



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



A hazai barnaszén néhány innovatív alkalmazása

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Készítette:

Pintér-Móricz Ákos

okl. környezetkutató ökológus

Tudományos témavezető:

Dr. Bokányi Ljudmilla

alapító tanszékvezető egyetemi docens

MIKOVINY SÁMUEL FÖLDTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

A Doktori Iskola vezetője:

Prof. Dr. Szűcs Péter

egyetemi tanár, MTA doktora

Miskolc, 2023

1. AZ ÉRTEKEZÉS TUDOMÁNYOS ELŐZMÉNYEI, CÉLJA

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

Az egyre inkább környezettudatos gondolkodás eredményeképp a magyarországi energiastruktúrában 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, 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 barnaszénvagyon 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. Az egyik ilyen lehetőség a szintézisgáz katalitikus konverziója Fischer-Tropsch szintézissel, amely során alifás

szénhidrogéneket nyerhetünk. A reakció eltolható a melléktermékek képződésének irányába is, ekkor környezetbarát üzemanyag adalékanyagok (alkoholok) keletkeznek, amely esetben nagy hozzáadott érték keletkezik.

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, így szennyvíz, vagy az annak tisztításakor keletkező melléktermék, a szennyvíziszap kezelésekor, mint adszorbens adalékanyag alkalmazható.

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 vagy csőreaktoros szénelgázosításról számol be, mostanáig nincs fellelhető adat magyar 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 tűztük 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.

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 vizsgálatok laboratóriumi áramlási csőreaktorban kerültek elvégzésre. 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 vagy 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 játszott 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 bakonyi szén ólomion, ill. kadmiumion adszorpciójáról szakirodalmi adatok nem elérhetők. A célkitűzés szerint a vizsgálatok magában foglalták 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 tűztam ki, hogy kísérletileg megállapítsam a bakonyi barnaszén maximális nehézfém-ion adszorpciós kapacitását, hiszen e tekintetben is hiányosak a hazai szakirodalmi adatok.

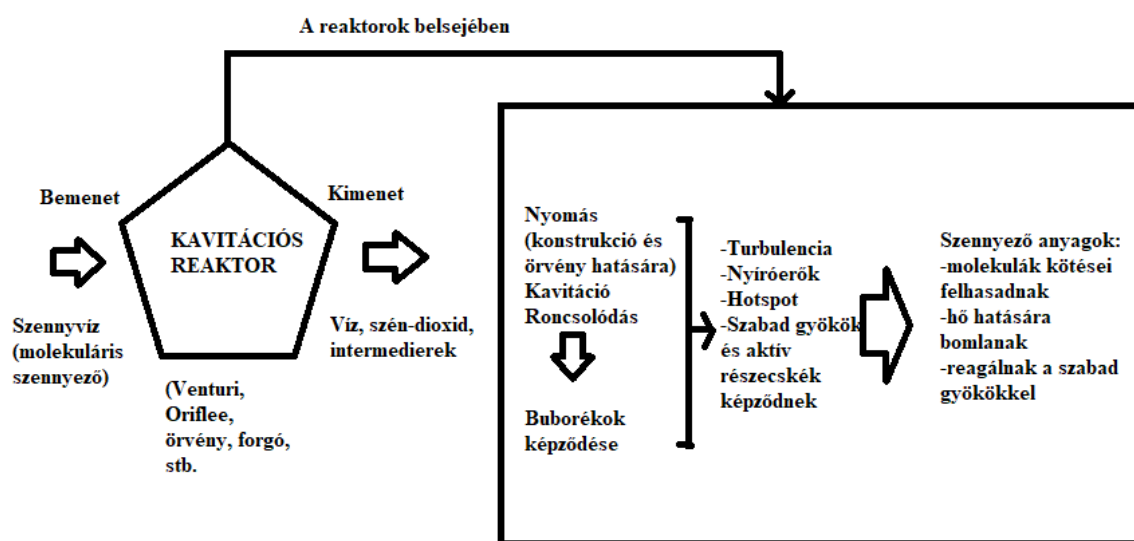
A barnaszén adszorpciós tulajdonságainak ismeretében kiemelkedő feladatul tűztam ki szupergyors aerob stabilizációs eljárások továbbfejlesztését, amely során a szennyvíziszap kavitáció-közel körülmények közötti áramoltatás közbeni aerob degradációja valósul meg. A mikroorganizmusok sejtjeinek roncsolódásában – 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 volt 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 termékcsála 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.

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 feltárodnak, 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, az alábbi 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 intermediér vegyületek képződnek.



1.1. ábra: A szennyvíziszap innovatív kezelésének műszaki-tudományos koncepciója

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

Az áramlástechnikai berendezésben lezajlott szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek értékeléséhez célokként fogalmazódott meg, hogy a kísérletek sikerességét egyfajta mutatószámmal jellemezni tudjam. A mutatószámra vonatkozóan több követelmény merült fel. Egyrészt fontos volt, hogy reprezentatívan jellemezze az áramlástechnikai, vagy más berendezésben lezajló tisztulási/stabilizációs kezelési folyamatokat. Szintén szükséges volt, hogy az általánosan ismert, műszeresen meghatározható paraméterekből számítható legyen, továbbá az, hogy tartalmazzon a kezelés eredményességére és kinetikájára való vonatkoztatást. További követelmény volt, 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.

2. KUTATÁSI MÓDSZER, KÍSÉRLETEK ÉS ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

2.1 Alkalmazott minták

2.1.1. A szénelgázosításos kísérletekhez használt minták

A vizsgálatokhoz Szuhabánya telepről származó, 5 mm alatti szemcseméretű borsodi barnaszenet vizsgáltam, melynek szemcseméret-eloszlása az alábbi ábrán látható.



2.1. 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 szénkéimiai összetételét a Központi Bányászati Fejlesztési Intézet (KBFI) Labor Kft. (Budapest) vizsgálta.

A vizsgálatokat megelőzően felvettük a Miskolci Egyetemen szénminta derivatogramját, mely során megkaptuk az elgázosítás egyes szakaszainak jellegzetes hőmérsékleti pontjait. Ezt követően meghatároztuk a szénminta éghetőanyag-tartalmára, nedvességtartalmára és hamutartalmára vonatkozó adatokat. Az elgázosítási kísérleteket megelőzte a szén kalorimetriás analízise is, valamint hevítési és égetési tulajdonságainak vizsgálata.

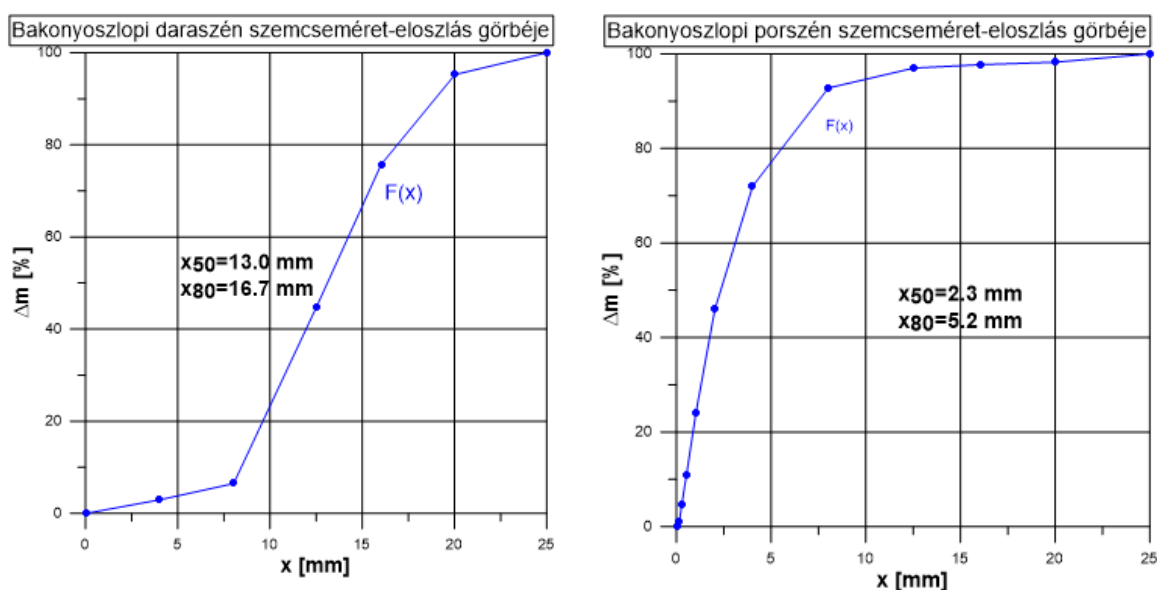
2.1.2. Az adszorpciós mérésekhez használt vegyszerek

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, amelynek 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 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd} \times 3 \text{H}_2\text{O}$ (a Sigma-Aldrich terméke).

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 porszénre meghatározott szemcseméret-eloszlás görbéket a 2.2-2.3. ábrák szemléltetik.



2.2-2.3. ábrák: Bakonyoszlopi dara- és porszén szemcseméret-eloszlási görbéi

A mérések tervezése során úgy ítéltam meg, négy frakcióval történő sorozatmérésre van lehetőség, ez pedig elégséges ahhoz, hogy következtetéseket vonjunk le. Célszerűnek láttam mind a porszénből, 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 porszénből 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 méréseket megelőző vizsgálatok során egyértelműen kiderült, hogy a „porszén” és „daraszén” üzemi frakciók között jelentős különbség van a szmektit-, kvarc- és kaolinit-tartalommal illetően, 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.

2.1.3. Az áramlástechnikai berendezésben használt anyagok

Az áramlástechnikai berendezésben a szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek alapanyagaként ún. kevert szennyvíziszapot használtunk, amely a primér- és a fölösiszap keverékét jelentette. 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 dudari barnaszén;
- zempléni zeolit (nagy fajlagos felületű alumoszilikát, amely ennek következtében szintén nagyon jó adszorpciós képességekkel rendelkezik, ráadásul a termék esetleges mezőgazdasági hasznosításakor a zeolit talajjavító anyagként is szerepet játszhat).

2.2 Alkalmazott mérési módszerek

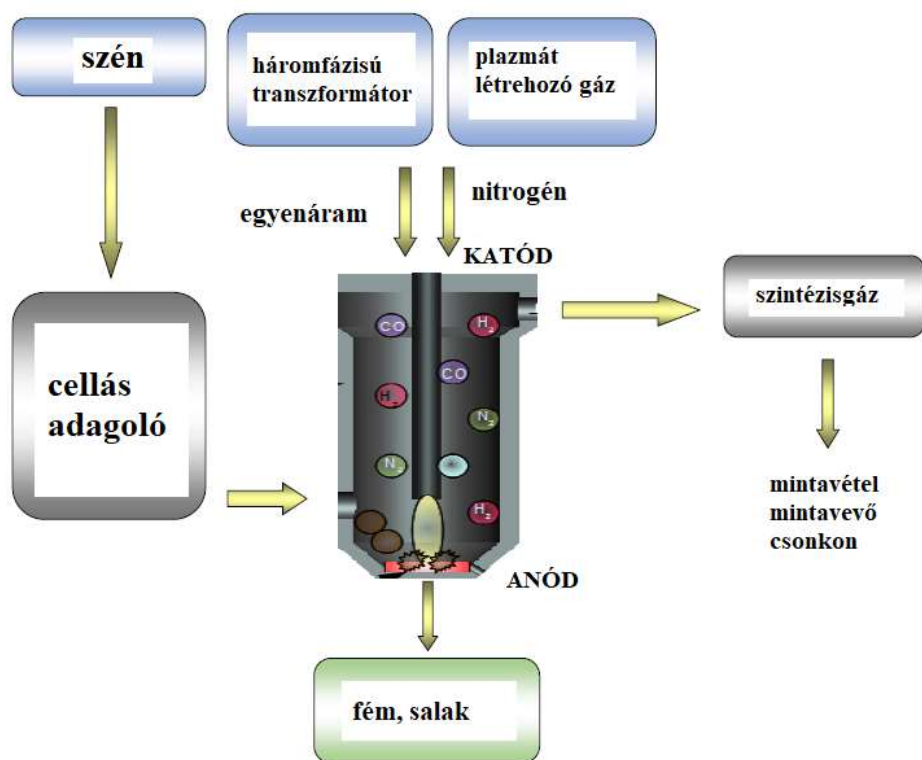
2.2.1 Az elgázosításhoz használt plazmás elgázosító berendezés, termékek analízise

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

A szén elgázosításához szükséges hő az üreges grafitелеktród (grafit) és a kemence (anód) között létrehozott plazmaív biztosította, amely létrejötte 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 csakon keresztül történt, amelyből a reaktorba jutott. A mintavétel üveg mintatartó edényekbe történt. 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.

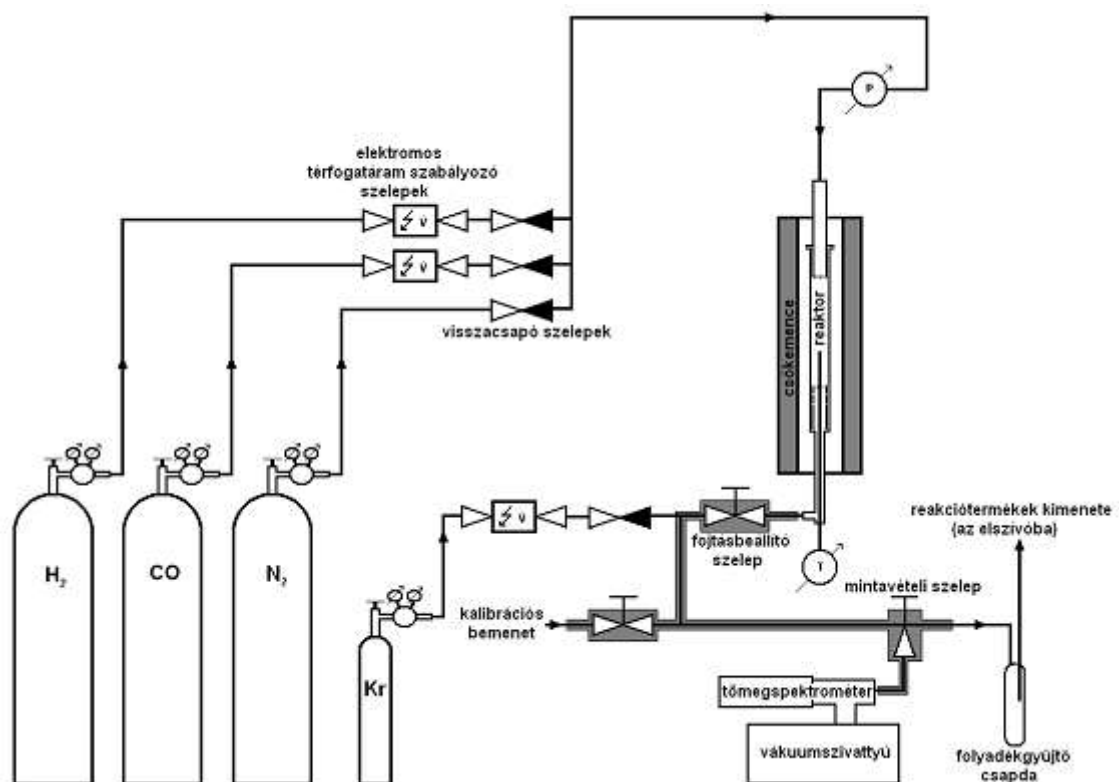
Az elgázosító rendszer a 2.4 ábrán látható.



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

2.2.2 Fischer-Tropsch szintézisreaktor

A vizsgálatok az MTA Kémiai Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézetében zajlottak. Az ezek során használt áramlós csőreaktor saválló acélból készült, amely ellenállt a nagy nyomásnak és a magas hőmérsékletnek is. Az alkalmazott nyomás 20 bar, a hőmérséklet 180 °C volt. A 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. A katalitikus vizsgálat többféle hidrogén-szénmonoxid arány beállításával történt, az áramlási sebességet is változtattuk. A termékanalízis ebben az esetben kvadrupól tömegspektrométerrel történt (Prisma QMS 200, Pfeiffer Vacuum Technology). A kísérleti berendezés sematikus rajzát a 2.5 ábrán szemléltetem.



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

2.2.3 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 koncentrációban tartalmazó oldatokat használtam. A mérések első szakaszában az

S/L arány 1:10 volt, a későbbiekben végeztem kísérleteket 1:40 ill. 1:100 aránnyal is. Az oldatokat azonos pH értékre (5,0-5,2) állítottam be.

A vizsgálni kívánt bakonyi szénminta bemért mennyiségét a nehézfémion-oldatok megfelelő mennyiségével együtt a mérések előtt ~30 percre vákuum szárítószekrénybe helyeztem, hogy biztosítsam a szénszemcsék megfelelő nedvesítését, majd a lombikokat Wise Cube WIS-20 rázógépből (2.6 ábra) kontaktáltam 4 óra hosszáig. A rázatás szobahőmérsékleten (25 °C) zajlott, 150 1/min sebességgel.



2.6. 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 kettőöntöttem, 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.

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

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

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].

2.2.4 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.

2.2.5 XRD, zeta-potenciál és FTIR analízis

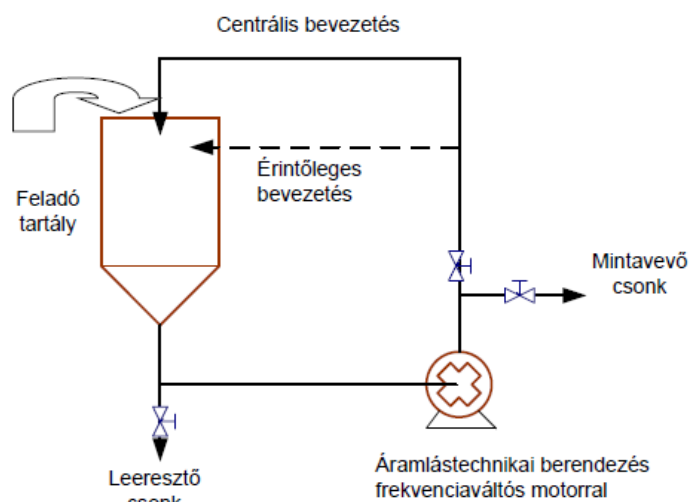
A bakonyi barnaszén ásványi összetételének meghatározása röntgendiffrakciós (XRD) elemzéssel történt a Miskolci Egyetem Ásványtani-Földtani Intézetében Bruker D8 Discover XRD SAXS XRR X-ray diffraktométerrel.

A zeta-potenciál meghatározások a Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai 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 Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézetében zajlottak, Jasco 4200 FT-IR típusú mérőműszerrel.

2.2.6 A szennyvíziszap-stabilizációs kísérletek során használt berendezések és eszközök

Az iszap hidrodinamikai kezelésére alkalmas kísérleti berendezés (2.7 ábra) 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. 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 csonkon történt. A méréseket követően a berendezésben maradt anyag eltávolítása egy leeresztő csonkon volt lehetséges.



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

A kavitációt előállító szivattyú három részből állt: egy forgórészből (két különböző fejlesztésű járókerék), egy álló részből és egy szivattyúházból.

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.

A kémiai oxigénigény és biológiai vagy biokémiai oxigénigény meghatározásához a DRV ZRt. meglévő laboratóriumi berendezéseit/műszereit, dokumentációs rendszerét használtuk.

A KOI meghatározása az erre vonatkozó érvényes magyar szabvány (MSZ ISO 6060, amely teljesen megegyezik az ISO 6060:1989-es nemzetközi szabvánnyal) szerint történt.

A BOI meghatározás az MSZ 260/19-74 számú magyar szabvány, illetve az ISO 5815-1:2019 számú nemzetközi szabvány szerint történt.

Az összes szerves széntartalom (TOC) mérése Miskolcon, a Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet Szennyvíztisztítási Laboratóriumában került sor közvetett módon: a mérőműszerrel előbb az összes széntartalom (TC), majd az összes szerves 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.

3. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK (TÉZISEK)

1. tézis

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. tézis

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. tézis

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 ($x < 8 \text{ mm}$ porszén, $x_{\text{átl}} = 2,7 \text{ mm}$) szénben dúsulnak fel a hamuképző ásványok, így annak fajlagos felülete kisebb, mint ami lineáris összefüggés alapján feltételezhető.

4. tézis

Bakonyi barnaszén, szemcseméretétől függetlenül, nagyobb mennyiségű Pb^{2+} iont képes adszorbeálni, mint Cd^{2+} iont, mind az adszorpciós izotermagörbék lefutásának, mind pedig a maximális adszorpciós kapacitásának tanúsága alapján.

5. tézis

Bakonyi barnaszén nehézfémion-adszorpciója a monokationos és monoanionos rendszerekben az anionra indifferens a nitrát és acetát anionok esetében, mind az adszorpciós izotermagörbék lefutását, mind pedig a maximális adszorpciós kapacitást tekintve.

6. tézis

Eltérő immediát és ásványi összetételű bakonyi barnaszén nehézfémion-adszorpciója eltérő mechanizmusú. A magasabb illit- és szmektit-tartalmú 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. tézis

Bakonyi barnaszén nehézfémion-adszorpciója komplex jelenség, befolyásolja egyrészt a huminsavak jelenléte által, 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 adszorpciós tulajdonságokért felelős összetevők.

8. tézis

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. tézis

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 enzimtartalmának 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. tézis

Az áramlástechnikai berendezéssel végzett szennyvíziszap-stabilizációs kezeléseknél 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. tézis

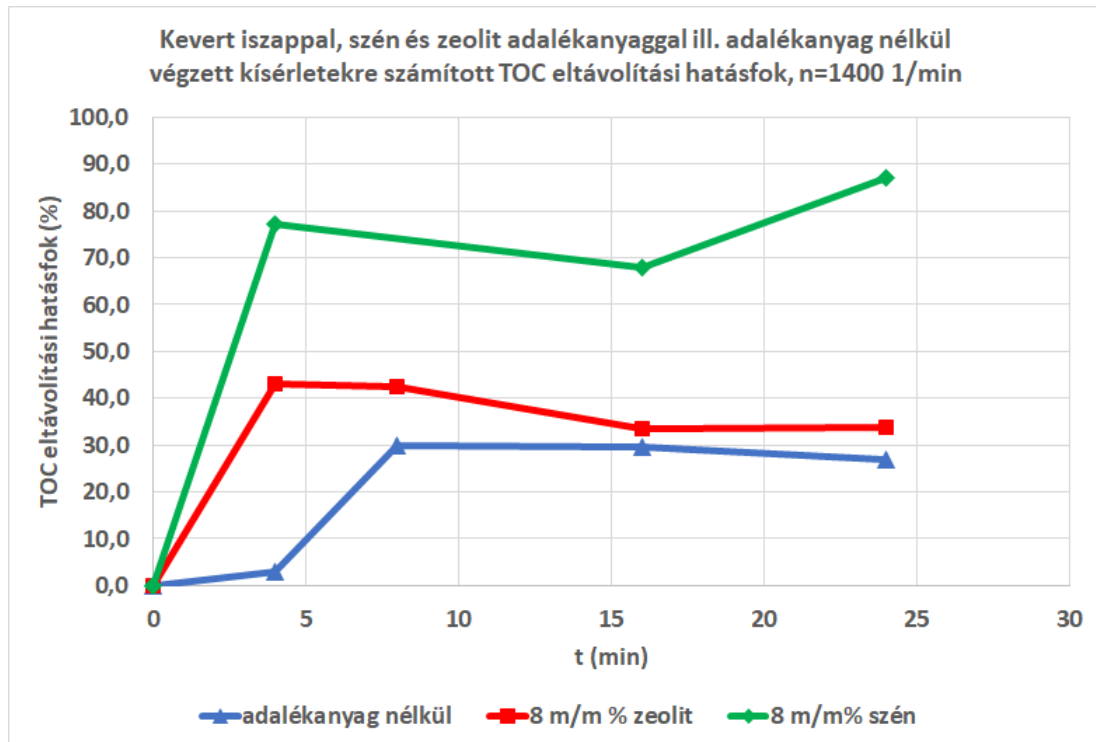
Az áramlástechnikai berendezéssel való szennyvíziszap-stabilizációs kezelésekor redox-potenciál alakulása az adalékanyag típusától és mennyiségétől függ. Adalékanyag nélkül és 5% szén bekeverésekor a redox-potenciál és ennek következtében a kevertiszap reakcióképessége változatlan marad, kismértékben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

12. tézis

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. tézis

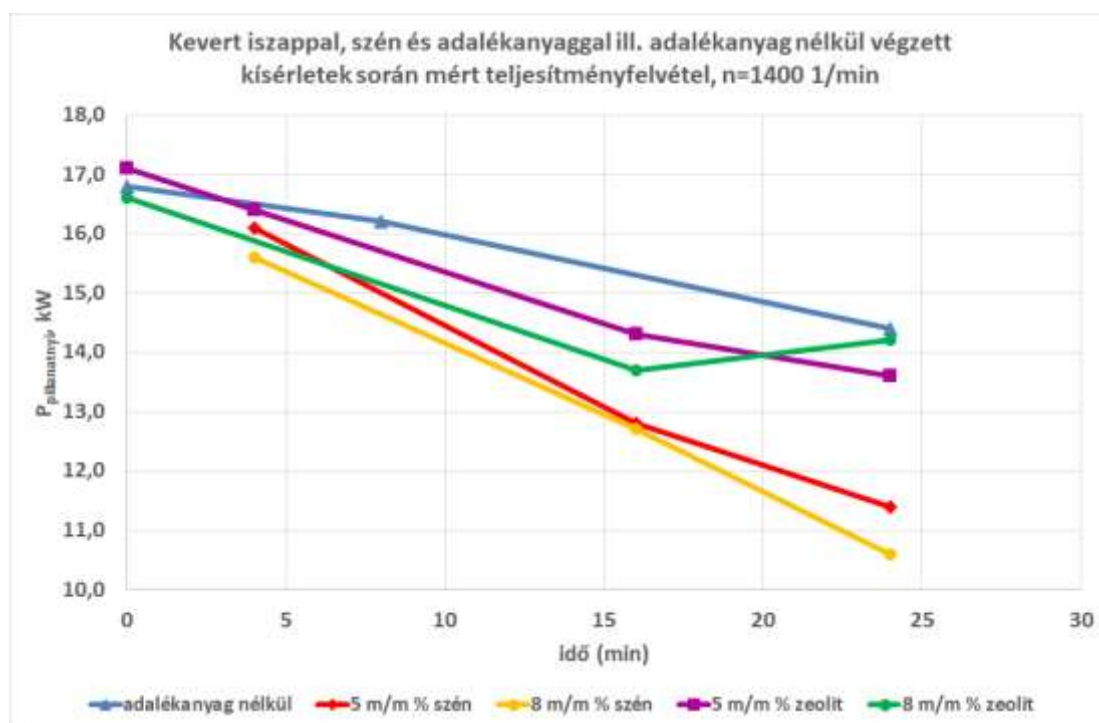
Az áramlástechnikai berendezéses szennyvíziszap-stabilizációs kezelések során a szennyvíziszap összes szerves széntartalma (TOC) szén adalékanyag alkalmazása mellett jelentősen, zeolit bekeverésekor és adalékanyag nélkül kisebb mértékben csökken, azaz a dudari szén járul hozzá nagyobb mértékben a szennyvíziszap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



3.1. ábra: Kevert iszappal, szén és zeolit adalékanyaggal ill. adalékanyag nélkül végzett kísérletekre számított TOC eltávolítási hatások, $n=1400$ l/min

14. tézis

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.



3.2. ábra: Kevert iszappal, szén és zeolit adalékanyaggal ill. adalékanyag nélkül végzett kísérletekre számított TOC eltávolítási hatásfok, $n=1400$ l/min

15. tétel

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. tétel

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 $59,5620 \text{ m}^2/\text{g}$ BET fajlagos felület);
- kiváló nehézfémion-adszorbens (min. $0,481 \text{ mmol/g}$ maximális Pb^{2+} 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 amellett, 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.

4. 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 – Energiahatékonyság (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., Csőke 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., Máдай-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-termékskála 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 előállítása hazai szénből, Miskolci Egyetem, Doktoranduszok Fóruma, 2012. november 8. – hazai konferencia

Dr. Bokányi Ljudmilla, **Pintér Ákos**, Varga Terézia: Nagy hozzáadott értékű energiahordozó katalitikus előállítása 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.