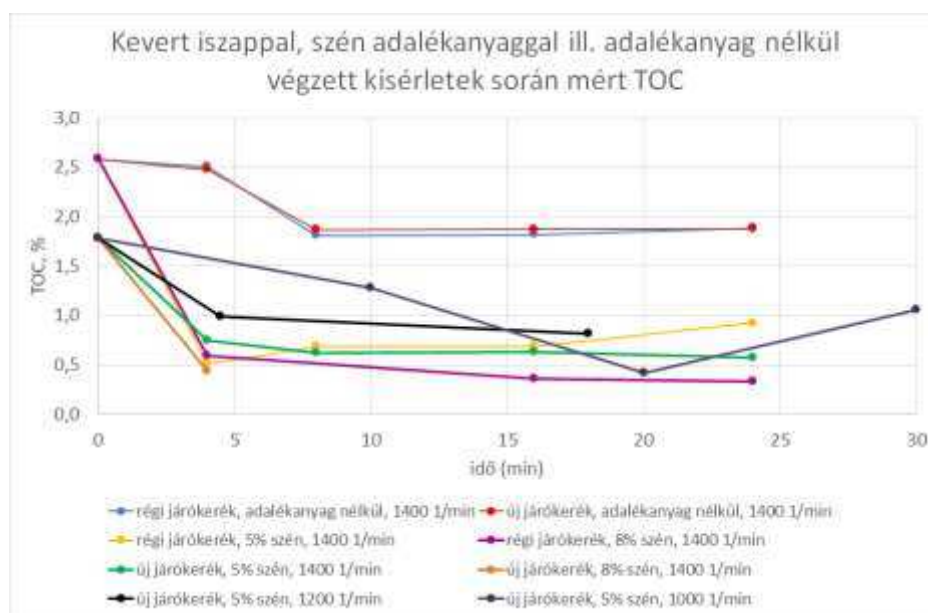
E tesztelési kísérletekből levonható következtetés, hogy alacsonyabb fordulatszám is jelentős iszapkezelési eredménnyel jár, de a magasabb fordulatszám jelentősebb feltáródást és az iszapban levő anyagok reakcióképességét kedvezőbben alakítja.

7.3. Összes szerves széntartalom (TOC) meghatározás eredményei kevert iszap mintákon

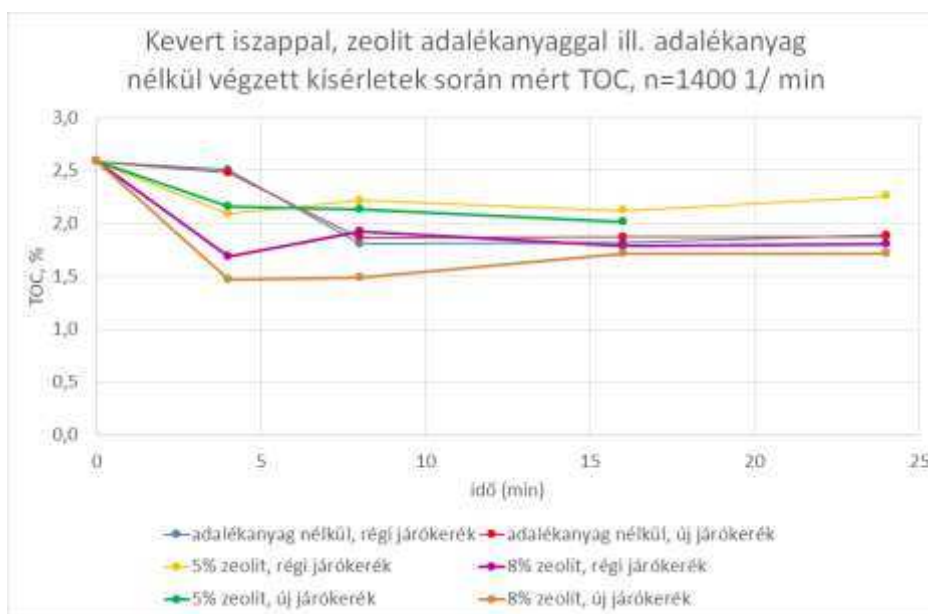
A mérési sorozat során a kevert iszap különböző kezeléseiből (adalékanyag nélkül, különböző mennyiségű szén és zeolit adalékanyaggal, különböző fordulatszámon, a régebbi és az újabb tervezésű járókerékkel) származó mintákon mért TOC adatokat (az adalékanyag összes szerves széntartalmával, 57%, korrigálva) az 5. mellékletben, az M15. táblázatban foglaltam össze. A TOC eredményeket % egységekben fejeztem ki (mg/kg egység tízezred része, $\rho=1 \text{ kg/dm}^3$ sűrűség esetén a mg/L egység tízezred része), mivel a minták fázisszétválasztása nem történt meg, az eredeti minta térfogata így nem volt ismert.

A dudari szén adalékanyaggal elvégzett mérésekből származó mintákra meghatározott TOC értékeket a 71. ábrán szemléltetem, míg az 72. ábrán láthatóak a zeolit adalékanyaggal mért TOC értékek. Mindkét ábrán feltüntettem az adalékanyag nélküli kísérletek mintáinak adatpontjait is.

A hiányzó adatpontok az új járókerékkel végzett kísérletek görbéin sikertelen mérések következményei.



71. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, szén adalékanyaggal elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek mintáira meghatározott TOC értékek



72. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, zeolit adalékanyaggal, n=1400 1/min fordulatszámom elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek mintáira meghatározott TOC értékek

Az adalékanyag nélkül végzett kísérletek eredményeit vizsgálva elmondható, hogy a régi járókereket az újjal összevetve a TOC csökkenés görbéje nagyon hasonló. Mindkét esetben megfigyelhető bizonyos fokú stabilizáció (71-72. ábra).

A dudari szén adalékanyaggal végzett kísérletek (71. ábra) során tapasztalt TOC változásokat illetően egyértelmű csökkenés látható. Ez a sikeres stabilizációs folyamatoknak tulajdonítható. Az ábrákon az is megfigyelhető, hogy 8 % dudari szén adagolása még jelentősebb TOC csökkenéshez vezet.

A fordulatszám hatása kevésbé egyértelmű (71. ábra), meghatározott TOC értékek egymás körül szórnak, trend nehezen állapítható meg, hogy az alacsonyabb vagy a magasabb fordulatszám kedvezőbb lenne e tekintetben.

A zeolit adalékanyaggal végzett kísérletek (72. ábra) során tapasztalt TOC változásokat illetően megfigyelhető, hogy bizonyos fokú TOC csökkenés ezekben az esetekben is végbement az áramlástechnikai berendezéssel végzett kísérletek során (bizonyos fokú stabilizáció megvalósult), de ez elmarad a dudari szén adalékanyag hatékonyságától. Az ábrákon az is megfigyelhető, hogy a régi járókerékkel végzett kísérletek során 8% zeolit adagolása még jelentősebb TOC csökkenéshez vezet.

A legerőteljesebb TOC csökkenés tehát a dudari szén adalékanyagnál figyelhető meg, de csökkenő tendencia figyelhető meg zeolit adalékanyaggal és adalékanyag nélkül is. Adalékanyag nélküli kísérleteknél az is látszik, hogy a csökkenés kezdete eltolódik 4 percről 8 percre. Mindez azt bizonyítja, hogy a dudari szén a legalkalmasabb adalékanyag a szennyvíziszap ÁTB-ben megvalósuló stabilizációs kezelésére.

7.4. Az áramlástechnikai berendezésben elvégzett kísérletek során lezajló változásokat legjobban jellemző mutatószám

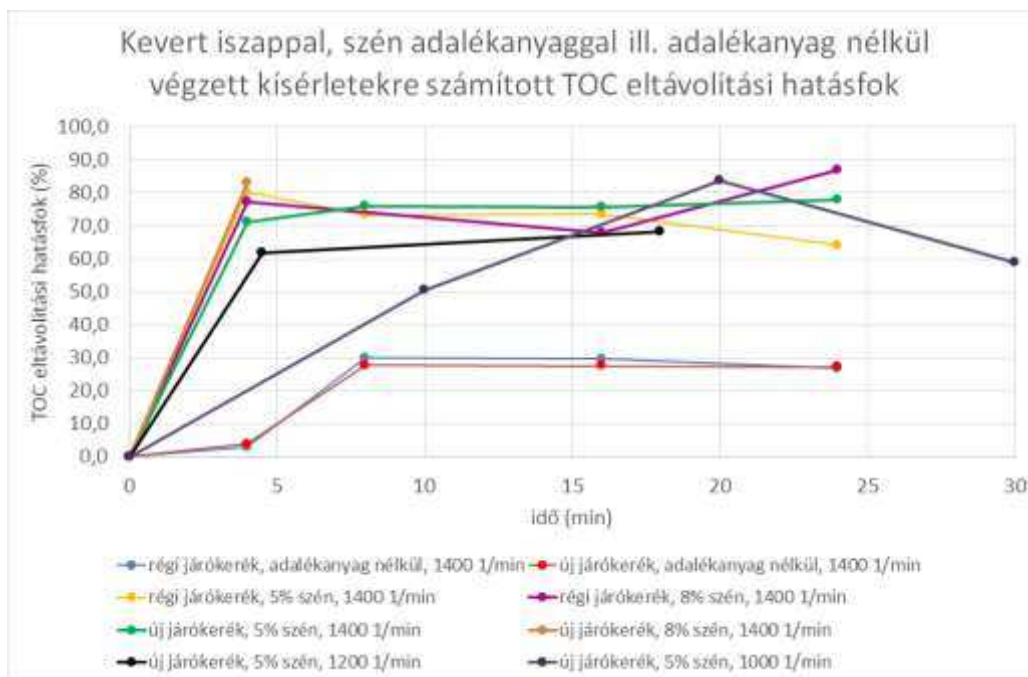
A szakirodalmi áttekintés során a stabilizálási folyamatokat jellemző mutatószámokat illetően megállapítottam, hogy a KOI, a BOI és a TOC, valamint annak arányai általánosan használhatók, de nem tartalmazzak a kezelés eredményességére és kinetikájára való vonatkoztatást, ami alapján hatásfok típusú jellemző lenne számítható. Beszédes et al. által kifejlesztett mutatószám ugyan alkalmas erre, de a mérése hosszadalmas és nehézkes.

A kutatási célkitűzésben megfogalmazott célok alapján a TOC eltávolítási hatásfok bizonyult a legalkalmasabbnak a szennyvíziszap-kezelések eredményességének értékelésére. Ahol az adalékanyag szerves anyag volt (szén), ott a TOC tartalmat (az 5, ill. 8 %-ban hozzáadott) szén teljes szerves széntartalmával (57%) korrigáltam. A kapott eredmények között szerepelt néhány kiugró adat, ezeket mérési hibának tekintettem és kihagytam a számításokból. Az alábbiakban a számított TOC eltávolítási hatásfok értékeket ismertetem különböző adalékanyagok, különböző adalékanyag-arányok, különböző fordulatszámok használata mellett.

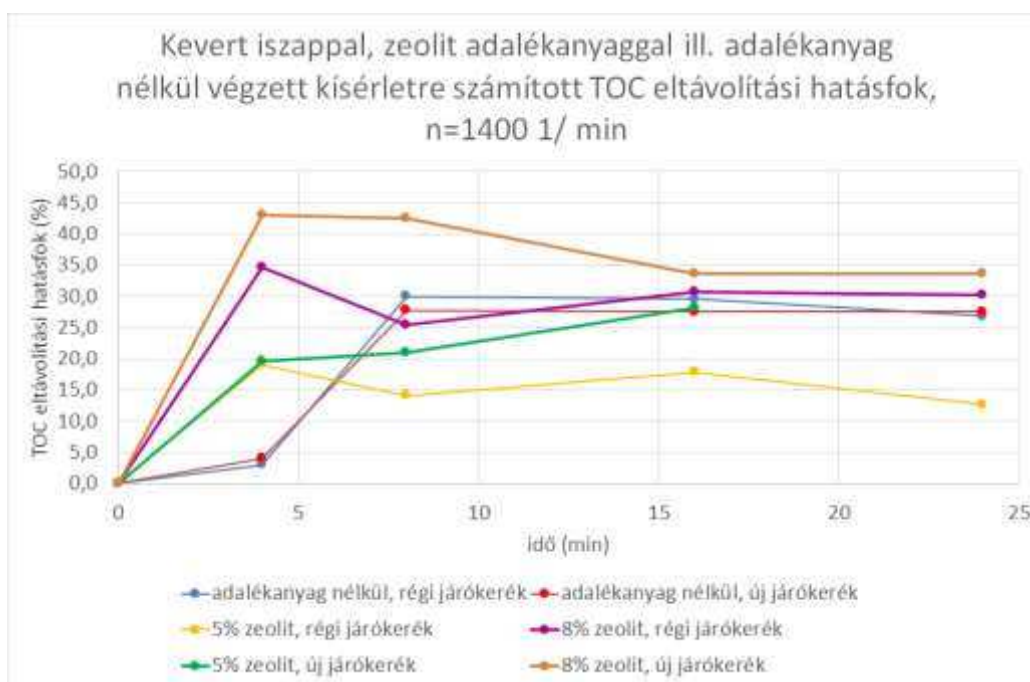
Az áramlástechnikai berendezésen kevert iszap bekeverésével végzett kísérletek (második mérési sorozat) során mért TOC eredményekből számolt TOC eltávolítási hatásfokokat a 7. melléklet M16. táblázatában, valamint a 73-74. ábrákon mutatom be.

Az M16. táblázat első oszlopában a kísérletsorozat száma és az alkalmazott járókerék típusa, a második oszlopában a kiindulási anyag típusa, a harmadik oszlopában az alkalmazott adalékanyag típusa és mennyisége szerepel. A negyedik oszlopban az alkalmazott fordulatszámot tüntettem fel, az ötödik oszlopban a levett minta jelölése látható, a hatodik oszlopban szerepeltettem a mért összes szerves szénttartalmat (TOC %), a hetedik oszlopban található a számított összes szerves szénttartalom változás a kiindulási értékhez képest (Δ TOC %), míg a nyolcadik oszlopban a számított mutató (TOC eltávolítási hatásfok) szerepel, %-os értékben kifejezve.

A szén adalékanyaggal elvégzett kísérletekre meghatározott indexeket a 73. ábrán szemléltetem, míg az 74. ábrán láthatóak a zeolit adalékanyaggal végzett kísérletekre számított értékek. Mindkét ábrán feltüntettem az adalékanyag nélküli kísérletekre kalkulált adatokat is.



73. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, szén adalékanyaggal elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletekre számított TOC eltávolítási hatásfok



74. ábra: Az áramlástechnikai berendezéssel, zeolit adalékanyaggal elvégzett szennyvíziszap-stabilizációs kísérletekre számított TOC eltávolítási hatások

A 71-74. ábrákon megfigyelhető, hogy a régi és az új járókerékkel elvégzett mérések esetében adalékanyag nélkül mintegy 30%-os TOC csökkenés érhető el, szén adalékanyag alkalmazása mellett a csökkenés mértéke 60-85% közötti, járókerék típusától szintén függetlenül. Látható, hogy minden esetben az első 4-8 percben bekövetkezik a TOC csökkenés, azaz a szerves anyagok lebomlása, a 5 % szénnel végzett kísérlet adatai pedig jó közelítéssel azonosak a 8 % szénpor bekeveréssel végzett kezelés eredményeivel, azaz a TOC eredményes csökkentéséhez 5 % szénpor alkalmazása is elégséges (73. ábra).

Az új járókerékkel, különböző fordulatszámokon elvégzett méréseknél, amelyeknél mindegyik esetben az adalékanyag 5% szén volt, megfigyelhető, hogy egyetlen kiugró mérési pontot (1000 1/min, 16 perc) leszámítva, a trend a fordulatszámnak megfelelően mutatkozott, azaz magasabb fordulatszámon magasabb hatékonyság volt elérhető (73. ábra).

A 74. ábrán régi járókerékkel, zeolit adalékanyaggal és anélkül elvégzett kísérletsorozat eredményeiből számított mutatók láthatók. Figyelemre méltó, hogy a 8 tömeg % zeolittal végzett kísérlet hatékonysága alig jobb az adalékanyag nélküli kísérlet alapján számolhatónál, az 5 tömeg % zeolitos mérés esetén pedig még el is maradt attól.

A kapott eredmények alapján elmondható, hogy a zeolitra számított hatékonyság egyik esetben sem jobb 40-45%-nál. Ezen belül a legjobb eredményt az új járókerékkel, 8% zeolit bekeveréssel végzett kísérlet adta. A régi járókerékkel is jobb a nagyobb tömegarányú

zeolitpor bekeverésével végzett kísérletre számított hatásfok index, azaz a szénporral ellentétben a zeolitnál van szerepe a tömegarányoknak.

Ami az egyes adalékanyagok hatékonyságát illeti, az eredmények azt mutatják, hogy a vizsgált anyagok közül a bakonyi szénnel érhető el a legnagyobb hatásfok, a zeolitos és az adalékanyag nélküli hatékonyság ettől jelentősen elmarad, egymáshoz képest hasonló.

A fentiek alapján a következő megállapítások tehetők:

-a TOC eltávolítási hatásfok kiválóan alkalmas az áramlástechnikai berendezésben lezajló tisztulási/stabilizálási folyamatok jellemzésére, számítása egyszerű, reprezentatív értékeket ad és ez alapján a kísérleti paraméterek változtatásából adódó trendszerű következtetések is levonhatók; a stabilizáció kinetikájára vonatkozó információt is tartalmaz, hiszen értékének változása mutatja a biodegradáció sebességének változását.

-a dudari szénnel nagyobb mértékű TOC változás következett be, mint a zeolittal, ami azt mutatja, hogy hatására a fentebb részletezett mikrojelenségek nagyobb mértékben valósulnak meg;

-nagyobb mértékű adalékanyag-hozzáadás nagyobb mértékű TOC változást eredményezett zeolit esetén, dudari szén esetében az 5%-os bekeverés is elégségesnek bizonyult, hiszen hasonló hatásfok indexet ad, mint a nagyobb tömegarányú bekeverés;

-magasabb fordulatszámon nagyobb TOC csökkenés érhető el azonos adalékanyag esetén;

-az új járókerék, bár bizonyítottan nagyobb fokú oxigén-felszabadulást hoz létre az áramlási térben, nem eredményez nagyobb hatásfokú TOC csökkenést.

8. Összefoglalás

Magyarország legnagyobb mennyiségben rendelkezésre álló fosszilis energiaforrása a barnaszén. A barnaszén energetikai felhasználásának szemlélete az utóbbi években többször is változott. Egyrészt, érvényesült a törekvés, hogy fosszilis energiaforrások helyett megújuló energiaforrásokra térjen át az ország. Másrészt, a legutóbbi időkben ez a koncepció - az energiaválság hatására – úgy módosult, hogy a környezet védelme mellett a biztonságos energiaellátást is meg kell valósítani. Ennek tükrében értekezésem célja a hazai barnaszenek – nem égetésen alapuló – innovatív, környezetbarát alkalmazási lehetőségeinek feltárása és megkutatása volt, mely utat nyithat a korszerű alkalmazásában.

Disszertációm első része a témára irányuló szakirodalomkutatásom eredményeit foglalja össze. A barnaszenek tulajdonságainak, jellemzőinek, hazai előfordulásainak, előkészítésének gyakorlatát követően vázolom a szenek pirolízisének, elgázosításának, katalitikus konverziójának legismertebb eljárásait, összefoglalom a témára vonatkozóan a nemzetközi és

a hazai kutatási eredményeket. Bemutatom a barnaszének adszorbensként való alkalmazhatóságát és az értékelésükre szolgáló legismertebb adszorpciós izotermákat. Vázolom a szennyvíziszap kezelésére vonatkozó lehetőségeket, illetve hatékonyságára vonatkozó mutatókat.

A szakirodalomkutatás alapján megállapítottam, hogy hazai barnaszén innovatív alkalmazási lehetőségeiről relatíve kevés adat áll rendelkezésre. Így, a magyarországi szén kísérleti elgázosításáról plazma reaktorban semmilyen adat nincs. Sőt, magyarországi szénből plazmás elgázosítással előállított szintézisgázból megvalósuló Fischer-Tropsch alkoholszintézisről még szintén nincsenek irodalmi adatok. Magyarországi szének adszorpciós tulajdonságairól is hiányosak a szakirodalmi adatok, hiszen magas huminsavtartalmú barnaszének adszorpciós tulajdonságát még nem vizsgálták. Szintén nincsenek adatok a magyarországi szének ólomion és kadmiumion adszorpciós kapacitására vonatkozóan. Innovatív szennyvíziszap-kezelési lehetőségeket illetően szintén kevés szakirodalmi adat áll rendelkezésre: kavitációs körülmények között, szén adalékanyag alkalmazása melletti kezeléssel nincsenek fellelhető eredmények.

Kutatómunkám során megállapítottam, hogy borsodi barnaszén elgázosítása plazmareaktorban lehetséges. A plazmás elgázosítás oxigénhiányos környezetben nem tökéletes, ugyanakkor nagy hatásfokkal megy végbe, ha a rendszerbe levegőt juttatunk, ekkor az összes szén elreagál, 97,2%-a pedig szén-monoxiddá alakul. A keletkezett szintézisgáz fűtőértéke 10,75-13,19 MJ/normál m³. Megállapítottam továbbá, hogy a félüzemi plazmás szénelgázosításkor a szintézisgáz és a szén égéshőjéből számított fűtőérték-arány (cold gas efficiency) a kísérletek során 80,95%-nak adódott.

Szintén megállapításra került, hogy laboratóriumi körülmények között, Fischer-Tropsch átáramlásos laboratóriumi csőreaktorban szintézisgáz katalitikus konverziója során az elreagált szén-monoxid 14,7%-a alkohollá alakul át. A többféle kiindulási gázeleggyel történő kísérletekben megállapítható volt, hogy a konverziós hatásfoknak kedvezett a magasabb hidrogén/szén-monoxid arány. A nagylabor skálájú, eredménytelenül végződött kísérletünk ugyanakkor még egyszer felhívja a figyelmet a katalizátor megfelelő aktiválására.

A borsodi barnaszén innovatív elgázosítási és katalitikus konverziós hasznosítási lehetőségére vonatkozó számítás alapján megállapítottam, hogy 10 000 t/év (6 000 kg/h) szelektíven jövesztett, 5 mm szemcseméret alá aprított borsodi barnaszénből kiindulva, feltételezván a kísérleteinkben megtapasztalt legjobb paramétereket, 1517,8 kg/h alkohol előállítására számíthatunk. A visszamaradt gázelegy pedig energetikailag hasznosítható.

Megállapítottam a bakonyi, magas huminsav-tartalmú barnaszén adszorpciós tulajdonságai vonatkozásában, hogy a BET fajlagos felület és a szén szemcsemérete közötti összefüggés az eltérő immediát összetételű szenek esetén nem lineáris: a legnagyobb a közepes szemcseméretű szén fajlagos felülete. A kis szemcseméretű szénben dúsulnak fel a hamuképző ásványok, amit az XRD elemzés is alátámasztott, így annak fajlagos felülete kisebb, mint amit lineáris összefüggés alapján feltételezhetnénk. Az XRD analízis kimutatta, hogy a porszénnek jelentősebb a kaolinit- és kvarctartalma, az ettől durvább daraszénnek ugyanakkor magasabb az illit- és szmektit-tartalma. A zeta-potenciál mérésekkel feltártam, hogy a kadmiumion szorpciója specifikus szorpció, az ólomioné ugyanakkor a daraszénen elektrosztatikus kölcsönhatású fizisorpció, míg a porszénen specifikus szorpció. Az adszorpciós vizsgálatok azt mutatták, a porszén adszorpciós tulajdonságai jobbak, mint a daraszéné. Ennek oka a magasabb huminsav-tartalom, ami a fém-humátok képződéséhez vezet az adszorpció során, valamint a kaolinit –OH csoportjainak szerepe az adszorpcióban. Mindkét lehetőség magyarázható az FT-IR spektrumokban bekövetkező változások alapján, ugyanakkor dominánsabb a huminsav-tartalombeli különbség, ami az adszorpció során megvalósuló fém-humát képződésben (kemisorpció, specifikus szorpció) manifesztálódik. Megállapítható volt, hogy a bakonyi szén ólomionra vonatkozó adszorpciós kapacitása még kis egyensúlyi koncentrációk mellett is eléri a $\sim 0,4$ mmol/g értéket, ami alapján még magasabb adszorpciós kapacitás értékekre is következtethetünk nagyobb egyensúlyi koncentrációk esetén. Elmondható azonban, hogy a bakonyi szén adszorpciós tulajdonságai jobbak a más szenekével összevetve.

Az adszorpció jellemzésére korrelációs és regressziós analízis alapján a legalkalmasabb izotermának a Tóth-izoterma bizonyult, a szén felületének heterogén voltát figyelembe vevő t heterogenitás konstansnak köszönhetően. Olyan izotermák esetén, ahol a telítési szakaszt nem érte el a rendszer, azokat a Freundlich-izoterma is jól leírja, ám az S/L arány csökkentésével ezekben az esetekben is világossá vált, hogy az univerzális Tóth-izoterma a legalkalmasabb az adszorpció folyamatának matematikai leírására.

Az alkalmazott áramlástechnikai berendezés, amelyben bizonyítottan megvalósul a kavitáció, kiválóan alkalmas szennyvíziszap innovatív aerob kezelésére. A dudari szén adalékanyaggal végzett kísérletek során mért pH értékek egyértelműen mutatják, hogy a savas jellegű huminanyagok kioldódása hozzájárul a pH alakulásához. Az oldott oxigéntartalom-mérések során bizonyítható volt, hogy a kavitáció következtében oxigén szabadul fel, amely jelentősebb volt az újabb fejlesztésű járókerék esetében. A stabilizációs kezeléseknél mért KOI és a BOI adatok során megfigyelhető volt, hogy a kezdeti csökkenést követően felváltva

jelentkezik emelkedés, ill. csökkenés, attól függően, hogy a kavitáció miatt bekövetkezett intenzív aerob lebontás, vagy a szennyvíziszap strukturális változása - fragmentáció, a makromolekulák töredezése, ezáltal új oldható szerves vegyületek keletkezése, a mikrobiális sejtek roncsolása és enzimentartalmának vizes fázisba való bediffundálása - a domináns. A dudari szén adalékanyagkénti alkalmazása, ill. a ÁTB fordulatszámának emelése leginkább a fragmentációval kapcsolatos mikrofolyamatok felerősödését támogatta. Ezt a TOC meghatározások eredményei is alátámasztották.

Az energiafelhasználásra és a teljesítményfelvételre vonatkozó mérések során az volt tapasztalható, hogy dudari szénpor alkalmazásakor a magasabb adalékanyag-bekeverés esetén kisebb értékek voltak mérhetőek, mint adalékanyag nélküli vagy kisebb tömegarányú szénnel végzett kezelésnél. Ez bizonyítja, hogy a dudari szén nagymértékben hozzájárul a szennyvíziszap struktúrájának megváltozásához, a szerves makromolekulák fragmentálásához, amely során csökken a szennyvíziszap TOC értéke, míg a berendezésben történő áramoltatásához kevesebb energia szükséges. Zeolit adalékanyag használatakor viszont az volt a jellemző, hogy magasabb tömegarányban történő bekeverés esetén nagyobb volt az energiaigény, azaz az igazán hatékony segédanyagnak nem csupán szilárdnak és érdes felületűnek kell lennie, hanem hordoznia kell a - dudari szénben meglévő - specifikus tulajdonságokat is, mint jó adszorpciós képesség, magas huminsav-tartalom, nagy fajlagos felület és kedvező ásványi összetétel.

A szennyvíziszap-kezelések értékelésekor a TOC eltávolítási hatásfok bizonyult a legalkalmasabbnak a folyamat hatékonyságának jellemzésére. Ez a mutató kiválóan alkalmas az áramlástechnikai berendezésben lezajló tisztulási/stabilizálási folyamatok hatékonyságának jellemzésére, számítása egyszerű, reprezentatív értékeket ad és ez alapján a kísérleti paraméterek változtatásából adódó trendszerű következtetések is levonhatók; a szennyvíziszap-kezelés kinetikájára való vonatkoztatást is tartalmaz: a TOC változásának sebességéről ad információt.

A kutatási eredményeim a hazai és nemzetközi környezeti és energia ipar érdekeit szolgálják, gyakorlatban messzemenően hasznosíthatók.

Summary

In Hungary, brown coal is the fossil fuel which is available in the largest quantity. Its approach regarding its energetic use has been changed in the past years several times. First, there has been an aim of shifting from fossil energy sources to renewable energy. On the other

hand, more recently, as a result of the energy crisis, this approach has been modified; the new conception includes the secure energy supply besides the environmental protection issues. Therefore, the aim of my Ph.D. thesis was the investigation of innovative, environmentally friendly applications of domestic brown coal, which could be a guide for its modern application.

In the first part of my dissertation I summarize the up-to-date scientific literature in the topic. Then, a review on the properties, characteristics, domestic occurrences and preparation practices of brown coals are shown, which is followed by introducing the best-known processes for pyrolysis, gasification and catalytic conversion of coals, including a summary of the international and domestic research results. Subsequently, the applicability of the brown coals is described along with the best-known adsorption isotherms for their evaluation. In this chapter I also discuss the possibilities of sewage sludge treatment and parameters used for the evaluation of their efficiency.

Based on the scientific literature, it was found that there are only scarce data available regarding the innovative applications of domestic brown coal. Consequently, there are no data available on experimental gasification of Hungarian coal in plasma reactors. Moreover, there are no literature data available regarding Fischer-Tropsch alcohol synthesis from syngas produced from Hungarian coal by plasma gasification. There is also a lack of literature on the adsorption properties of Hungarian coals, as the adsorption properties of brown coals with high humic acid content have not been investigated yet. Data on the adsorption capacity of Hungarian coals for lead and cadmium are also absent. The literature regarding the innovative sewage sludge treatment possibilities are also incomplete: there are no results available on treatments where cavitation conditions occur and coal additives are used.

During my research work it was found that the gasification of Borsod brown coal in a plasma reactor is possible. The plasma gasification is incomplete at oxygen deficient conditions, however, it is highly efficient when air is delivered to the system, in this case, all the carbon reacts, 97.2% of it being converted into carbon monoxide. The calorific value of the produced syngas is 10.75-13.19 MJ/normal m³. It was also found that the cold gas efficiency – the ratio of the high heating value of the syngas and the coal – was 80.95% during the pilot plant plasma coal gasification experiments.

It was also found that 14.7% of the reacted carbon monoxide can be converted to alcohol during catalytic conversion of synthesis gas in a laboratory scale Fischer-Tropsch tubular flow-through reactor. Experiments with gas mixtures of different compositions showed that the conversion efficiency can be enhanced by applying a higher hydrogen/carbon monoxide

ratio. Besides, our unsuccessful laboratory experiments once again drew attention to the importance of the proper activation of the catalyst.

On the basis of a calculation considering the innovative gasification and catalytic conversion processes of the Borsod brown coal, it was found that taking 10 000 t/y (6 000 kg/h) selectively mined Borsod brown coal crushed under 5 mm particle size into account, assuming the best parameters reached in our experiments, synthesis of 1517.8 kg/h alcohol can be expected. The residual gas mixture can be used as an energy source.

In connection with the adsorption properties of the high humic acid content Bakony brown coal, it was found that the relationship between BET specific surface area and coal particle size is not linear for coals with different organic and mineral composition: the medium particle size coal has the highest specific surface area. The ash-forming minerals are enriched in low particle size coal, as it was confirmed by XRD analysis, and thus, it has a lower specific surface area than it could be expected by presuming a linear relationship. The XRD analysis showed that the coal powder has a higher kaolinite and quartz content, while the slack coal has a higher illite and smectite content. Zeta-potential measurements revealed that the sorption of cadmium is specific sorption in all cases, whereas lead sorption on slack coal is physisorption ruled by electrostatic interactions, while on coal powder it can be considered as specific sorption. Investigation of adsorption properties revealed that the coal powder has better adsorption properties than the slack coal. This can be attributed to the higher humic acid content, which leads to the formation of metal humates during adsorption, and the role of kaolinite -OH groups in the adsorption process. Both can be explained by the changes in the FT-IR spectra, but it can dominantly be attributed to the difference in humic acid content, which is manifested in the formation of metal humates during adsorption (chemisorption, specific sorption). It was found that the lead adsorption capacity of the Bakony coal can reach the ~ 0.4 mmol/g value even at low equilibrium concentrations, anticipating that even higher adsorption capacity values could be reached at higher equilibrium concentrations. Nevertheless, it can be said that the adsorption properties of Bakony coal are good in comparison with other coals.

Based on correlation and regression analysis, the Tóth isotherm was found to be the most suitable isotherm for characterizing the adsorption process due to its n heterogeneity constant, which takes into account the heterogeneity of the coal surface. Isotherms where the saturation phase is not reached can also be described well by the Freundlich isotherm, though by reducing the S/L ratio in these cases it has become clear that the universal Tóth isotherm is also the most suitable for the mathematical description of the adsorption process.

The applied hydrodynamic equipment, in which cavitation is proved to be reached, is highly efficient in the innovative aerobic treatment of sewage sludge. The pH values measured in experiments where Dudar coal additive was used clearly show that the leaching of acidic humic substances contributes to the change of pH. Dissolved oxygen (DO) measurements indicated that oxygen can be released as a result of cavitation, which was more significant in the case of the newly developed impeller. According to the COD and BOD data measured during the stabilization treatments, it could be observed that a fluctuation of the increase and the decrease of their value occur after an initial decrease, depending on whether the cavitation-induced intensive aerobic degradation or the structural changes in the sludge – fragmentation, decay of macromolecules, resulting in the formation of new soluble organic compounds, destruction of microbial cells and diffusion of their enzyme content into the aqueous phase – were the dominant process. The application of the Dudar coal as an additive and the increase of the revolution number of the hydrodynamic equipment mainly promoted the enhancement of the fragmentation-related micro-processes. This was confirmed by the results of TOC measurements.

According to the energy and power consumption data obtained when the Dudar coal powder is used, it could be stated that lower values could be measured when a higher amount of additive was present than when no additive or a lower amount of coal additive was applied. This proves that the Dudar coal enhances the structural change of the sewage sludge, the fragmentation of organic macromolecules, the decrease of the TOC value of the sludge to a great extent, while less energy is required to circulate the sludge in the equipment. On the contrary, when zeolite was used, higher energy consumption could be measured when a higher amount of additive was used. As a consequence, it can be said that a really effective additive must not only be solid and have a rough surface, but it also has to represent the specific properties of the Dudar coal, such as good adsorption capacity, high humic acid content, high specific surface area and a favourable mineral composition.

During of the evaluation of the sewage sludge treatments, the TOC removal efficiency was found to be the most appropriate index to characterize the efficiency of the process. This index is an excellent measure to characterize the efficiency of the purification/stabilization processes in the hydrodynamic equipment, the calculated values are representative, and it is possible to draw trend-like conclusions from data obtained by the change of experimental parameters; it also implies the kinetics of the sewage sludge treatment by making it available to monitor the rate of the TOC change.

The results of my research are of interest to the domestic and international environmental and energy industry and have a high potential of being used in the practice.

Új kutatási eredmények (tézisek)

- 1. A borsodi barnaszén plazmás elgázosítási félüzemi kísérleti kutatási eredmények alapján bebizonyítottam, hogy a borsodi barnaszén alkalmas az elgázosításra a 30 kVA teljesítményű plazma reaktorban: megfelelő paraméterek beállítása mellett valamennyi szén elreagál, 97,2%-a szén-monoxiddá alakul át.**
- 2. A borsodi barnaszén plazmareaktorban történő elgázosítása során levegő, vagy oxigénnel dúsított levegő hozzáadása mellett kedvezőbb termék-gáz-összetételű (hidrogén és CO nagyobb részesedésű az össz-térfogatban) és magasabb fűtőértékű szintézisgáz keletkezik. Oxigén adagolása nélkül a szintézisgáz csak 60,7%-ban tartalmazott szén-monoxidot és hidrogént, fűtőértéke 10,16 MJ/normál m³ volt, levegő oxigénjének betáplálásakor viszont a szintézisgáz 89,2%-a szén-monoxid és hidrogén volt, fűtőértéke pedig 13,19 MJ/normál m³ értékre emelkedett.**
- 3. A bakonyi, magas huminsav-tartalmú barnaszén BET fajlagos felülete és szemcsemérete közötti összefüggés az eltérő immediát és ásványos összetétel miatt nem lineáris. A legnagyobb a közepes ($x=4-12,5$ mm, $x_{\text{átl}}=9,9$ mm daraszén vagy 8-12,5 mm, $x_{\text{átl}}=10,3$ mm porszén) szemcseméretű szén fajlagos felülete, mivel a kis szemcseméretű ($x<8$ mm porszén, $x_{\text{átl}}=2,7$ mm) szénben dúsulnak fel a hamuképző ásványok, így annak fajlagos felülete kisebb, mint ami lineáris összefüggés alapján feltételezhető.**
- 4. Bakonyi barnaszén, szemcseméretétől függetlenül, nagyobb mennyiségű Pb^{2+} iont képes adszorbeálni, mint Cd^{2+} iont, mind az adszorpció izotermagörbéinek lefutásának, mind pedig a maximális adszorpció kapacitásának tanúsága alapján.**
- 5. Bakonyi barnaszén nehézfémion-adszorpciója a monokationos és monoanionos rendszerekben az anionra indifferens a nitrát és acetát anionok esetében, mind az**

adszorpció izotermagörbék lefutását, mind pedig a maximális adszorpció kapacitást tekintve.

- 6. Eltérő immediát és ásványi összetételű bakonyi barnaszén nehézfémion-adszorpciója eltérő mechanizmusú. A magasabb illit- és szmektittartalmú daraszén ($4\text{ mm} < x < 20\text{ mm}$) esetében ólomion-adszorpció során elektrosztatikus kölcsönhatások a dominánsak, azaz a fizisorpció játszódik le, míg kadmiumion-adszorpciója során specifikus szorpció a jellemző. Ugyanakkor a magasabb kaolinit-, kvarc- és huminsav-tartalmú porszén ($x < 12,5\text{ mm}$) esetén, amelyre magasabb hamutartalom is jellemző, mindegyik esetben specifikus szorpció valósul meg.**
- 7. Bakonyi barnaszén nehézfémion-adszorpciója komplex jelenség, befolyásolja egyrészt a huminsavak jelenléte azáltal, hogy fém-humát komplexek képződését váltja ki, másrészt az agyagásvány-tartalom, aminek szabad -OH csoportjai szintén hozzájárulnak a megkötődéshez, harmadrészt pedig a szemcseméret: kisebb (porszén: $x < 12,5\text{ mm}$) szemcseméret esetén a kaolinit és a huminsav, nagyobb (daraszén: $4\text{ mm} < x < 20\text{ mm}$) szemcseméret esetén az illit és a szmektit a nagyobb mértékben feldúsuló adszorpció tulajdonságokért felelős összetevők.**
- 8. Az inhomogén felületű, különböző szemcseméretű bakonyi barnaszén nehézfémion-adszorpciójának hű és fenomenológiai matematikai leírására legjobban a Tóth-izoterma alkalmas, éppen a heterogenitási együtthatójának köszönhetően.**
- 9. Az alkalmazott áramlástechnikai berendezéssel bakonyi barnaszén és zeolit adalékanyaggal, ill. adalékanyag nélkül történő szennyvíziszap-stabilizációs kezeléseknél a pH alakulása savas jellegű vegyületek kioldódása és több más mikrojelenség eredőjeként értelmezhető. Egyrészt a szénből savas jellegű huminsavak szabadulnak fel és kerülnek oldott állapotba, másrészt pedig a kavitációs állapot következtében intenzív aerob lebontás, adszorpció, valamint a szennyvíziszap strukturális változása - fragmentáció, a makromolekulák töredezése, ezáltal új oldható szerves vegyületek keletkezése, a mikrobiális sejtek roncsolása és enzimatartalmának vizes fázisba való bediffundálása – játszódik le. A strukturális változások során a pH**

kismértékben emelkedik, amit adalékanyag hozzáadása nélkül, ill. zeolittal végzett kezelések bizonyítanak. Ezeket a változásokat túlkompenzálja szén adalékanyag esetén a savas jellegű vegyületek kioldódása, azaz a pH ezekben az esetekben csökken.

10. Az áramlástechnikai berendezéssel végzett szennyvíziszap-stabilizációs kezelések során a kavitáció hatására a vízmolekulákból oxigén és oxidáló radikálok szabadulnak fel. A dudari (bakonyi) szén nagyobb mértékben hozzájárul az oldott oxigén felszabadulásához, mint a zeolit. Az oldott oxigéntartalom-maximumgörbék alakulását tekintve a maximumok magasabbak, de időben később jelentkeznek kedvezőbb geometriájú, nagyobb mértékű kavitációt biztosító járókerék alkalmazásakor.

11. Az áramlástechnikai berendezéssel való szennyvíziszap-stabilizációs kezelésekor redox-potenciál alakulása az adalékanyag típusától és mennyiségétől függ. Adalékanyag nélkül és 5% szén bekeverésekor a redox-potenciál és ennek következtében a kevertiszap reakcióképessége változatlan marad, kismértékben nő vagy csökken, míg zeolit, ill. 8%-os szén adagolásakor nagyobb mértékű csökkenés jelentkezik, azaz a reakcióképesség is jelentősen visszaesik.

12. Bebizonyítottam, hogy az áramlástechnikai berendezéssel való szennyvíziszap-stabilizációs kezelések során a KOI és BOI₅ értékek kezdeti csökkenését követően felváltva jelentkezik emelkedés, ill. csökkenés, attól függően, hogy kavitáció miatt bekövetkezett intenzív aerob lebontás, vagy a szennyvíziszap strukturális változása - fragmentáció, a makromolekulák töredezése, ezáltal új oldható szerves vegyületek keletkezése, a mikrobiális sejtek roncsolása és enzimtartalmának vizes fázisba való bediffundálása - a domináns.

13. Az áramlástechnikai berendezéses szennyvíziszap-stabilizációs kezelések során a szennyvíziszap összes szerves széntartalma (TOC) szén adalékanyag alkalmazása mellett jelentősen, zeolit bekeverésekor és adalékanyag nélkül kisebb mértékben csökken, azaz a dudari szén járul hozzá nagyobb mértékben a szennyvíziszap strukturális változását kiváltó mikrojelenségek megvalósulásához. Szintén pozitív

hatással van a szennyvíziszap fragmentációjára a fordulatszám és az adalékanyag bekeverési tömegarány növelése.

14. Dudari (bakonyi) szénpor ÁTB-ben való alkalmazásakor az energiaigény és a teljesítményfelvétel a magasabb tömegarányú adalékanyag-bekeverés esetén kisebb, míg zeolit esetén hasonló vagy nagyobb, mint kevesebb adalékanyag alkalmazásakor vagy adalékanyag nélkül.

15. A dudari (bakonyi) szén nagyobb mértékben járul hozzá a szennyvíziszap struktúrájának megváltozásához, a szerves makromolekulák fragmentálásához, a makromolekulák töredezéséhez, ezáltal új oldható szerves vegyületek keletkezéséhez, a mikrobiális sejtek roncsolásához és enzimtartalmának vizes fázisba való bediffundálásához, mint a kavitáció önmagában, vagy a zeolit adagolása.

16. Bakonyi szén unikális tulajdonságú hazai szénnek tekinthető a nemzeti természeti erőforrás értékének szempontjából. A bakonyi szén:

- huminsavtartalma nemzetközi viszonylatban is magasnak számít (akár 32,06 tömeg % méréseink szerint, egyes adatok szerint akár 60% is);
- nagy fajlagos felületű (akár 59,5620 m²/g BET fajlagos felület);
- kiváló nehézfémion-adszorbens (min. 0,481 mmol/g maximális Pb²⁺ megkötőkapacitás);
- áramlástechnikai berendezésekben, mint adalékanyag való alkalmazásakor, jelentősen hozzájárul a szennyvíziszap struktúrájának megváltozásához;
- áramlástechnikai berendezésekben, mint adalékanyag való alkalmazásakor hozzájárul az oxigén felszabaduláshoz;
- áramlástechnikai berendezésekben, mint adalékanyag való alkalmazásakor a berendezés energiaigényét csökkenti a lejátszódó mikrojelenségek következtében.

Az áramlástechnikai berendezéssel végzett szennyvíziszap-stabilizációs kezelésekhez használt adalékanyag akkor igazán hatékony, ha amellet, hogy szilárd és érdes felületű, hordozza a – dudari (bakonyi) szénben meglévő - specifikus tulajdonságokat is, mint jó adszorpciós képesség, nagy fajlagos felület, magas huminsav-tartalom és kedvező ásványi összetétel.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném köszönetem kifejezni mindenekelőtt témavezetőmnek, Dr. Bokányi Ljudmillának, aki kutatómunkám során és a disszertáció megírásának folyamán végig támogatást nyújtott, ösztönzött; útmutatásával, tanácsaival segítette a dolgozat megszületését.

Mindenképp szeretnék köszönetet mondani a néhai Dr. Bódi Tibornak, aki lehetővé tette, hogy elinduljak a kutatói pályán és utat mutatott a kutatási tématerület kiválasztásában, továbbá Dr. Baracza Mátyás Krisztiánnak, aki az utolsó években türelmével és ösztönzésével hozzásegített jelen disszertáció befejezéséhez.

Köszönet illeti Dr. Takács Jánost is, aki a szennyvíziszappal végzett kísérletek során látott el hasznos tanácsokkal.

Megköszönöm Dr. Lakatos Jánosnak az adszorpciós vizsgálatokhoz tartozó atomadszorpciós spektrometriás méréseket. Köszönet illeti a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézet, a Miskolci Egyetem Alkalmazott Földtudományi Kutatóintézet és a projektek valamennyi munkatársának támogatását. Köszönetet szeretnék mondani Szabó Szilviának a szenek huminsav-tartalmának vizsgálatáért.

A kutatómunka a Miskolci Egyetemen működő Alkalmazott Földtudományi Kutatóintézet GINOP-2.3.2-15-2016-00010 jelű „Földi energiaforrások hasznosításához kapcsolódó hatékonyság növelő mérnöki eljárások fejlesztése” projektjének részeként – a Széchenyi 2020 program keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Strukturális és Beruházási Alapok társfinanszírozásával valósul meg..

Végezetül köszönetet szeretnék mondani feleségemnek, Pintér-Móricz Ildikónak és családomnak a hosszú és kihívásokkal teli évek során mutatott kitartásukért és szerető támogatásukért.

Az értekezés témakörében megjelent publikációk jegyzéke

Az értekezés témakörében megjelent folyóiratcikkek, konferenciakiadvány-cikkek

Dr. Bokányi Ljudmilla, **Pintér Ákos**, Varga Terézia: Nagy hozzáadott értékű energiahordozó katalitikus előállítása hazai szénből, VIII. Klímaváltozás – Energiatudatosság – Energhiahatékonyság (KLENEN) Konferencia (Siófok 2013. március 6-8.) absztrakt kiadványa (szerk.: Zsebik Albin), pp. 15 (2013)

Dr. Bokányi Ljudmilla, Varga Terézia, Dr. Nagy Sándor, **Pintér Ákos**, Bányai László, Bombicz János: High Value Added Fuel Production from Borsod Sub-bituminous Coal by Plasma Gasification and Catalytic Transformation, XVII. International Coal Preparation Congress (Isztambul, Törökország, 2013. október 1-6.) Proceedings (szerk.: Gülhan Özbayoglu, Ali Ihsan Arol), ISBN 9786056423109, pp. 729-734 (2013)

Dr. Bokányi Ljudmilla, **Pintér Ákos**, Varga Terézia: Barnaszén plazmás elgázosítása nagy hozzáadott értékű termék előállítása céljából, Energiagazdálkodás 55:(1-2.), ISSN 0021-0757, pp. 11-14. (2014)

Dr. Bokányi Ljudmilla, **Pintér Ákos**: A szénelgázosítás múltja és jövője, Bányászati, Kohászati és Földtani Konferencia: 17th Mining, Metallurgy and Geology Conference (Déva, Románia, 2015. március 26-29.) kiadványa (ISSN 1842-9440), pp. 24-29. (2015)

Bokányi L., **Pintér-Móricz Á.**: Potential methanol-ethanol synthesis from Hungarian sub-bituminous coal via plasma gasification and Fischer-Tropsch synthesis, International Journal of Oil and Gas Technology 18 (1-2), ISSN: 1753-3309 1753-3317 (Q3, IF=0,703), pp. 55-73. (2018)

Bokányi L., Csöke B., Gombkötő I., Nagy S., **Pintér-Móricz Á.**: Hulladékból Energia” Kutatások a ME Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézetében: R&D infield of “Waste-to-Energy” in Institute of Raw Materials Preparation and Environmental Processing, University of Miskolc, International Journal of Engineering and Management Sciences / Műszaki és Menedzsment Tudományi Közlemények 3 (1), ISSN 2498-700X, pp. 49-57., (2018)

Pintér-Móricz Á., Takács J., Bokányi L.: Experimental Investigation of Applicability of Bakonyoszlop Sub-Bituminous Coal in Sewage Sludge Treatment, International V4 Waste Recycling 21 Conference (Miskolc, 2018. november 22.) Proceedings (ISBN: 9789633581735), pp. 150-161. (2018)

Bokányi L., Krizsán Gy., Takács J., Faitli J., Abbadi, A.I.J., Máday-Üveges V., Janetasari, S.A., **Pintér-Móricz Á.**: Evaluation of Efficiency of Hydrodynamic Treatment on Sewage Sludge, In: József, Faitli (szerk.) Proceedings of the Miskolc IPW- IV. Sustainable raw materials international project week (ISBN: 978-963-358-222-0, 978-963-358-223-7), Miskolc-Egyetemváros, Magyarország: Institute of Raw Material Preparation and Process Engineering, University of Miskolc (2020) pp. 1-7.

Pintér-Móricz Á., S.A. Janetasari, Bokányi L.: Analysis of TOC values of mixed sewage sludge following the hydrodynamic treatment, in course of pilot experiment in the framework of R&D GINOP ongoing project, Geosciences and Engineering: A publication of the

University of Miskolc (ISSN 2063-6997), Vol. 10, Issue 15, pp. 224-234, <https://doi.org/10.33030/geosciences.2022.15.224> (2022)

Bokányi L., Krizsán Gy., Czipri A., Takács J., Nagy S., **Pintér-Móricz Á.**: Innovative Application of Eocene Lignite with Humic Acid, XX International Coal Preparation Congress, Advancing Technology Beyond Best Practice (Gold Coast, Ausztrália, 2023. október 16-19.), Proceedings Vol. 1., ISBN 978-0-9589344-8-0, pp. 335-348

Bokányi L., Krizsán Gy., Czipri A., Cziráki J., Raab G., Tolnai B., Takács J., Nagy S., Mádainé Üveges V., Bolló B., **Pintér-Móricz Á.**: „Bionyersanyag-terméskála kialakítása lokális technológia sor figyelembevételével, hasznosíthatósági vizsgálatok az üzemi körülmények optimalizálásával” K+F GINOP projekt tapasztalatai és eredményei, 100 éves a Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézet – Szemelvények az intézet szakmai-tudományos eredményeiből, Miskolci Egyetem kiadó, 2023, ISBN 978-615-5626-88-3 (szerk.: Faitli J.), pp. 65-79.

Bokányi L., Mádainé Üveges V., Nagy S., Takács J., **Pintér-Móricz Á.**, Nouaili A., Varga T., Paulovics J.: Kutató-fejlesztő munka a bio-eljárástechnika és a reakciótechnika terén, 100 éves a Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézet – Szemelvények az intézet szakmai-tudományos eredményeiből, Miskolci Egyetem kiadó, 2023, ISBN 978-615-5626-88-3 (szerk.: Faitli J.), pp. 133-148.

Az értekezés témakörében megtartott előadások

Pintér Ákos, Dr. Bokányi Ljudmilla: Nagy hozzáadott értékű energiahordozó katalitikus előállítás hazai szénből, Miskolci Egyetem, Doktoranduszok Fóruma, 2012. november 8. – hazai konferencia

Dr. Bokányi Ljudmilla, **Pintér Ákos**, Varga Terézia: Nagy hozzáadott értékű energiahordozó katalitikus előállítás hazai szénből, VIII. Klímaváltozás – Energiatudatosság – Energiahatékonyság (KLENEN) Konferencia, Siófok, Magyarország, 2013.03.06-2013.03.08. – hazai konferencia, magyar nyelvű absztrakt kiadvány

Dr. Bokányi Ljudmilla, **Pintér Ákos**: A szénelgázosítás múltja és jövője, Bányászati, Kohászati és Földtani Konferencia: 17th Mining, Metallurgy and Geology Conference, Déva, Románia, 2015.03.26-2015.03.29.

Pintér-Móricz Á., Takács J., Bokányi L.: Experimental Investigation of Applicability of Bakonyoszlop Sub-Bituminous Coal in Sewage Sludge Treatment, International V4 Waste Recycling 21 Conference, Miskolc, 2018. november 22.

Pintér-Móricz Ákos: Bakonyoszlopi szén adszorpciós vizsgálata, „Bio nyersanyag termékskála kialakítása lokális technológiai sor figyelembe vételével - hasznosíthatósági vizsgálatok üzemi körülmények optimalizálásával” című GINOP-2.2.1-15-2017-00069 projekt workshop, Miskolc, 2019. április 5.

Pintér-Móricz Ákos, Dr. Bokányi Ljudmilla: Dudar coal – Novel approaches for utilisation, University of Miskolc, Faculty of Earth Science Engineering, TEKH Natural Resources Special College – Our Changing Climate Project, Towards zero carbon emission – new trends in coal application and organic waste management, Siófok, 2022. május 12-14.

Irodalomjegyzék

306/2010. (XII. 23.) Korm. rendelet a levegő védelméről

Akcin, G., Alp, Ö., Gulyas, H., Büst, B. (2005): Characteristic, Analytic and Sampling of Wastewater, Efficient Management of Wastewater E-learning Course, Project Funded by the European Union, https://cgi.tu-harburg.de/~awwwweb/wbt/emwater/documents/lesson_a1.pdf

Atkins, P., de Paula, J. (2006): Atkins' Physical Chemistry. Oxford University Press.

Barótfi, I. (2000): Környezettechnika. Mezőgazda Kiadó, Budapest.

Belláné Pelsőczy M. (1992): Szénközetek, In: Balogh K. (szerk.): Szedimentológia III., Akadémiai Kiadó. Budapest, pp. 219-264.

Belügyminisztérium, Közfoglalkoztatási és Vízügyi Helyettes Államtitkárság: Tájékoztató Magyarország településeinek szennyvízelvezetési és –tisztítási helyzetéről, a települési szennyvíz kezeléséről szóló 91/271/EGK irányelv Nemzeti Megvalósítási Programjáról (2022). Időszak: 2019. január 1. – 2020. december 31.

Berecz Endre (1988): Fizikai kémia. Tankönyvkiadó Vállalat, Budapest.

Beszédes, S. (2014): Szennyvíziszapok biológiai lebonthatóságának növelése mikrohullámú előkezeléssel. PhD disszertáció, Szegedi Tudományegyetem, Szeged.

Beszédes, S., Jákói, Z., Lemmer, B., Papp, V., Vágvolgyi, A., Nagy, S., Hodúr, C. (2019): Szennyvíz és iszap szervesanyagfrakciók biológiai hasznosíthatóságának fokozása mikrohullámú eljárásokkal. III. RING – Fenntartható Nyersanyag-gazdálkodás, Sopron, 2019. október 10-11., konferenciakötet, pp. 57-64.

Berkeley Egyetem FT-IR spektrum elemző táblázata, <https://www2.lbl.gov/mmartin/bl1.4/IRbands.html>, Lawrence Berkeley National Laboratory, Advanced Light Source is a U.S. Department of Energy (DOE) Scientific User Facility supported by the Director, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences and operated for the DOE Office of Science, megtekintés ideje: 2019-06-04

Berkovitz, N. (1985): Coal Science and Technology Vol. 7. The Chemistry of Coal. ISBN 0-444-42509-8. Elsevier Science Publishers B.V., Tokyo. p. 124.

Bhat, M. R., Hiremath, R. S., Kulkarni, V. R. (2003): Correlation between BOD, COD and TOC, Journal of Industrial Pollution Control, Volume 19, No. 2, pp. 187–191.

Biomassza Termékpálya Szövetség: Szennyvíz – szennyvíziszap hasznosítás. <https://www.bitesz.hu/wp-content/uploads/2018/10/Szennyv%C3%ADzr%C5%91l.pdf>.

Megtekintés ideje: 2023-01-16.

Bokányi, L. (1993): A szénflotálás kinetikai modellezése reális parciális flotálhatóság alapján. Kandidátusi értekezés. Miskolc, 1993. Magyar Tudományos Akadémia.

Bokányi, L., Csőke, B. (2003): Preparation of clean coal by flotation following ultra fine liberation. Applied Energy, Vol. 74, pp. 349–358.

Bokányi, L., Sajben, A. (2005): Description of biosorption by isotherms; microCAD International Scientific Conference 10-11 March 2005. University of Miskolc, Section A: Environmental Technologies and Waste Processing

Bokányi, L. (2012): Some applications of Tóth-isotherm in mineral processing. XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC) Proceedings, Újdelhi, India, 2012. szeptember 24-28. Paper No. 1061.

Bokányi, L. (2012): Záró Szakmai Beszámoló, BAROSS_EM07-EM_ITN3_07-2008-0033 GASFLUID K+F projekt.

Bokányi, L. (2022): Záró Szakmai Beszámoló, Bionyersanyag termékskála kialakítása lokális technológiai sor figyelembevételével, Hasznosíthatósági vizsgálatok az üzemi körülmények optimalizálásával, GINOP-2.2.1-15-2017-00069 azonosító számú projekt.

Bokányi, L., Krizsán, Gy. (2022): Innovative intense aerobic treatment of sewage sludge in combination with adsorption on fossil coal, TEKH Natural Resources College, Siófok, 2022.05.12-14.

Bokányi L. (projektvezető): Nem-folyékony szénhidrogén alapú tüzelőanyag előállítási technológiájának kidolgozása. BAROSS_EM07-EM_ITN3_07-2008-0033. kutatási projekt.

Bokányi L.: Biológiai eljárások. Aerob lebontás komposztálással. A komposztálás feladásának optimalizálása. Hulladék Online. <https://hulladekonline.hu/files/208/> Megtekintés ideje: 2022-07-27

Bokányi L., Varga T.: Biológiai eljárások. Anaerob lebontás komposztálással. Az anaerob biodegradáció alapjelenségei. Hulladék Online. <https://hulladekonline.hu/files/208/> Megtekintés ideje: 2022-07-27

Bolczek, V., Pálvölgyi T. (2006): Fenntartható hulladékgazdálkodás és környezetkímélő cementgyártás: lehet-e alternatív tüzelőanyag a települési szennyvíziszap? Építőanyag, 58. évf. 1. sz., pp. 24-28.

Böhm, J., Bokányi, L.: A szénelőkészítés technológiája és magyarországi alkalmazásai, In: Püspöki, Z. (főszerk.) (2018): A hazai szénvagyon és hasznosítási lehetőségei, Magyar Bányászati és Földtani Szolgálat, Budapest, pp. 165-189.

Ceurstemont, S. (2021): Could negative emissions actually help curb climate change?, European Commision, Horizon, The EU Research and Innovative Magazine. <https://ec.europa.eu/research-and-innovation/en/horizon-magazine/could-negative-emissions-actually-help-curb-climate-change> (letöltés dátuma: 2023-02-07).

Chuang, S.C., Tian, Y.H., Goodwin, Jr., J.G. and Wender, I. (1985): The use of probe molecules in the study of CO hydrogenation over SiO₂-supported Ni, Ru, Rh, and Pd, Journal of Catalysis, Volume 96, No. 2, pp. 396–407.

Contreras Niño, V.D., Castellón Bello, Y.P., Ríos Reyes, C.A., Vargas Fiallo, L.Y. (2013): Application of faujasite synthesized from illite to the removal of Cr³⁺ and Ni²⁺ from electroplating wastewater. Revista ION, Volume 26, Issue 2, pp. 7-16.

Cossu, D., Fantinato, G., Pivato, A., Sandon, A. (2017): Further steps in the standardization of BOD₅/COD ratio as a biological stability index for MSW, Waste Management, Volume 68, pp. 16-23.

Dékány, I., Tóth, J., Bokányi, L. (1995): A mecseki kőszén fizikai-kémiai tulajdonságai, I., Kőszén-folyadék kölcsönhatások. Magyar Kémiai Folyóirat, 101. évf., 2. szám, pp. 64-67.

Dong, L., Wang, Z., Zhang, Y., Lu, J., Zhou, E., Duan, C., Cao, X. (2019): Study on Pyrolysis Characteristics of Coal and Combustion Gas Release in Inert Environment, Journal of Chemistry, Vol. 2019, ID: 1032529, pp 1-9., <https://doi.org/10.1155/2019/1032529>

Djowe, A.T., Laminsi, S., Njopwouo, D., Acayanka, E., Gaigneaux, E. M. (2013): Surface Modification of Smectite Clay Induced by Non-thermal Gliding Arc Plasma at Atmospheric Pressure. Plasma Chemistry and Plasma Processing, DOI 10.1007/s11090-013-9454-8.

DUSZÉN Kft., <http://duszen.hu>, megtekintés ideje: 2022-07-21.

Eckenfelder, W., W., Grau, P. (1992): Activated Sludge Process Design and Control: Theory and Practice. Lancaster, Pa., Technomic, Basel.

Egbebi, A. (2008): Catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas, doktori disszertáció, Obafemi Awolowo University, Nigéria, 144 p.

Európai Parlament (2019): Mit jelent a karbonsemlegesség, és hogyan érhető el 2050-ig?, <https://www.europarl.europa.eu/news/hu/headlines/society/20190926STO62270/mit-jelent-a-karbonsemlegesseg-es-hogyan-erheto-el-2050-ig>, letöltés ideje: 2021-08-24

Ferro-García, M. A., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I. and Moreno-Castilla, C. (1998): Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions. *Langmuir*, Volume, 14, Issue 7, pp. 1880–1886.

Fischer, F. (1925): Liquid fuels from water gas, *Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 17, Issue 6, pp. 574–576

Forzatti, P., Tronconi, E., Pasquon, I. (1991): Higher Alcohol Synthesis, *Catalysis Reviews* Vol. 33, Issue 1-2, pp. 109-168.

Franck, H. G., Knop, A. (1986): A szénfeldolgozás kémiai technológiája, Műszaki Könyvkiadó, Budapest.

Furusawa, Y., Taguchi, H., Ismail, S. N., Thangavel, S., Matsuoka, K., Fushimi, C. (2019): Estimation of cold gas efficiency and reactor size of low-temperature gasifier for advanced-integrated coal gasification combined cycle systems, *Fuel Processing Technology*, Volume 193, pp. 304-316

Fytli, D., Zabaniotou, A. (2008): Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 12, Issue 1, pp. 116-140.

Gary, C.Y. (2010): Municipal Solid Waste to Energy Conversion Processes Economic, Technical and Renewable Comparisons. – <http://www.scribd.com/doc/53919148/37/Lurgi-Dry-Ash-Gasi%E1er-and-British-Gas-Lurgi-Gasi%E1er> (megtekintés ideje: 2015.03.27).

Greenpeace Magyarország (2013): Szükségtelenül rövidítik életünket a szenes erőművek, <https://www.greenpeace.org/hungary/sajtokozlemenye/1281/szuksegtelenul-roviditik-eletunket-a-szenes-eromuvek/>, letöltés ideje: 2021-08-24

Guiochon, G., Felinger, A., Shirazi, D. G., Katti, A. (2006): *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*, Academic Press, Amsterdam, p. 93.

Hanzlík, P., Jehlicka, J., Weishauptová, Z., Sebek, O. (2004): Adsorption of copper, cadmium and silver from aqueous solutions onto natural carbonaceous materials, *Plant, Soil and Environment*, Volume 50, No., 6., pp. 257–264.

Hartai, É. (2011): *Geológia. Digitális Tankönyvtár.* <http://dtk.tankonyvtar.hu/xmlui/handle/123456789/8559>, letöltés ideje: 2021-08-24

Herman, R. G. (2000): Advances in catalytic synthesis and utilization of higher alcohols, *Catalysis Today*, Volume 55, Issue 3, pp. 233-245.

Hitchin, P. (2018): High-Efficiency, Low-Emissions Coal Plants: Come HELE or High Water, <https://www.ge.com/power/transform/article.transform.articles.2018.mar.come-hele-or-high-water>, letöltés ideje: 2022-09-22

Hu, H., Xu, K. (2020): High-Risk Pollutants in Wastewater. Elsevier (E-Book).

Ibrahim, S. M. A., Samy, M. E. M. (2020): Syngas Compositions, Cold Gas and Carbon Conversion Efficiencies for Different Coal Gasification Processes and all Coal Ranks, *Journal of Mining & Mechanical Engineering*, Volume 1, Issue 2, DOI: 10.32474/JOMME.2020.01.000109

Imriš, I., Klenovčanová, A., Imriš, M.: Thermodynamics of Iron Reduction from Carron s Process Leaching Residues. In: *Fundamentals of Metallurgical Processing*, MET SOC 39th Annual Conference of Metallurgists of CIM, Proceedings of James M. Toguri Symposium, 2000. augusztus 20-23., Ottawa, Ontario, Kanada, pp. 71-81.

Imriš, I., Klenovčanová, A., Imriš, M.: Thermodynamics of Iron Reduction from Metallurgical Residues. In: *Yazawa International Symposium Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies* (F. Kongoli, K. Itagaki Ch. Yamauchi, H.Y.Sohn Eds.) TSM, Vol. 1, 2003. március 2-6., San Diego, Kalifornia USA, pp. 383-392, ISBN 0-87339-547-6.

Imriš, I. (2012): Internal report – Mass and heat balance for Hungarian brown coal gasification process, pp. 1–7, Kassa, Szlovákia

Imriš, I. (2012): Test report – Hungarian Brown Coal Gasification in 30 kVA Plasma Reactor, pp. 1–10, Kassa, Szlovákia.

ISO 5815-1:2019. Water quality — Determination of biochemical oxygen demand after n days (BOD_n)

Jacobson, J. M., Frenz, J. H., Horváth, Cs. (1987): Measurement of competitive adsorption isotherms by frontal chromatography, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Volume 26, pp. 43-50.

James, O. O., Chowdhury, B., Adediran Mesubi, M., Maity, S. (2012): Reflections on the chemistry of the Fischer–Tropsch synthesis, *RSC Advances*, Volume 2, No. 19, pp. 7347-7366

Janetasari, S. A. (2022): pH changes of Dudar coal in water during different stirring processes. Internal Research Report.

Jean, G. E. and Bancroft, G. (1986): Heavy metal adsorption by sulphide mineral surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 50, Issue 7, pp. 1455-1463.

Jin, E., Zhang, Y., He, L., Gordon Harris, H., Teng, B., Fan, M. (2014): Indirect coal to liquid technologies. *Applied Catalysis A: General*, Volume 476, pp. 158-174.

Jumayeva, D., Eshmatov, I., Jumabaev, B., Agzamkhodjayev, A. (2016): Carbon adsorbents on the basis of brown coal of Angren for cleaning industrial wastewater, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, Volume 51, Issue 2, pp. 210-214

Kalinenko, R. A., Kuznetsov, A. P., Levitsky, A. A., Messerle, V. E., Mirokhin, Y. A., Polak, L. S., Sakipov, Z. B., Ustimenko, A. B. (1993): Pulverized coal plasma gasification, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Volume 13, Number 1, pp. 141-167.

Kállay, A. A., Dobó, Zs., Huszti, B., Temesvári, G., Palotás, Á. B., Köntös, Z. (2015): New and efficient utilisation of Hungarian low rank coal, *Clean Coal Technology Conference*, 2015, Krakkó, Lengyelország.

Kállay, A. A., Vincze, V., Nagy, G. (2017): Two-stage pyrolysis of Hungarian brown coal to reduce hydrocarbons within synthesis gas, *Materials Science and Engineering: A Publication of the University of Miskolc*, Volume 42, Issue 1, pp. 59-68.

Kállay, A. A., Szemmelweis Hodvogner, K., Woperáné, S. Á., Nagy, G. (2018): Clean coal technologies, carbon gasification experiments, Miskolc, *Miskolci Egyetem*, 2018. november 19-21.

Kállay, A. A., Vincze, V., Nagy, G. (2019): Experimental two stage gasification of Hungarian brown coal for increased H₂ and CO ratio in the produced synthesis gas, *Proceedings of the 9th European Combustion Meeting 2019*, Lisszabon, Portugália, Paper_S1_AIII_41.

Kar, S., Maity, J.P., Jean, J.-S., Liu, C.-C., Nath, B., Lee, Y.-C., Bundschuh, J., Chen, C.-Y., Li, Z. (2011): Role of organic matter and humic substances in the binding and mobility of arsenic in a Gangetic aquifer. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, Volume 46, pp. 1231–1238.

Kocsis, I. (2014): Hígtrágya és szennyvíziszap kezelés. *Szent István Egyetem, Gödöllő*. 96 p.

Kolb, F. (2005): Klärschlamm 2005, Quo vadis? Minimierung und Verwertung, 2005. június 22., szemináriumi előadás, Frankfurt am Main, Németország, Technische Akademie Hannover.

Kollár, M., Stefanis, A. D., Solt, H. R., Mihályi, M. R., Valyon, J., Tomlinson, A. A. G. (2010): The mechanism of the Fischer-Tropsch reaction over supported cobalt catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 333, Nos. 1–2, pp. 37–45.

Kramer, D. (2020): Negative carbon dioxide emissions, *Physics Today*, Vol. 73, No. 1, pp. 44-51, DOI 10.1063/PT.3.4389.

Lafferty, C., Hobday, M (1990): The use of low rank brown coal as an ion exchange material: 1. Basic parameters and the ion exchange mechanism, *Fuel*, Volume 69, pp. 78-83.

Lakatos, J. (1996): Study of the Ion Exchange Properties of Hungarian Coals, *New Trends in Coal Preparation Technologies and Equipments*, Gordon and Breach Publishers, Amsterdam, pp. 549-556.

Lakatos, J., Brown, S. D., Snape, C. E. (1999): Influence of Coal Properties on Mercury Uptake from Aqueous Solution, *Energy & Fuels* 1999, Volume 13, pp. 1046-1050

Lakatos, J., Brown, S. D., Snape, C. E. (2002): Coals as sorbents for the removal and reduction of hexavalent chromium from aquaous waste streams, *Fuel*, Volume 81, pp. 691-698

Lakatos, J., Madarász, T. (2011): Ásványi szenek alkalmazhatósága a szennyezések tovaterjedését megakadályozó gát-technológiákban, *Miskolci Egyetem, Multidiszciplináris tudományok*, 1. kötet, 1. szám, pp. 325-332.

Lázár, M., Jasminská, N., Lengyelová, M. (2013): Experiment of Gasification of the Synthetically Mixed Sample of Waste in Nitrogen Atmosphere. *Acta Mechanica et Automatica*, Vol. 7, No. 1., pp. 34-37.

Lázár, M., Silvestri, J. (2014): Splynovanie komunálneho odpadu a verifikácia popoľčeka vznikajúceho v procese spaľovania komunálneho odpadu, *Program cezhraničnej spolupráce*, Kassa, 2014.09.17.

Levin, E. M., Robbins, C. R., McMurdie, H.F.: *Phase Diagrams for Ceramists*. The American Ceramic Society, 1969.

Leonard, J. W. (1991): *Coal Preparation*. Ötödik kiadás. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., Port City Press, Inc., Baltimore, Maryland.

Lin, H., Wu, J., Oturan, N., Zhang, H., Oturan, M. A. (2016): Degradation of artificial sweetener saccharin in aqueous medium by electrochemically generated hydroxyl radicals, *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 23, No. 5, pp. 4442–4453

Linghu, W., Li, X., Asami, K., Fujimoto, K. (2006): Process Design and Solvent Recycle for the Supercritical Fischer–Tropsch Synthesis, *Energy Fuels* 2006, Volume 20, Issue 1, pp. 7–10

Liu, Y., Kang, J., Zhou, F., Fan., Y., Li, H. (2018): Effects of Maceral Compositions of Coal on Methane Adsorption Heat. *Geofluids*. Vol. 2018, <https://doi.org/10.1155/2018/7596138>, p. 15.

Machnicka, A., Grubel, K., Suschka, J. (2009): The use of hydrodynamic disintegration as a means to improve anaerobic digestion of activated sludge. *Water SA*, Volume 35, No. 1., pp. 129-132.

Manoj, B., Narayanan, P. (2013). Study of Changes to the Organic Functional Groups of a High Volatile Bituminous Coal during Organic Acid Treatment Process by FTIR Spectroscopy *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, Vol.1 No.2, pp. 39-43. doi: 10.4236/jmmce.2013.12008

Mancuso, G., Langone, M., Andreottola, G. (2017): A swirling jet-induced cavitation to increase activated sludge solubilisation and aerobic sludge biodegradability, *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 35, pp. 489–501.

Marquardt, C. M. (2000): Influence of humic acids on the migration behaviour of radioactive and non-radioactive substances under conditions close to nature. Final Report. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe.

Marsalek, R. (2011): The Adsorption of Lead Using Altered Coals. 2011 2nd International Conference on Chemical Engineering and Applications. IPCBEE Vol. 23, IACSIT Press, Szingapúr

Martinyuk, H., Wieckowska, J. (2003): Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals, *Fuel Processing Technology*, Volume 84, Issues 1–3, pp. 23-36

Mas, V., Kipreos, R., Amadeo, N., Laborde, M. (2006): Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 31, No. 1, pp. 21–28.

Matsunami, J., Yoshida, S., Oku, Y., Yokota, O., Tamaura, Y., Kitamura, M. (2000): Coal gasification with CO₂ in molten salt for solar thermal/chemical energy conversion, *Energy*, Volume 25, pp. 71-79.

Matveev, I. B., Serbin, S. I. (2007): Modeling of the Coal Gasification Processes in a Hybrid Plasma Torch, *Plasma Science*, Volume 35, Issue 6, pp. 1639-1647.

Mondal, P., Dang, G. S., Garg M.O. (2011): Review – syngas production through gasification and cleanup for downstream applications – recent developments, *Fuel Processing Technology*, Volume 92, No. 8, pp. 1395–1410.

Morales Pedraza, J. (2015): *Electrical Energy Generation in Europe*, Springer International Publishing, Cham, Switzerland.

MSZ ISO 6060:1991. A víz kémiai oxigénigényének meghatározása

Nagy, G., Kállay, A. A. (2018): Laboratóriumi pirolizáló/elgázosító rendszer megvalósításának gyakorlati nehézségei, XIV. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia, Gödöllő, 2018. április 5-7.

National Energy Technology Laboratory (2016): High Temperature Winkler (HTW) Gasifier.

<https://www.netl.doe.gov/research/Coal/energysystems/gasification/gasifipedia/winkler>
[Megtekintés ideje: 2019.09.03.]

Niu, H., Yang, H., Tong, L., Zhong, S., Liu, Y. (2019): Spectral study of humic substance extract from pressurized oxidizing slag of Carlin-typed gold deposit. XV International Russian-Chinese Symposium, New Materials and Technologies, Journal of Physics: Conference Series, Vol. 1347, doi:10.1088/1742-6596/1347/1/012027.

Oader, S. A. (1985): Coal Science and Technology 8. Natural Gas Substitutes from Coal and Oil, Elsevier.

O'Brien, R., Xu., L., Spicer, R., Bao, S., Milburn, D., Davis, B. H. (1997): Activity and selectivity of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts, Catalysis Today, Vol. 36, pp. 325-334.

Odeh, A. O. (2017): Pyrolysis: Pathway to Coal Clean Technologies.
<http://dx.doi.org/10.5772/67287>

Okamura, S., Sueyasu, M., Fukuda, M., Furujo, S., Okane, K. (1982): Coal gasification using a molten iron bath, Fuel, Vol. 61, pp. 1027-1031.

Ormosszén Kft., <http://ormosszen.hu>, megtekintés ideje: 2022-07-20

Ostadi, M., Rytter, E., Hillestad, M. (2010): Boosting carbon efficiency of the biomass to liquid process with hydrogen from power: The effect of H₂/CO ratio to the Fischer-Tropsch reactors on the production and power consumption, Biomass and Bioenergy, Volume 127, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105282>

Ozonek, J. (2012): Application of hydrodynamic cavitation in environmental engineering. Boca Raton: CRC Press. pp. 1-10, 75-76.

Öllös, G. (1994) : Szennyvíztisztító telepek üzemeltetése I., Akadémiai Kiadó, Budapest.

Öllös, G. (1995) : Szennyvíztisztító telepek üzemeltetése II., Akadémiai Kiadó, Budapest.

Pankaj, M. A. (2011): Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems. Springer.

Pápay, L. (1988): Quality Reducing Properties of Hungarian Brown Coals, Acta Mineralogica-Petrographica, Szeged, Vol. XXIX, pp. 131-137.

Pehlivan, E., Arslan, G. (2006): Comparison of adsorption capacity of young brown coals and humic acids prepared from different coal mines in Anatolia, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 138, Issue 2, pp. 401-408.

Pérez-Bayer, J. F., Barrera-Zapata, R., Salazar-Jiménez, C. A. (2016): Effect of Colombian coal rank and its feeding technology on substitute natural gas production by entrained gasification, *Revista Facultad de Ingeniería*, Volume 25, No. 41., pp. 41-53.

Pethő, Sz., Bokányi, L., Böhm, J., Tompos, E. (1985): A mecseki feketeszén pirittelenítési lehetőségének vizsgálata, *Bányászati és Kohászati Lapok, Bányászat*, Volume, 118, pp. 431–436.

Pettinau, A., Dobó, Zs., Köntös, Z., Zsemberi, A. (2014): Experimental characterization of a high sulfur Hungarian brown coal for its potential industrial applications, *Fuel Processing Technology*, Volume 122, pp. 1-11.

Pijolat, M., Perrichon, V. (1985): Synthesis of alcohols from CO and H₂ on a Fe/Al₂O₃ catalyst at 8-30 bars pressure, *Applied Catalysis*, Volume 13, No. 2, pp. 321–333.

Plotczyk, W. W., Resztak, A., Szymanski, A. (1995): Plasma processing of brown coal, *International Journal of Materials and Product Technology*, Volume 10, Numbers 3-4, pp. 530-540.

Ramasamy, V., Rajkumar, P., Ponnusamy, V. (2009): Depth wise analysis of recently excavated Vellar river sediments through FTIR and XRD studies. *Indian Journal of Physics*, Volume 83, Issue 9, pp. 1295-1308.

Qiu, J., He, X., Sun, T., Zhao, Z., Zhou, Y., Guo, S., Zhang, J., Ma, T. (2004): Coal gasification in steam and air medium under plasma conditions: a preliminary study, *Fuel Processing Technology*, Volume 85, Nos. 8–10, pp. 969–982.

Radnainé Gyöngyös, Zs. (1991): A mecseki szenek szerkezetének szerepe a gázkitörések kialakulásában, *Kandidátusi értekezés*, 125 p.

Razzaghi, A., Hindermann, J. P., Kiennemann, A. (1984): Synthesis of C₁ to C₅ alcohols by CO + H₂ reaction on some modified iron-catalysts, *Applied Catalysis*, Volume 13, No. 1, pp. 193-210.

Roine, A.: Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Version 5.1, October 2002.

Robles, I., Bustos, E., Lakatos, J. (2016): Adsorption study of mercury on lignite in the presence of different anions, *Sustainable Environment Research*, Volume 26, pp. 136-141.

Rhodes, J. S., Keith, D. W. (2007): Biomass with capture: negative emissions within social

and environmental constraints: an editorial comment, *Climatic Change*, DOI 10.1007/s10584-007-9387-4. Springer.

Sebe, E., Kállay, A.A. (2021): Experimental investigation of syngas production using steam gasification of Refuse Derived Fuel char. Conference: X. Interdisciplinary Doctoral Conference - IDK 2021, Pécs

Shi, J., Yua, Z., Chen, B., Zheng, J. (2015): Preparation and Mechanical Properties of Composites Based on Rigid Polyvinyl Chloride Filled with Organic Modified Illite Powder. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, Volume 54, pp. 507–516.

Siwiec, T., Reczek, L., Michel, M. M., Gut, B., Hawer-Strojek, P., Czajkowska, J., Józwiakowski, K., Gajewska, M., Bugajski, P. (2018): Correlations between organic pollution indicators in municipal wastewater. *Archives of Environmental Protection*, Volume 44, No. 4, pp. 50–57.

Sontheimer, H., Frick, B. R., Fettig, J., Hörner, G., Hubele, C., Zimmer, G. (1985): Adsorptionsverfahren zur Abwasserreinigung. Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Karlsruhe.

Spivey, J., Egbebi, A. (2007): Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass derived syngas, *Chemical Society Reviews*, Volume 36, Issue 9, pp. 1514-1528.

Stach, E., Mackowsky, M.-T., Teichmüller, M., Taylor, G. H., Chandra, D., Teichmüller, R. (1985): Stach's Textbook of Coal Petrology. Második kiadás. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.

Su, Y., Liu, D., Gong, M., Zhu, W., Yu, Y., Gu., H. (2019): Investigation on the decomposition of chemical compositions during hydrothermal conversion of dewatered sewage sludge, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, Issue 49, pp. 26933-26942.

Szántó, F. (1987): A kolloidkémai alapjai, Gondolat, Budapest.

Szánya, T.: Adszorpció, In: Simándi, B.: Vegyipari Műveletek II. Anyagátadó műveletek és kémiai reaktorok (2011), pp. 293-357, Typotex Kiadó, Budapest.

Szedlák, F. (2020): Szén - mikrobiális sejt kölcsönhatásainak kísérleti és elméleti fizikai modellezése. Szakdolgozat. Miskolci Egyetem. Témavezető: Dr. Bokányi Ljudmilla.

Szegvári, I., Prokisch, J., Simon, L., Várallyai, L. (2003) - Króm(III)-pikolinát adszorpciójának vizsgálata néhány talajtípuson, Debreceni Egyetem Agrártudományi Centrum, Mezőgazdaságtudományi Kar.

Szennyvíziszap Kezelési és Hasznosítási Stratégia 2014-2023. Készítette az Országos Vízügyi Főigazgatóság megbízásából a „Stratégia 2014” Konzorcium, 144 p.

Szépvolgyi J., Mohai I.: Barnaszén minták elgázosításának vizsgálata rádiófrekvenciás termikus plazmában – Kutatási jelentés, MTA Kémiai Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézet, 2010.

Szili-Kovács, T. (1985): A szennyvíziszap elhelyezés talajmikrobiológiai problémái. Agrokémia és Talajtan, 34 (3-4), pp. 486-493. ISSN 0002-1873

Szláovich, Cs. (2008): Tápanyag-eltávolítás laboratóriumi biofilmes szennyvíztisztítóban. Diplomadolgozat. Pannon Egyetem, Veszprém. Témavezetők: Dr. Kárpáti Árpád, Szentgyörgyi Eszter.

Szuha 2000 Kft., <http://szuha2000.hu>, megtekintés ideje: 2022-07-20

Taraba, B., Veselá, P. (2016): Sorption of Lead (II) Ions on Natural Coals and Activated Carbon: Mechanistic, Kinetic, and Thermodynamic Aspects, Energy Fuels, Volume 30, No. 7, pp. 5846–5853.

TEKH Natural Resources College, Siófok, 2022.05.12-14.

Thermo Fisher FT-IR spektrum elemző táblázata, <https://www.thermofisher.com/content/dam/tfs/ATG/CAD/CAD%20Documents/Application%20&%20Technical%20Notes/Molecular%20Spectroscopy/FTIR/FTIR%20Spectrometers/X51346-E-0215M-OrganicFunctionalChart.pdf> ThermoFisher, megtekintés: 2019-06-04

Thuan, M.D., Kállay, A.A. (2021): Effects of temperature and steam on Hungarian low-rank coal gasification, 10th European Combustion Meeting, konferencia előadás, Nápoly, Olaszország, 2021. április.

Thuan Mai DucThuan Mai DucAndrás KállayAndrás Kállay

Tian, L., Huo, C.-F., Cao, D.-B., Yang, Y., Xu, J., Wu, B.-S., Xiang, H.-W., Xu, Y.-Y., Li, Y.-W. (2010): Effects of reaction conditions on iron-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis: A kinetic Monte Carlo study, Journal of Molecular Structure: Theochem, Volume 941, Issues 1–3, pp. 30-35.

Tironi, A., Trezza, M.A., Irassar, E.F., Scian, A.N. (2012): Thermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity. Procedia Materials Science, Volume 1, pp. 343-350.

Tompos A.: Jelentés Fischer-Tropsch reakció vizsgálatáról – Kutatási jelentés, MTA Kémiai Kutatóközpont Nanokémiai és Katalízis Intézet, 2011.

Toporov, D., Abraham, R. (2015): Entrained Flow Gasifiers: The Thyssenkrupp's Prenflo Technology, 12th Int. Conference on Energy for a Clean Environment, Lisszabon, Portugália, 2015. július

Tóth, J. (1971): Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 69, 311.

Tóth, J., Lakatos, J. (1995): A mecseki kőszén fizikai-kémiai tulajdonságai, II., Kőszén-gáz kölcsönhatások. Magyar Kémiai Folyóirat, 101. évf., 2. szám, pp. 68-71.

Tóth, J. (2001): Adsorption. Theory, Modeling and Analysis. CRC Press.

UK Center for Applied Energy Research (2022): How can we reduce the environmental impact of coal gasification?, <https://caer.uky.edu/power-generation/coal-gasification/>, letöltés ideje: 2022-09-22

van Dyk, J. C., Keyser, M. J., Coertzen, M. (2005): SASOL's Unique Position in Syngas Production from South African Coal Sources using SASOL-Lurgi Fixed Bed Dry Bottom Gasifiers, SASOL Technology, R&D Division, Syngas and Coal Technologies, Sasolburg, Republic of South Africa.

Vahur, S., Teearu, A., Peets, P., Joosu, L., Leito, I. (2016): ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm^{-1} . Analytical and Bioanalytical Chemistry, Volume 408, pp. 3373–3379.

Vitális, I. (2012): A szén keletkezése és kárpát-medencei előfordulásai. Bányászattörténeti Kutatások Alapítvány, Rudabánya.

Wang, W., Cong, J., Deng, J., Weng, X., Lin, Y., Huang, Y., Peng, T. (2018): Developing Effective Separation of Feldspar and Quartz While Recycling Tailwater by HF Pretreatment. Minerals, Volume 8, Issue 149, doi:10.3390/min8040149

Xiang, M., Li, D., Xiao, H., Zhang, J., Qi, H., Li, W., Zhong, B., Sun, Y. (2008): Synthesis of higher alcohols from syngas over Fischer-Tropsch elements modified with K/- Mo_2C catalysts, Fuel, Volume 87, pp. 599–603.

Xiao, K., Bao, Z., Qi, X., Wang, X., Zhong, L., Fang, K., Lin, M., Sun, Y. (2013): Advances in bifunctional catalysis for higher alcohol synthesis from syngas, Chinese Journal of Catalysis, Volume 34, No. 1, pp. 116–129.

Xie, K., Lie, W. and Zhao, W. (2010) Coal chemical industry and its sustainable development in China, Energy, Volume 35, No. 11, pp. 4349–4355.

Xu, R., Li, Y., Cao, Z., Zheng, J., Zhang, N., Chen, B. and Wang, W. (2014) Higher alcohol synthesis from syngas over KCoMoP catalysts, Catalysis Communications, Vol. 51, pp. 63–67.

Závodska, L., Lesny, J. (2006): Recent development in lignite investigation. HU ISSN 1418-7108: HEJ Manuscript no.: ENV-061026-A, In: E, Mokrzycki; J, Blaschke; Z, Blaschke; E, Kurzynska; W, Kurzynski (szerk.) New trends in coal preparation technologies and equipments: Preprints of the 12th International Coal Preparation Congress, Krakko, Lengyelország.

Zhang, W., Jiang, S., Wang, K., Wang, L., Xu, Y., Wu, Z., Shao, H., Wang, Y., Miao, M. (2015). Thermogravimetric Dynamics and FTIR Analysis on Oxidation Properties of Low-Rank Coal at Low and Moderate Temperatures, *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, Vol. 35, Issue 1, pp. 39-50, DOI: 10.1080/19392699.2013.873421

Zhang, X., Li, Z., Guo, Q., Zheng, H., Xie, K. (2010): Selective synthesis of mixed alcohols from syngas over catalyst $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ in slurry reactor, *Fuel Processing Technology*, Volume 91, Issue 4, pp. 379-382.

Zhao, N., Xu, R., Wei, W., Sun, Y. (2002): Cu/Mn/ZrO₂ catalyst for alcohol synthesis by Fischer-Tropsch modified elements, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Volume 75, No. 2, pp. 297-304.

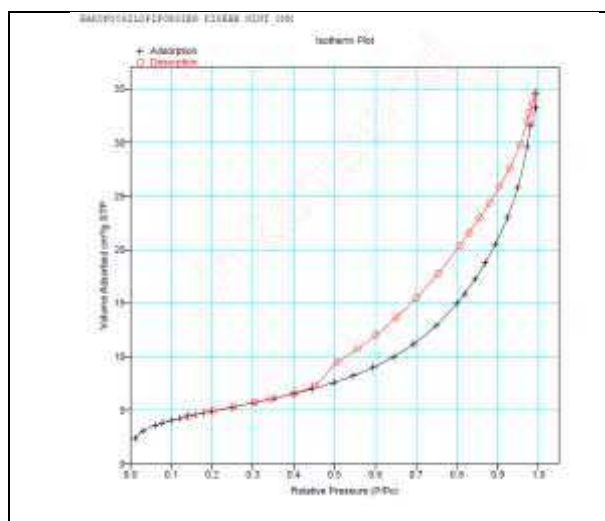
Zhao, S., Shao, L., Hou, H., Tang, Y., Li, Z., Yao, M., Zhang, J. (2018): Methane adsorption characteristics and its influencing factors of the medium-to-high rank coals in the Anyang-Hebi coalfield, northern China, *Energy Exploration & Exploitation*, Volume 37, Issue 3, pp. 1-23.

**1. sz. melléklet: Laboratóriumi Fischer-Tropsch alkoholszintézisre irányuló
kísérletek során kapott eredmények**

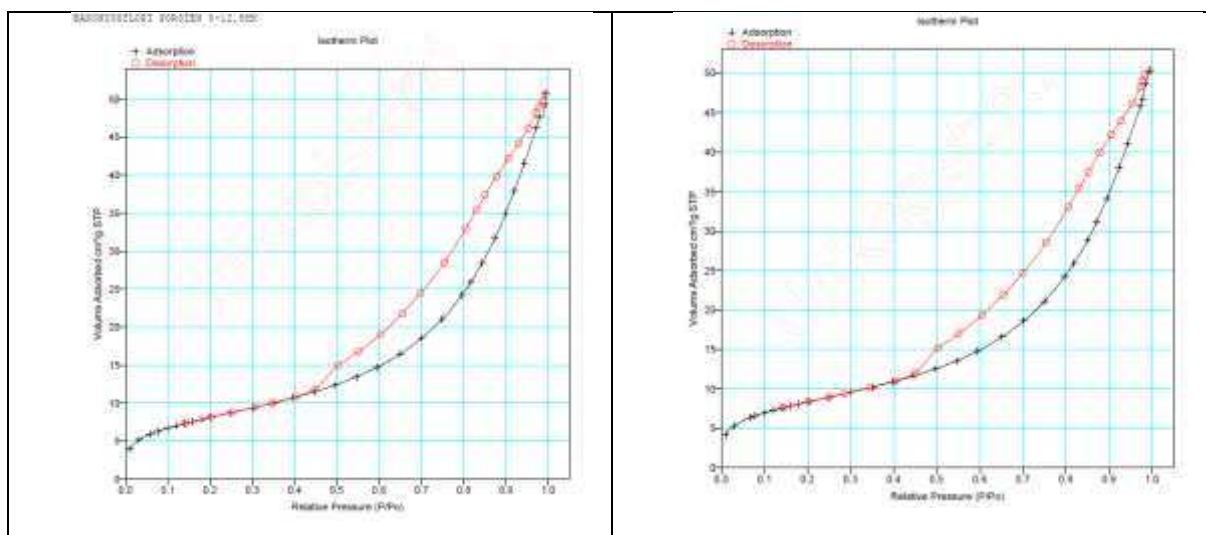
*M1. táblázat: Laboratóriumi Fischer-Tropsch alkoholszintézisre irányuló kísérletek során képződött
metanol és etanol mennyisége*

	CO _{betáplált}			Keletkezett metanol			Keletkezett etanol		
	cm ³	mol	g	cm ³	mol	g	cm ³	mol	g
1	7,5	0,000335	0,009371	0,5	2,23E-05	0,000714	0	0	0
2	10	0,000446	0,012494	1,2	5,35E-05	0,001714	0	0	0
3	15	0,000669	0,018742	0,8	3,57E-05	0,001142	0	0	0
4	11,25	0,000502	0,014056	1	4,46E-05	0,001428	0	0	0
5	15	0,000669	0,018742	0,9	4,02E-05	0,001285	0	0	0
6	22,5	0,001004	0,028112	0,4	1,78E-05	0,000571	0,1	4,46E-06	0,000205
7	15	0,000669	0,018742	2,2	9,82E-05	0,003141	0	0	0
8	20	0,000892	0,024989	1,6	7,14E-05	0,002285	0	0	0
9	30	0,001339	0,037483	1,9	8,48E-05	0,002713	0	0	0

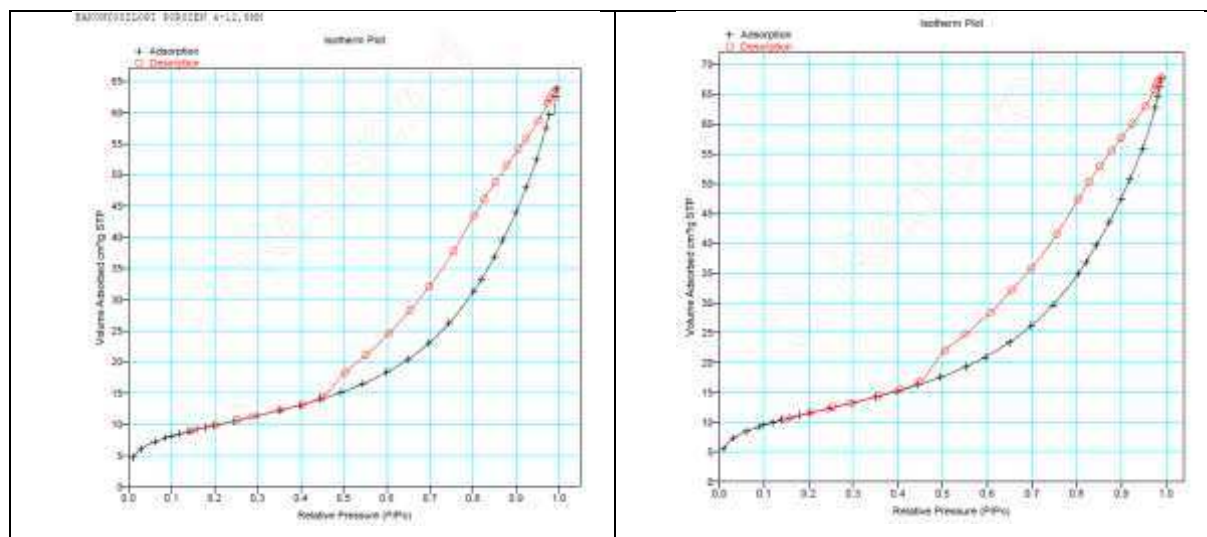
2. sz. melléklet: Bakonyi szénen végzett fajlagos felület meghatározás során kapott görbék



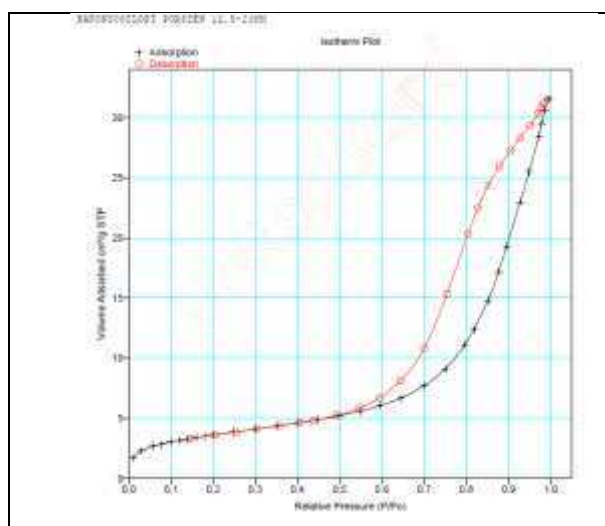
M1. ábra: Bakonyoszlóti porszén (<8 mm) fajlagos felület meghatározása során kapott görbe



M2. ábra: Bakonyoszlóti porszén (8-12,5 mm) két különböző mintáján elvégzett fajlagos felület meghatározások során kapott görbék



M3. ábra: Bakonyoszlopi daraszén (4-12,5 mm) két különböző mintáján elvégzett fajlagos felület meghatározások során kapott görbék



M4. ábra: Bakonyoszlopi daraszén (<12,5-20 mm) fajlagos felület meghatározása során kapott görbe

3. sz. melléklet: Adszorpciós izotermák elemzése

M2. táblázat: A meghatározott nehézfém-ionadszorpciós izotermák konstansai különböző szemcseméretű ($x_{\text{avg}}=2,7, 9,9, 10,25, 15,7$ mm) szénmintákon, $S/L=1:10$

Kation	Anion	x(átl)	Langmuir		Freundlich		Tóth		
		mm	q_{max}	b	K_F	n	q_s	b_T	t
			mmol/g	mmol/L	(mmol ⁿ⁻¹ *L ⁿ)/g	-	mmol/g	(mmol/L) ^t	-
Cd ²⁺	acetát	10,25	0,0364	1,1026	0,0155	0,4267	0,1441	0,7579	0,2593
Cd ²⁺	acetát	2,7	0,1039	1,1428	0,0464	0,6285	2,1561	1,4543	0,2346
Cd ²⁺	acetát	9,9	0,0239	4,2875	0,0051	0,5668	0,0107	1,0625	4,4124
Cd ²⁺	acetát	15,7	0,0093	1,1183	0,0039	0,3838	0,0076	10,0000	4,2023
Cd ²⁺	acetát	10,25	0,0456	0,7959	0,0243	0,5510	1,3584	1,0641	0,1805
Cd ²⁺	acetát	2,7	0,1704	2,2186	0,0514	0,7324	4,9239	2,4711	0,2733
Cd ²⁺	acetát	9,9	0,0170	1,2270	0,0068	0,4647	0,0324	0,9590	0,4516
Cd ²⁺	acetát	15,7	0,0089	1,4567	0,0035	0,3929	0,0067	2,5114	2,2254
Pb ²⁺	acetát	15,7	0,0198	0,6215	0,0108	0,4307	0,0503	0,6398	0,3332
Pb ²⁺	nitrát	15,7	0,0159	0,1080	0,0126	0,2886	0,0139	0,000072	4,5991

M3. táblázat: A meghatározott ólomion-adszorpciós izotermák konstansai különböző szemcseméretű ($x_{\text{avg}}=2,7, 9,9, 15,7$ mm) szénmintákon, $S/L=1:40$

Kation	Anion	x(átl)	Langmuir		Freundlich		Tóth		
		mm	q_{max}	b	K_F	n	q_s	b_T	t
			mmol/g	mmol/L	(mmol ⁿ⁻¹ *L ⁿ)/g	-	mmol/g	(mmol/L) ^t	-
Pb ²⁺	nitrát	2,7	0,1574	1,8953	0,05108	0,6397	0,09478	3,3963	2,8625
Pb ²⁺	nitrát	9,9	0,0502	0,1495	0,03943	0,3014	1,3116	0,4056	0,0932
Pb ²⁺	nitrát	15,7	0,0383	0,7341	0,01937	0,4635	0,0615	0,7631	0,5283

M4. táblázat: A meghatározott nehézfémion-adszorpciós izotermák konstansai különböző szemcseméretű ($x=0,25-2, <0,25$ mm), porított szénmintákon, $S/L=1:40$

Szén	Kation	Anion	x	Langmuir		Freundlich		Tóth		
			mm	q_{max}	b	K_F	n	q_s	b_T	t
				mmol/g	mmol/L	(mmol ⁿ⁻¹ *L ⁿ)/g	-	mmol/g	(mmol/L) ^t	-
dara	Cd ²⁺	nitrát	0,25-2	0,1053	8,1203	0,0124	0,7125	0,0796	10,0000	1,2492
por	Cd ²⁺	nitrát	0,25-2	0,1881	1,1221	0,0790	0,4668	0,6349	0,8807	0,3120
dara	Cd ²⁺	nitrát	<0,25	0,0837	0,9377	0,0380	0,3914	0,1168	0,7645	0,5499
por	Cd ²⁺	nitrát	<0,25	0,2125	0,8105	0,1005	0,4594	0,6114	0,7726	0,3312
dara	Pb ²⁺	nitrát	0,25-2	0,2084	0,1475	0,1601	0,2184	0,1912	0,00135	5,0000
por	Pb ²⁺	nitrát	0,25-2	0,6484	0,0246	3,7022	0,6643	0,3756	0,0000019	3,2899
dara	Pb ²⁺	nitrát	<0,25	0,2799	0,0570	0,2755	0,3154	0,4434	0,2069	0,3877
por	Pb ²⁺	nitrát	<0,25	1,0480	0,0499	6,6596	0,7966	0,4053	0,0000012	3,5909

M5. táblázat: Az adszorpciós izotermák pontjaira számított regressziós egyenletek, korrelációs egyenletek és korrelációs indexek ($x_{\text{átl}}=2,7, 9,9, 10,25, 15,7$ mm szemcseméretű szénminták esetén), $S/L=1:10$

Kation	Anion	x(átl) mm	Regr. egyenlet			Korr. faktor			Korr. index		
			Lang.	Freund.	Tóth	Lang.	Freund.	Tóth	Lang.	Freund.	Tóth
Cd ²⁺	acetát	10,25	0,9555	0,9683	0,9719	0,9817	0,9813	0,9834	0,9772	0,9796	0,9832
Cd ²⁺	acetát	2,7	0,9811	0,9880	0,9876	0,9951	0,9914	0,9933	0,9897	0,9928	0,9928
Cd ²⁺	acetát	9,9	0,8876	0,9097	0,7032	0,9177	0,9160	0,8091	0,9377	0,9406	0,6990
Cd ²⁺	acetát	15,7	0,7935	0,6987	0,8397	0,9527	0,9479	0,9461	0,7402	0,4591	0,8345
Cd ²⁺	nitrát	10,25	0,8561	0,8977	0,8902	0,9151	0,9350	0,9306	0,9098	0,9291	0,9247
Cd ²⁺	nitrát	2,7	0,9682	0,9728	0,9714	0,9736	0,9736	0,9733	0,9831	0,9847	0,9842
Cd ²⁺	nitrát	9,9	0,7494	0,7727	0,7656	0,7447	0,7051	0,7342	0,7182	0,7444	0,7301
Cd ²⁺	nitrát	15,7	0,9068	0,8339	0,9098	0,9342	0,8803	0,9445	0,9120	0,7975	0,9016
Pb ²⁺	acetát	15,7	0,9592	0,9759	0,9766	0,9845	0,9859	0,9866	0,9793	0,9848	0,9864
Pb ²⁺	nitrát	15,7	0,8585	0,8767	0,7980	0,9011	0,9143	0,8545	0,8854	0,8937	0,8047

M6. táblázat: Az adszorpciós izotermák pontjaira számított regressziós egyenletek, korrelációs egyenletek és korrelációs indexek ($x_{\text{átl}}=2,7, 9,9, 15,7$ mm szemcseméretű szénminták esetén), $S/L=1:40$

Kation	Anion	x(átl) mm	Regr. egyenlet			Korr. faktor			Korr. index		
			Lang.	Freund.	Tóth	Lang.	Freund.	Tóth	Lang.	Freund.	Tóth
Pb ²⁺	nitrát	2,7	0,9252	0,9141	0,9299	0,9571	0,9501	0,9615	0,9549	0,9434	0,9602
Pb ²⁺	nitrát	9,9	0,7919	0,8472	0,8480	0,8986	0,9206	0,9209	0,8986	0,9206	0,9209
Pb ²⁺	nitrát	15,7	0,9845	0,9788	0,9885	0,9929	0,9897	0,9943	0,3049	0,9887	0,9942

M7. táblázat: A regressziós egyenletek, korrelációs egyenletek és korrelációs indexek értékelése az adszorpciós izotermák szempontjából helyezési számok alapján ($x_{\text{átl}}=2,7, 9,9, 10,25, 15,7$ mm szemcseméretű szénminták esetén), $S/L=1:10$

Kation	Anion	x(átl) mm	Regr. egyenlet			Korr. faktor			Korr. index		
			Lang.	Freund.	Tóth	Lang.	Freund.	Tóth	Lang.	Freund.	Tóth
Cd ²⁺	acetát	10,25	3	2	1	2	3	1	3	2	1
Cd ²⁺	acetát	2,7	3	1	2	1	3	2	3	1	2
Cd ²⁺	acetát	9,9	2	1	3	1	2	3	2	1	3
Cd ²⁺	acetát	15,7	2	3	1	1	2	3	2	3	1
Cd ²⁺	nitrát	10,25	3	1	2	3	1	2	3	1	2
Cd ²⁺	nitrát	2,7	3	1	2	1	2	3	3	1	2
Cd ²⁺	nitrát	9,9	3	1	2	1	3	2	3	1	2
Cd ²⁺	nitrát	15,7	2	3	1	2	3	1	1	3	2
Pb ²⁺	acetát	15,7	3	1	2	3	2	1	3	2	1
Pb ²⁺	nitrát	15,7	2	1	3	2	1	3	2	1	3
		ÖSSZ	26	15	19	17	22	19	25	16	19

Ezeknek a helyezési számoknak az összege:

Langmuir: $26+17+25=68$

Freundlich: $15+22+16=53$

Tóth: $19+20+19=58$

M8. táblázat: A regressziós koefficiensek, korrelációs faktorok és korrelációs indexek értékelése az adszorpciós izotermák szempontjából helyezési számok alapján ($x_{\text{átl}}=2,7, 9,9, 15,7$ mm szemcseméretű szénminták esetén), $S/L=1:40$

Kation	Anion	x(átl) mm	Regr. koeficiens			Korr. faktor			Korr. index		
			Lang.	Freund.	Tóth	Lang.	Freund.	Tóth	Lang.	Freund.	Tóth
Pb ²⁺	nitrát	2,7	2	3	1	2	3	1	2	3	1
Pb ²⁺	nitrát	9,9	3	2	1	3	2	1	3	2	1
Pb ²⁺	nitrát	15,7	2	3	1	2	3	1	3	2	1

Ezeknek a helyezési számoknak az összege:

Langmuir: $7+7+8=22$

Freundlich: $8+8+7=23$

Tóth: $3+3+3=9$

M9. táblázat: Az adszorpciós izotermák pontjaira számított regressziós egyenletek, korrelációs együtthatók és korrelációs indexek ($x=0,25-2$ és $<0,25$ mm, porított szénminták esetén), $S/L=1:40$

Szén	Kation	Anion	x(átl) mm	Regr. egyenlet			Korr. együttható			Korr. index		
				Lang.	Freund.	Tóth	Lang.	Freund.	Tóth	Lang.	Freund.	Tóth
dara	Cd^{2+}	nitrát	0,25-2	0,9877	0,9837	0,9872	0,9930	0,9908	0,9926	0,9929	0,9900	0,9926
por	Cd^{2+}	nitrát	0,25-2	0,9863	0,9926	0,9980	0,9942	0,9961	0,9989	0,9926	0,9954	0,9988
dara	Cd^{2+}	nitrát	$<0,25$	0,9681	0,9568	0,9728	0,9807	0,8733	0,9828	0,9805	0,9686	0,9822
por	Cd^{2+}	nitrát	$<0,25$	0,9858	0,9909	0,9969	0,9937	0,9952	0,9982	0,9924	0,9944	0,9982
dara	Pb^{2+}	nitrát	0,25-2	0,9745	0,9187	0,9790	0,9807	0,9189	0,9881	0,9220	0,5746	0,9763
por	Pb^{2+}	nitrát	0,25-2	0,9557	0,9209	0,9810	0,9774	0,9549	0,9918	0,9670	0,9385	0,9867
dara	Pb^{2+}	nitrát	$<0,25$	0,9741	0,9698	0,9886	0,9859	0,9833	0,9933	0,9854	0,9805	0,9931
por	Pb^{2+}	nitrát	$<0,25$	0,8182	0,8083	0,8292	0,8743	0,8656	0,8868	0,8014	0,7931	0,7691

M10. táblázat: A regressziós egyenletek, korrelációs együtthatók és korrelációs indexek értékelése az adszorpciós izotermák szempontjából helyezési számok alapján ($x=0,25-2$ és $<0,25$ mm, porított szénminták esetén), $S/L=1:40$

Szén	Kation	Anion	x(átl) mm	Regr. egyenlet			Korr. együttható			Korr. index		
				Lang.	Freund.	Tóth	Lang.	Freund.	Tóth	Lang.	Freund.	Tóth
dara	Cd^{2+}	nitrát	0,25-2	1	3	1	1	3	1	1	3	1
por	Cd^{2+}	nitrát	0,25-2	3	2	1	3	2	1	3	2	1
dara	Cd^{2+}	nitrát	$<0,25$	2	3	1	2	3	1	2	3	1
por	Cd^{2+}	nitrát	$<0,25$	3	2	1	3	2	1	3	2	1
dara	Pb^{2+}	nitrát	0,25-2	2	3	1	2	3	1	2	3	1
por	Pb^{2+}	nitrát	0,25-2	2	3	1	2	3	1	2	3	1
dara	Pb^{2+}	nitrát	$<0,25$	2	3	1	2	3	1	2	3	1
por	Pb^{2+}	nitrát	$<0,25$	2	3	1	2	3	1	1	3	3
			SUM	17	22	8	17	22	8	16	22	10

Ezeknek a helyezési számoknak az összege:

Langmuir: $17+17+16=50$

Freundlich: $22+22+22=66$

Tóth: $8+8+10=28$

4. sz. melléklet: Szén-desztillált víz ill. szén-fém-nitrát szuszpenziókon meghatározott pH és zeta-potenciál értékek adszorpciós vizsgálatokat megelőzően és azokat követően

M11. táblázat: Szuszpenziók pH-i az adszorpciós vizsgálatokat megelőzően (2. sor) és azokat követően (3-4. sor)

	dara 4-12,5 mm	dara 12,5-20 mm	por <8mm
deszt. víz	6,56	6,57	6,53
Cd ²⁺ adszorpciót követően	3,85	4,24	5,32
Pb ²⁺ adszorpciót követően	3,77	3,30	4,47

M12. táblázat: Szenes szuszpenziókon mért zeta-potenciál értékek [mV] az adszorpciós vizsgálatokat megelőzően (2. sor) és azokat követően (3-4. sor)

	dara 4-12,5 mm	dara 12,5-20 mm	por <8mm
deszt. víz	-8,55	-11,49	-10,43
Cd ²⁺ adszorpciót követően	-9,96	-13,01	-13,68
Pb ²⁺ adszorpciót követően	-3,52	-3,48	-11,39

5. sz. melléklet: Az áramlástechnikai berendezéssel, kevert iszappal végzett kísérletek során kapott eredmények

M13. táblázat: Az áramlástechnikai berendezéssel, kevert iszappal végzett kísérletek részletes eredményei régi járókerék használata esetén

adalék- anyag és aránya	n 1/min		pH	Hőmér- séklet °C	Oldott O ₂ mg/L	KOI szűrt mg/L	KOI szűretlen mg/L	BOI ₅ mg/L	Redox- potenciál mV	P pillanatnyi kW	W óra állása kWh
-	1400	0	7,15	15,0	0,65	3558	41491	7056	-525	16,8	
		4	6,90	15,1	0,81	3860		6380	-504		
		8	7,25	15,4	0,40	5036	15962	7904	-476	16,2	
		16	7,47	16,7	0,36	4850		8016	-430		
		24	7,67	18,6	0,68	6721	30210	8524	-389	14,4	737,10
5 % szén	1400	0	6,44	15,2	0,16	4008	74747	7056	-511		737,65
		4	6,21	15,3	0,14	4193		6380	-506	16,1	
		8	6,04	16,5	1,72	4247	48555	7904	-442		
		16	6,02	17,6	0,43	3642		8016	-475	12,8	
		24	5,82	18,2	0,14	5286	28447	8524	-453	11,4	743,71
8 % szén	1400	0	6,44	14,0	0,65	4008	74747	7904	-512	15,6	744,07
		4	5,67	14,5	0,57	5431		3806	-349		
		8	5,44	15,9	0,21	6059	55398	5872	-555	12,7	
		16	5,44	17,3	0,16	6895		6154	-595	10,6	
		24	5,33	18,8	0,18	7691	79549	6436	-628		748,97
5 % zeolit	1400	0	6,31	13,5	0,60	4008	74747	7904	-525	17,1	749,39
		4	6,39	14,0	0,21	5016			-703	16,4	
		9	6,67	15,4	0,11	4858		8580	-742		
		16	6,82	16,8	0,12	6234			-706	14,3	
		24	6,74	19,0	0,24	3549	46167	5194	-705	13,6	755,40
8 % zeolit	1400	0	6,32	13,3	0,60	4008	74747	7904	-519	16,6	756,16
		4	6,80	13,9	0,15	5261			-703		
		8	6,95	15,9	0,13	5097		6944	-597		
		16	7,22	16,9	0,20	6417			-827	13,7	
		24	7,18	18,9	0,25	3909	31356	4404	-727	14,2	762,25

M14. táblázat: Az áramlástechnikai berendezéssel, kevert iszappal végzett kísérletek részletes eredményei új járókerék használata esetén

adalék- anyag és aránya	n 1/min		pH	Hőmér- séklet °C	Oldott O ₂ mg/L	KOI szűrt mg/L	KOI szűretlen mg/L	BOI ₅ mg/L	Redox- potenciál mV	P pillanatnyi kW	W óra állása kWh
-	1400	0	5,90	15,2	0,13	8103	46900	6606	-542	17,9	794,21
		4	6,03	15,7	0,15	5196		6154	-484		
		8	6,18	17,0	0,15	6729		6830	-480	17,4	
		16	6,07	18,1	0,15	7068		3896	-545		
		24	6,13	21,5	0,14	7775	48091	3952	-461	14,9	800,97
5 % szén	1400	0	5,99	15,3	0,13	8103	46900	6606	-545	17,3	801,68
		4	5,68	17,9	0,13	6546		6040	-503		
		8	5,57	18,7	0,19	6158	77348	6154	-523	14,3	
		16	5,44	20,4	0,20	7180		5588	-595		
		24	5,49	21,8	1,25	6341	76730	4742	-577	12,3	807,39
5 % szén	1200	0	5,90	15,2	0,13	8103	46900	6606	-542	12,1	807,75
		4,5	5,52	17,6	0,22	6665		5646	-594		
		9	5,51	18,2	0,34	7000	10269	7622	-621	10,4	
		18	5,37	19,0	0,75	6943		8072	-620		
		27	5,40	19,6	0,69	7623	24236	8242	-638	8,7	812,35
5 % szén	1000	0	5,90	15,3	0,13	8103	46900	6606	-602	8,1	812,63
		5	5,46	16,2	0,12	5981		3330	-673		
		10	5,46	16,5	0,24	4638	77666	5250	-681	7,6	
		20	5,38	17,4	0,16	7426		4484	-672		
		30	5,43	17,6	1,76	7626	43936	5476	-658	6,3	816,28
8 % szén	1400	0	5,90	15,3	0,13	8103	46900	6606	-598	17,0	816,43
		4	5,30	16,4	0,28	5825		3274	-681		
		8	5,32	17,2	0,29	6499	40198	5420	-718	15,3	
		16	5,23	19,5	0,24	7646		4516	-703		
		24	5,27	20,6	2,07	5971	77408	5928	-683	12,8	823,08
5 % zeolit	1400	0	5,91	15,6	0,13	8103	46900	6606	-595	17,5	824,06
		4	5,92	17,4	0,11	3599		3960	-696		
		8	6,01	18,3	0,13	5046	46290	5194	-757	16,1	
		16	5,93	20,4	0,13	5818		4516	-713		
		24	5,96	22,1	0,12	6567	25662	5692	-699	13,8	830,18
8 % zeolit	1400	0	5,90	15,7	0,13	8103	46900	6606	-579	18,1	830,58
		4	6,14	17,7	0,10	4186		2822	-695		
		8	6,25	18,1	0,12	4880	20592	5080	-738	17,0	
		16	6,21	20,2	0,12	6614		8356	-747		
		24	6,24	22,2	0,10	6566	36999	5588	-734	15,5	837,35

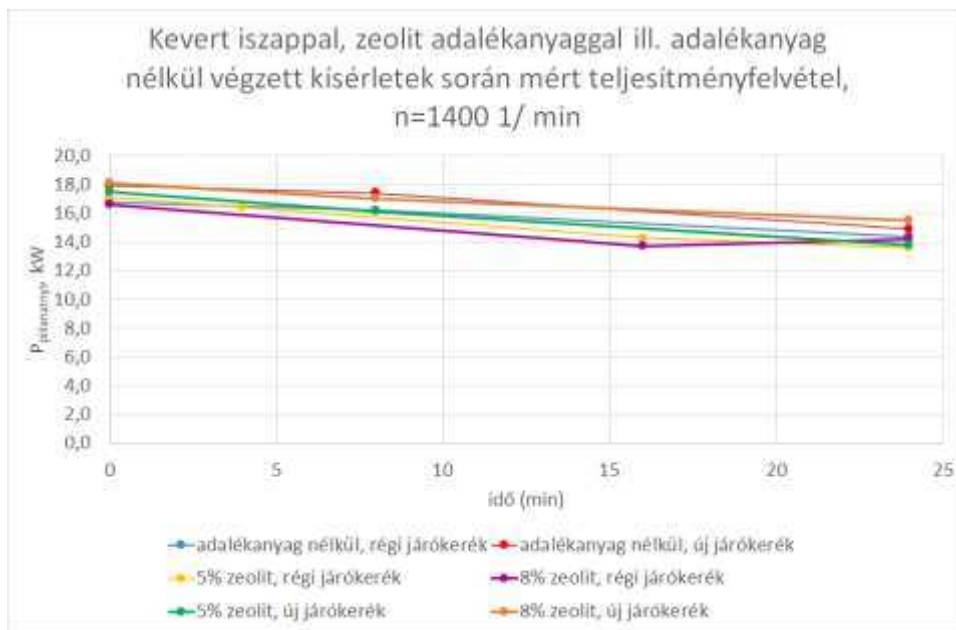
M15. táblázat: Összes szerves széntartalom (TOC) meghatározás eredményei kevert iszap mintákon

járókerék	adalék	n 1/min	eltelt idő (min)	TOC (%) mért	száraz. tart. (%)	TOC / szá. tart. (%)
régi járókerék	-	1400	0	2,583	5,820	44,380
			4	2,506	4,040	62,023
			8	1,809	4,008	45,126
			16	1,818	3,874	46,930
			24	1,889	3,852	49,053
régi járókerék	5 % szén	1400	0	2,583	5,820	44,380
			4	0,511	7,953	6,430
			8	0,689	7,668	8,982
			16	0,685	7,507	9,119
			24	0,925	7,267	12,730
régi járókerék	8 % szén	1400	0	2,583	5,820	44,380
			4	0,592	11,221	5,272
			8			
			16	0,361	9,494	3,803
			24	0,334	7,710	4,334
régi járókerék	5 % zeolit	1400	0	2,583	5,820	44,380
			4	2,090	8,691	24,048
			8	2,217	7,043	31,485
			16	2,121	7,573	28,006
			24	2,256	8,166	27,629
régi járókerék	8 % zeolit	1400	0	2,583	5,820	44,380
			4	1,688	15,690	10,757
			8	1,925	10,076	19,104
			16	1,789	9,805	18,248
			24	1,804	10,829	16,662
új járókerék	-	1400	0	1,784	29,120	6,125
			4			
			8			
			16			
			24			
új járókerék	5 % szén	1400	0	1,784	29,120	6,125
			4	0,749	6,764	11,066
			8	0,618	7,014	8,807
			16	0,629	7,895	7,968
			24	0,569	6,883	8,261

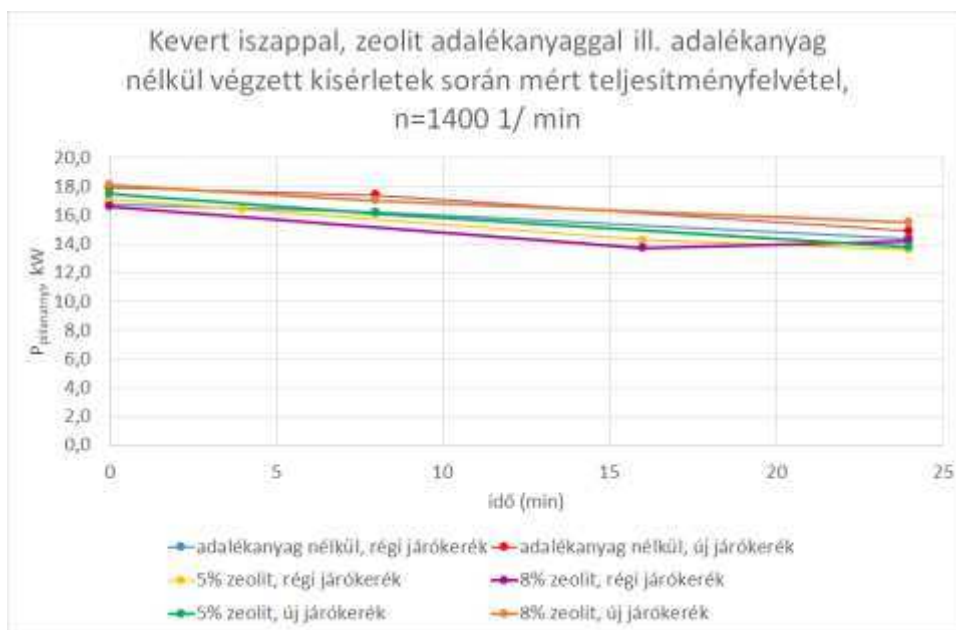
M16. táblázat: Összes szerves széntartalom (TOC) meghatározás eredményei kevert iszap mintákon (folytatás)

járókerék	adalék	n 1/min	eltelt idő (min)	TOC (%) mért	száraz. tart. (%)	TOC / szá. tart. (%)
új járókerék	5 % szén	1200	0	1,784	29,120	6,125
			4,5	0,986	7,784	12,665
			9			
			18	0,820	7,583	10,808
			27			
új járókerék	5 % szén	1000	0	1,784	29,120	6,125
			5			
			10	1,282	8,134	15,761
			20	0,419	7,559	5,547
			30	1,062	8,191	12,962
új járókerék	8 % szén	1400	0	1,784	29,120	6,125
			4	0,439	9,097	4,830
			8			
			16			
			24			
új járókerék	5 % zeolit	1400	0	1,784	29,120	6,125
			4			
			8			
			16			
			24			
új járókerék	8 % zeolit	1400	0	1,784	29,120	6,125
			4	1,471	8,844	16,638
			8	1,486	9,119	16,292
			16	1,715	6,548	26,191
			24	1,712	5,090	33,644

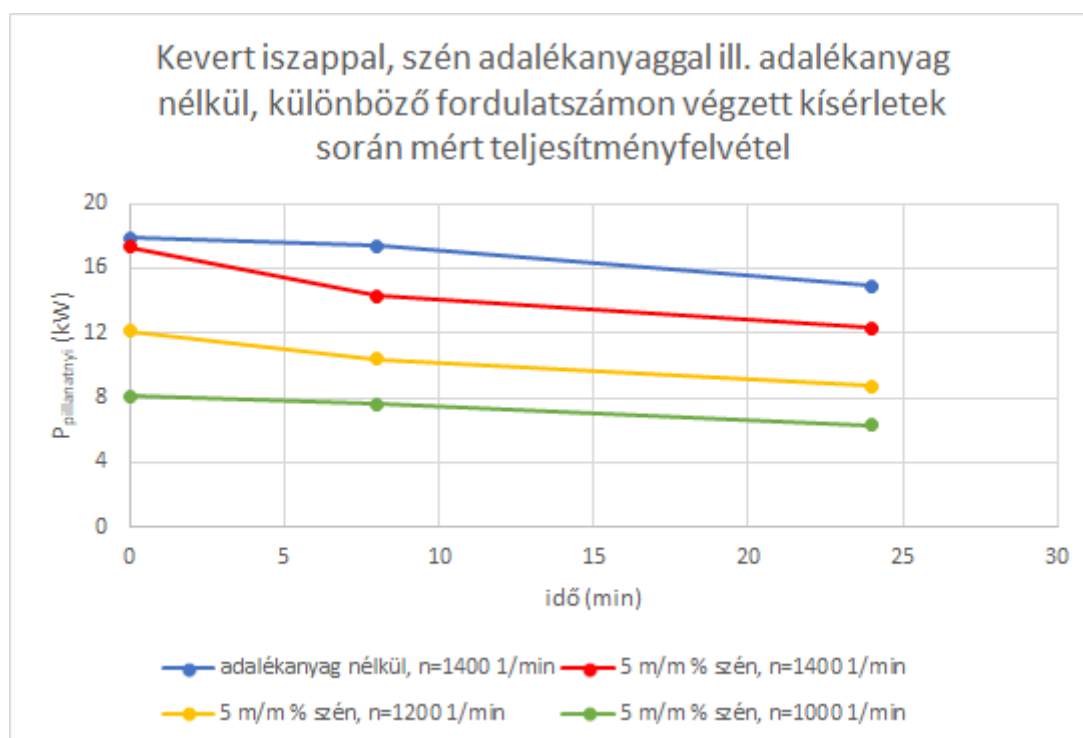
6. sz. melléklet: A kevert iszappal végzett tesztelési kísérletek során az áramlástechnikai berendezés teljesítményfelvételének alakulása



M5. ábra: A kevert iszappal végzett tesztelési kísérletek során az áramlástechnikai berendezés teljesítményfelvételének alakulása adalékanyag nélkül ill. zeolit adalékanyaggal, n=1400 1/min fordulatszám mellett



M6. ábra: A kevert iszappal végzett tesztelési kísérletek során az áramlástechnikai berendezés teljesítményfelvételének alakulása adalékanyag nélkül ill. zeolit adalékanyaggal, n=1400 1/min fordulatszám mellett



M7. ábra: A teljesítményfelvétel alakulása kevert iszappal, 5 %-ban adagolt szénpor adalékanyaggal végzett kísérletek során a továbbfejlesztett járókerék használatával

7. sz. melléklet: A kevert iszappal, az áramlástechnikai berendezéssel végzett kísérletek során mért adatok és a belőlük számolt TOC eltávolítási hatások értékei

járókerék	adalék	n 1/min	eltelt idő (min)	TOC (%) mért	Δ TOC % számított	hatásfok (%)
régi járókerék	-	1400	0	2,583		
			4	2,506	0,077	2,99
			8	1,809	0,774	29,98
			16	1,818	0,765	29,61
			24	1,889	0,694	26,85
régi járókerék	5 % szén	1400	0	2,583		
			4	0,511	2,072	80,20
			8	0,689	1,894	73,33
			16	0,685	1,899	73,50
			24	0,925	1,658	64,19
régi járókerék	8 % szén	1400	0	2,583		
			4	0,592	1,991	77,10
			8			
			16	0,361	2,222	86,02
			24	0,334	2,249	87,06
régi járókerék	5 % zeolit	1400	0	2,583		
			4	2,090	0,493	19,09
			8	2,217	0,366	14,15
			16	2,121	0,462	17,89
			24	2,256	0,327	12,66
régi járókerék	8 % zeolit	1400	0	2,583		
			4	1,688	0,895	34,66
			8	1,925	0,658	25,48
			16	1,789	0,794	30,73
			24	1,804	0,779	30,15
új járókerék	-	1400	0	2,583		
			4	2,480	0,103	4,00
			8	1,866	0,717	27,77
			16	1,871	0,712	27,55
			24	1,876	0,704	27,25
új járókerék	5 % szén	1400	0	2,583		
			4	0,749	1,835	71,02
			8	0,618	1,965	76,08
			16	0,629	1,954	75,65
			24	0,569	2,014	77,99

új járókerék	5 % szén	1200	0	2,583		
			4,5	0,986	1,597	61,84
			9			
			18	0,820	1,764	68,27
			27			
új járókerék	5 % szén	1000	0	2,583		
			5			
			10	1,282	1,301	50,37
			20	0,419	2,164	83,77
			30	1,062	1,521	58,90
új járókerék	8 % szén	1400	0	2,583		
			4	0,439	2,144	82,99
			8			
			16			
			24			
új járókerék	5 % zeolit	1400	0	2,583		
			4	2,159	0,424	19,65
			8	2,135	0,448	20,99
			16	2,014	0,569	28,24
			24			
új járókerék	8 % zeolit	1400	0	2,583		
			4	1,471	1,112	43,04
			8	1,486	1,097	42,49
			16	1,715	0,868	33,61
			24	1,712	0,871	33,70