

MISKOLCI EGYETEM

Anyag- és Vegyészmérnöki Kar

Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

Energia-, Kerámia- és Polimertechnológiai Intézet



**Hulladékokból származó légszennyező anyagok vizsgálata
laboratóriumi és lakossági tüzelőberendezésekben**

Doktori (Ph.D.) értekezés téziszfüzet

Készítette:

MENTES DÓRA

okleveles anyagmérnök

Tudományos témavezető:

Dr. Póliska Csaba

egyetemi docens

Miskolc

2023

1 BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

Napjaink egyik legfontosabb kérdésköre az éghajlatváltozás, azon belül is az előidéző tényezőinek feltárása és következményeinek megfékezése. Az éghajlatváltozás egyik kiváltó oka a légszennyezés, mely az egész világon globális problémát jelent. Nem csak a környezetre, hanem az emberi egészségre is kifejti, kifejtheti negatív hatásait. A leggyakoribb primer szennyező anyagok a 10 µm átmérő alatti szilárd részecskék, a CO, a NO_x, a SO_x és a policiklusos aromás szénhidrogének (PAH-ok), melyek főként az energia, az ipar és a közlekedés szektorából származnak. Ezek közül elsődleges veszélyforrást jelentő légszennyező anyag a szilárd részecskék, melynek légköri koncentrációja különösen a fűtési szezonban gyakran meghaladja az egészségügyi határértékeket. A szilárd részecskék alapvetően nagy hőmérsékletű folyamatok, kiváltképpen a tökéletlen égés eredményei.

Az utóbbi időben Európában - főleg a téli időszakban - a szilárd részecskék 70%-a lakossági szilárd tüzelésből jut a légkörbe. Tehát annak ellenére, hogy a biomasszát gyakran tiszta energiaforrásnak tekintik, mivel olcsó és karbonsemleges, a lakossági fűtési és energiatermelési célokra történő alkalmazása komoly szennyezőforrásnak minősül. Habár a gáztüzelés kevesebb szennyezőanyag kibocsátással jár és kényelmes használatot biztosít a felhasználónak, az energiaválság okozta infláció és tüzelőanyag áremelkedések miatt egyre több háztartás tér vissza szilárd tüzelőberendezések használatához.

Emellett - bár tiltott - a tüzelőanyag és a kommunális hulladékok lakossági kazánokban történő együtt-égetésének gyakorlatáról nem csak Magyarországon, de számos Európai országban beszámoltak, mint például Csehországban, Lengyelországban, Litvániában, Finnországban, Észtországban és Romániában. Az ellenőrizetlen lakossági hulladékok égetése tovább növeli a légkörbe jutó légszennyező anyagok koncentrációját.

Tehát a levegőminőség javítása elsősorban a lakossági hulladékégetés csökkentésével, illetve a kazánok működésének optimalizálásával érhető el. A szilárd tüzelésű kazán-kibocsátások ismeretének fontosságát jól mutatja, hogy számos publikáció született a témában, azonban kazánban történő szilárd tüzelőanyag és hulladék együtt-égetéséről csak limitált mennyiségű kutatás érhető el.

Doktori kutatómunkámban lakossági szilárd tüzelés eredményeként légkörbe jutó légszennyező anyagok vizsgálatával foglalkoztam. A kutatásom során célom bemutatni, hogy egy széleskörben alkalmazott TOTYA S18 típusú lakossági kazán használata során, az alkalmazott tüzelőanyag minősége hogyan befolyásolja a füstgáz gáz és szilárd halmazállapotú komponens-koncentrációinak alakulását.

Az égési folyamatok leegyszerűsítése, illetve a légszennyező anyagok keletkezési mechanizmusának mélyebb megértése érdekében laboratóriumi méretű elektromos kemencében is végeztem vizsgálatokat. Az elektromos kemence lehetővé tette a tüztér hőmérséklet állandó értéken tartását, ezáltal olyan mérési mátrix kialakítását, amely bemutatja a tüztér hőmérséklet és a szennyezőanyag-kibocsátás közötti egyértelmű kapcsolatot.

Mind a labor, mind a kazánmérések során célom, hogy összefüggést találjak a felhasznált tüzelőanyag típusa, valamint az emittálódott füstgázkomponensek és policiklusos aromás vegyületek mennyiségei és típusai, valamint a szilárd részecskék és a maradék hamu összetételei, morfológiái között.

2 AZ ALKALMAZOTT ALAPANYAGOK, BERENDEZÉSEK ÉS AZ ELVÉGZETT VIZSGÁLATOK ÁTTEKINTÉSE

2.1 ALKALMAZOTT ANYAGOK

Kutatásom referenciaanyaga a tölgyfa volt. A hulladékok kiválasztásánál elsődleges szempontnak tartottam, hogy melyek azok a hulladékok, amelyek egy háztartásban termelődnek. Ezek alapján a kiválasztott anyagokat három csoportba soroltam:

- (1) Műanyagok: PP, HDPE, PET, autó gumibroncs;
- (2) Textilek: poliészter, pamut;
- (3) Papírok: karton, fényes bevonatú papír, 84C/PAP.

2.2 ALKALMAZOTT MÓDSZEREK

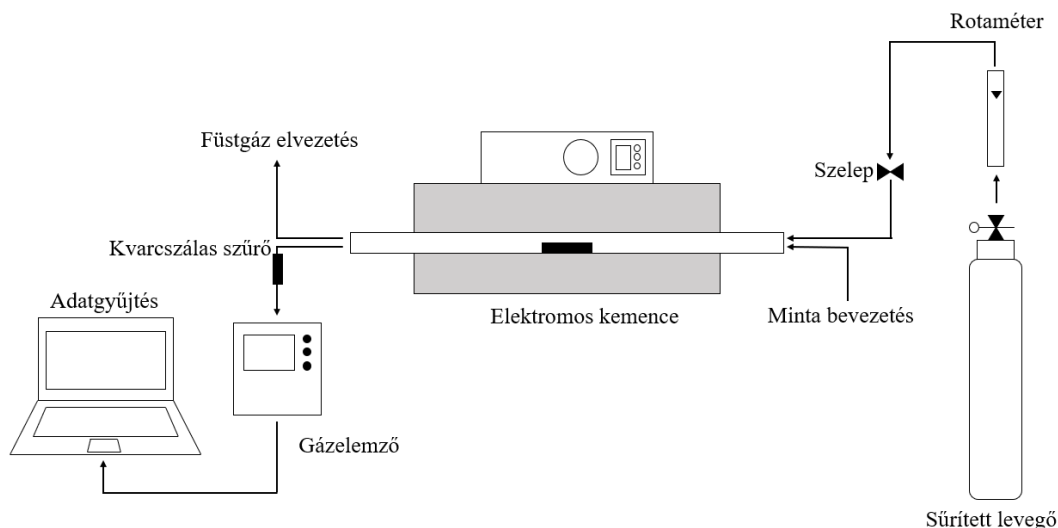
2.2.1 Alapanyag vizsgálatok

Az alapanyag vizsgálatok esetében a következő eljárás módokat alkalmaztam:

- (1) Nedvességtartalom mérése Mettler Toledo HB43-S Halogen nedvességtartalom meghatározóval.
- (2) Hamutartalom meghatározása $850 \pm 15^\circ\text{C}$ -on tömegállandóságig történő hevítéssel az MSZ EN ISO 18122:2016 szabvány alapján.
- (3) Elemanalízis, C-, H-, N-, S- összetevők meghatározása Carlo Erba EA1108 típusú elemanalizátorral az MSZ EN ISO 21644:2021 szabvány alapján.
- (4) Égéshő meghatározása Parr 6200 izoperibolikus bombakaloriméterrel az MSZ EN ISO 18125:2017 szabvány alapján.
- (5) Termoanalitikai vizsgálatok MOM Q1500D típusú derivatográfal történtek, melyben a körülbelül 28-35 mg tömegű próbatestek levegő atmoszférában 25°C -ról 900°C -ra lettek hevítve $10^\circ\text{C}/\text{perc}$ felfűtési sebességgel.
- (6) Minta anyagok hőmérsékletnövekedés hatására történő viselkedésének vizsgálata SYLAB IF2000G típusú hevítőmikroszkóppal $5^\circ\text{C}/\text{perc}$ felfűtési sebességgel, levegő atmoszférában.

2.2.2 Laborméretű égetési kísérletek

A szakirodalomban számos olyan cikk található, amelyben laboratóriumi méretű elektromos kemencéket alkalmaznak az anyagok termikus viselkedésének, valamint az égés vagy pirolízis során keletkező gáznemű és szilárd termékek tanulmányozására. A vizsgálataim során a laborban folytatott égési kísérleteket egy Höker Cső 350/900 típusú elektromos ellenállás fűtésű csőkemencében végeztem, amely vízszintes munkakamrával és a programozható hőmérséklet-szabályzóval rendelkezik, ami az adott időpontban beállított hőmérséklet fenntartását teszi lehetővé. A hőmérő a kvarccső és a kemence közepén lévő fal között található (**1. ábra**). A mérőrendszerben a gázpalackból érkező, állandó áramlású levegő biztosította a kemencében az oxidatív légkört. Amikor a kemence elérte a beállított tüztér hőmérsékletet, a mintát a levegő bemeneti oldaláról toltam be a tüztérbe.



1. ábra: Laboratóriumi mérőkör

Az égési folyamatból származó gázok (CO , CO_2 , NO_x , O_2) koncentrációjának elemzését egy Horiba PG 250 gázelemzővel végeztem, amely $0,4 \text{ dm}^3/\text{h}$ áramlási sebességgel vonta ki a füstgázból az elemzendő mennyiséget. A gázelemző készülék a füstgáz CO -és NO_x koncentrációját ppm-ben, míg a CO_2 és O_2 koncentrációját % V/V-ben adja meg. A kimutatási határértékek CO esetében $0\text{-}5000 \text{ ppm}$, CO_2 esetében $0\text{-}20\% \text{ V/V}$, NO_x esetében $0\text{-}500 \text{ ppm}$, O_2 esetében $0\text{-}25\% \text{ V/V}$. A gázelemző előtt a reaktorból a leválasztott füstgázból kilépő szilárd szennyeződésekét üvegszálás szűrőkön (Whatman GF/A CAT NO. 1820-025) gyűjtöttem össze további elemzés céljából.

A laboratóriumi méretű égési kísérletek esetén az alkalmazott tüzelési beállításokat minden anyag esetében a **1. táblázat** tartalmazza. A reprodukálhatóság érdekében minden egyes kísérleti beállítás esetén 6-8 égési kísérlet elvégzésére került sor, attól függően, hogy a kapott eredmények mennyire korreláltak egymással. Mivel az égési levegő térfogatáramának változtatása nem befolyásolta az égés során keletkezett gázhalmazállapotú szennyezők koncentrációját, ezért a disszertációban csak a $180 \text{ dm}^3/\text{h}$ -s égési levegő térfogatáramhoz tartozó eredményeket fogom ismertetni.

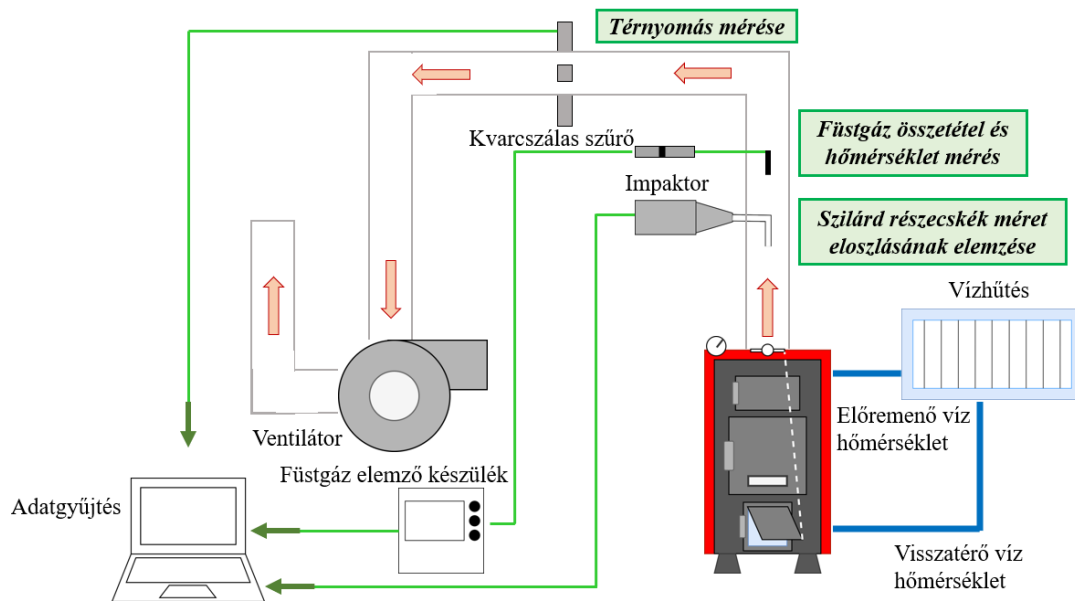
1. táblázat: Tüzelési beállítások laboratóriumi vizsgálatok esetén

Köpeny hőmérséklet [$^{\circ}\text{C}$]	Égési levegő térfogatáram [dm^3/h]		
	160	180	200
650	+	+	+
700	+	+	+
750	+	+	+
800	+	+	+
850	+	+	+
900	+	+	+

2.2.3 Lakossági kazán méretű égési kísérletek

A kazánban végzett tüzelési kísérletek egy hazai viszonylatban könnyen beszerezhető és sok helyen alkalmazott TOTYA S18 lemezkazánban történtek (**2. ábra**). A **2. táblázat** szemlélteti

a kazán paramétereit. A kazán névleges teljesítménye 18 kW, üzemi hőmérséklete 50-90 °C. Maximális hatásfoka fa és széntüzelés esetén is 70-83%. A füstcsőbe egy ventilátor került elhelyezésre, mely a tiszta levegőt 28,5 Pa nyomással szívta el. Ezzel a módszerrel a tüzelés stabilabbá vált.



2. ábra: Lakossági méretű égetési kísérletekhez tartozó mérőkör

2. táblázat: A TOTYA S18 kazán műszaki és tüzeléstechnikai adatai

TOTYA S18 műszaki paraméterei			
Súly [kg]	140	Üzemi hőmérséklet [°C]	50-90
Víztartalom [l]	50	Üzemi nyomás [bar]	2
Tüztér térfogata [mm ³]	310 x 230 x 460	Ajánlott visszatérő vízhőmérséklet [°C]	50
Tüztér ajtó mérete [mm ²]	220 x 220	Minimum kéményhuzat [mbar]	0,2
Füstcső csatlakozó mérete [mm]	130	Hatásfok [%]	83
Kazán mérete [mm ³]	1040 x 380 x 490	Névleges teljesítmény [kW]	18
Max füstgázhőmérséklet [°C]	290	Optimális tüzelőanyag	Tűzifa wt% < 25
Füstgáz tömegáram [g/s]	17		

A mérőkörben három mérési nyomvonal található (2. ábra):

- térnyomás méréséhez,
- füstgáz összetétel és hőmérséklet méréshez, valamint szilárd szennyezők leválasztásához PAH elemzésre,
- szilárd részecskék méreteloszlásának elemzéséhez.

Minden mérési nyomvonal adata laptop segítségével került rögzítésre.

A térnyomás mérése a TESTO 400 multifunkciós alaplámpához tartozó differenciál nyomás szondával történt. A füstgáz összetételt hasonlóan Horiba PG 250 típusú gázelemző készülékkel valósítottam meg, ahol a füstgáz hőmérséklet mérése egyidőben történt az elszívással. Az elszívó vezetékbe egy üvegszálás szűrőt helyeztem el (hasonlóan a laboratóriumi mérésekhez),

melyet a szilárd részecskék morfológiájának vizsgálatára és a szűrőn jelenlévő policiklusos aromás vegyületek detektálására használtam fel. A szilárd részecskék méreteloszlását Dekati PM10 típusú impaktorral határoztam meg, mely lehetővé tette a 10 µm-nél nagyobb, 2,5 és 10 µm közötti, valamint a 2,5 µm alatti részecskék osztályozását. Az elszívást a DEKATI PMP-500/450 pumparendszer segítette. A rendszerben lévő a MASS-VIEW érzékelővel tudtam beállítani az elszívási sebességet.

Az égetési kísérletek ciklusokból álltak, melyek hosszát az egyszerre beadagolt tüzelőanyagkeverék leégésének ideje határozta meg. Ezek alapján 1-1 tüzelési ciklus 20-25 percig tartott. Ez a módszer tette lehetővé a különböző összetételű tüzelőanyag keverékkel elvégzett égetési kísérletek összehasonlíthatóságát.

2.2.4 Szilárd részecskék morfológiai vizsgálata

A labor és a kazán méretű kísérletekből származó, kvarcszálal szűrőn fennakadt szilárd részecskék morfológiájának és összetételének vizsgálata Zeiss EVO MA10 típusú, EDAX szondával felszerelt pásztázó elektron mikroszkóppal történt.

2.2.5 Policiklusos aromás vegyületek detektálása

Az égetésekből keletkezett és szűrőn fennakadt policiklusos aromás szénhidrogének detektálása is megtörtént. A szűrő mintákhoz „10 µl deuterált PAH kísérő standard” (20 ng/µl) oldatot adtunk hozzá, majd a száradás után 10 ml n-pentánban, 30 percig ultrahangos fürdőben helyeztük el. Ezután nitrogén áramban kb. 1 ml-re töményítettük az oldatokat, majd az így keletkezett oldatokhoz 10 µl térfogatú benzofenon belső standardet (20 ng/µl) adtunk hozzá. A mérések Restek Rxi-5MS (30m x 0,25 mm x 0,25µm) kolonnán, Agilent 5975C típusú tömegszelektív detektorral szerelt Agilent 7890A típusú gázkromatográfal történtek. A mérésekhez minden mintából 1 µl-t használtunk fel nyomáspulzusos splitless injektálási módban. A vivőgáz 30 cm/s áramlási sebességű hélium volt. A beállított hőmérsékletek a következők voltak:

- az injektor hőmérséklete: 300 °C,
- ionforrás hőmérséklete: 230 °C,
- kvadrupól hőmérséklete: 150 °C.

A hőmérséklet program a következő volt:

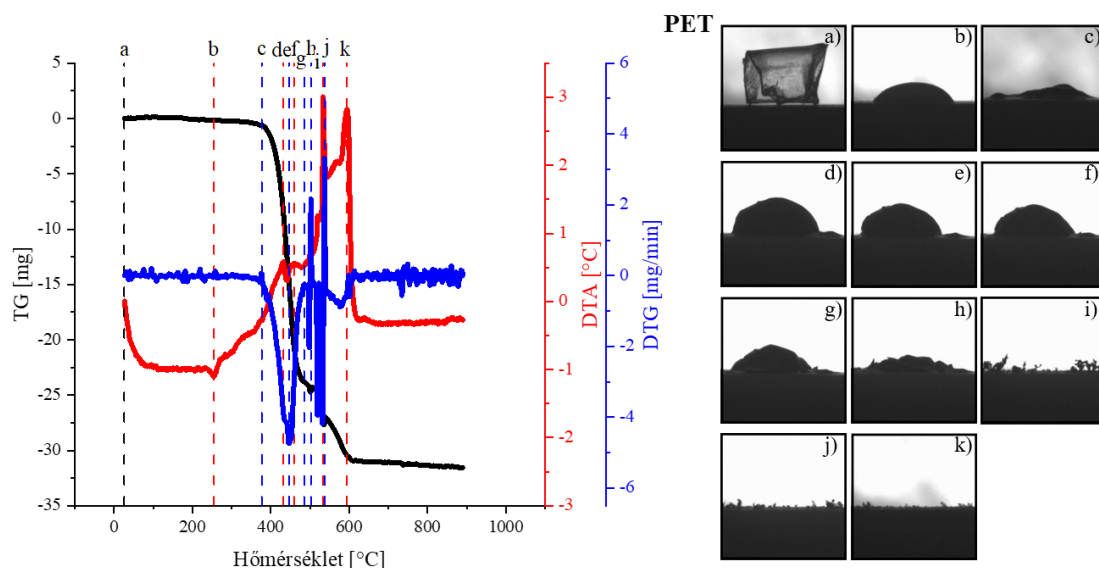
- 50 °C-on 2 percig hőntartás,
- 200 °C-ra való felfűtés 30 °C/perc sebességgel,
- 320 °C-ra való felfűtés 6 °C/perc sebességgel,
- 320°C-on 5 percig hőntartás.

A mintákról TIC (total ion chromatogram) és SIM (single ion monitoring) kromatogramok is készültek. A mennyiségi kiértékelés a SIM eredmények alapján történt. A deuterált PAH-okra kapott visszanyerések figyelembevételével korrigáltuk a kapott koncentrációkat.

3 ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. TÉZIS

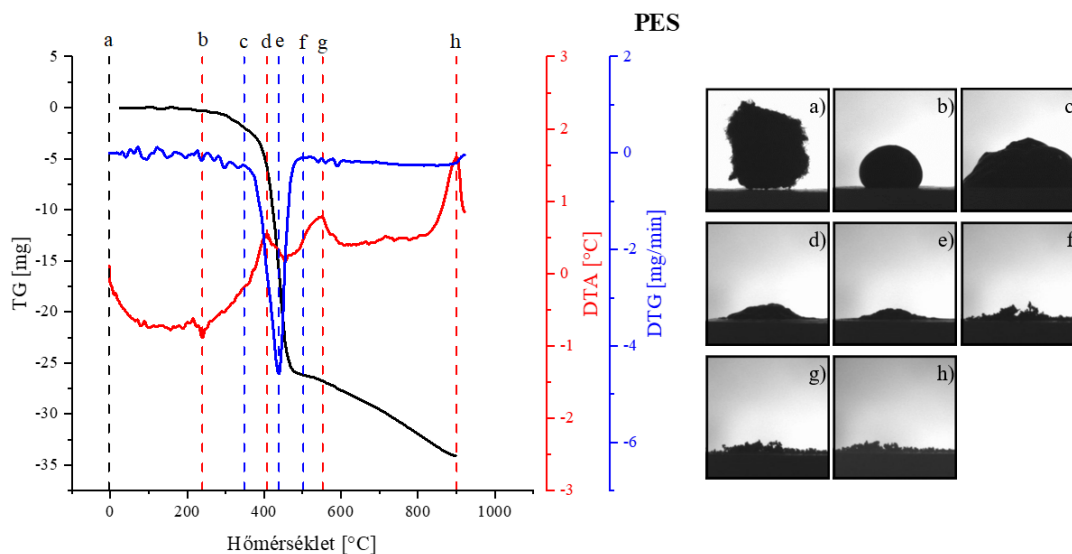
A hevítőmikroszkópos és derivatográfias vizsgálatok égetési szempontból történő ötvözésével bebizonyítottam, hogy az aromás gyűrűvel rendelkező PET-ben és PES-ben az illékony vegyületek hőmérséklet növekedés hatására az első bomlási szakaszban az anyag belsejéből távoznak, amelyeket a stabilabb felület visszafog, ezáltal az anyag felfűvődik. Tovább növelve a hőmérsékletet a belső nyomás az olvadék buborékot kipukkasztja, ami a lapkán szétterül. A második bomlási szakaszban az anyag makroméretű töredékkel degradálódik tovább.



T-1. ábra: A PET derivatogramjai, valamint a minta alakváltozása a hevítés során

T-1. táblázat: A hevítés során a PET-ben lejátszódó termikus folyamatok és változások

Jelölés	Hőmérséklet [°C]	Lejátszódó folyamat
a)	25	Vizsgálat kezdete
b)	255	Olvadási folyamat legintenzívebb pontja
c)	377	Bomlási fázis kezdete
d)	432	I. égési fázis legintenzívebb exoterm csúcsa
e)	446	I. A termikus bomlás legintenzívebb pontja
f)	458	II. égési fázis legintenzívebb exoterm csúcsa
g)	484	I. Bomlási fázis vége
h)	502	II. A termikus bomlás legintenzívebb pontja
i)	532	III. égési fázis legintenzívebb exoterm csúcsa
j)	537	III. A termikus bomlás legintenzívebb pontja
k)	593	IV. égési fázis legintenzívebb exoterm csúcsa



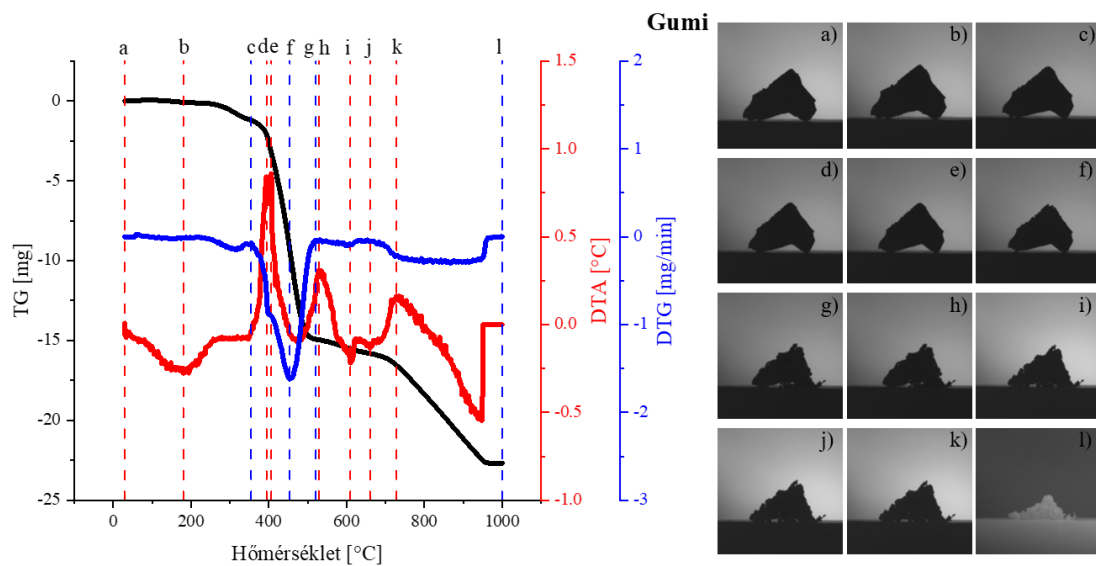
T-2. ábra: A PES derivatogramjai, valamint a minta alakváltozása a hevítés során

T-2. táblázat: A hevítés során a PES-ben lejátszódó termikus folyamatok és változások

Jelölés	Hőmérséklet [°C]	Lejátszódó folyamat
a)	25	Vizsgálat kezdete
b)	251	Olvadási folyamat legintenzívebb pontja
c)	356	Bomlási fázis kezdete
d)	403	I. égési fázis legintenzívebb exoterm csúcsa
e)	441	A termikus bomlás legintenzívebb pontja
f)	502	Bomlási fázis vége
g)	545	II. égési fázis legintenzívebb exoterm csúcsa
h)	875	III. égési fázis legintenzívebb exoterm csúcsa

2. TÉZIS

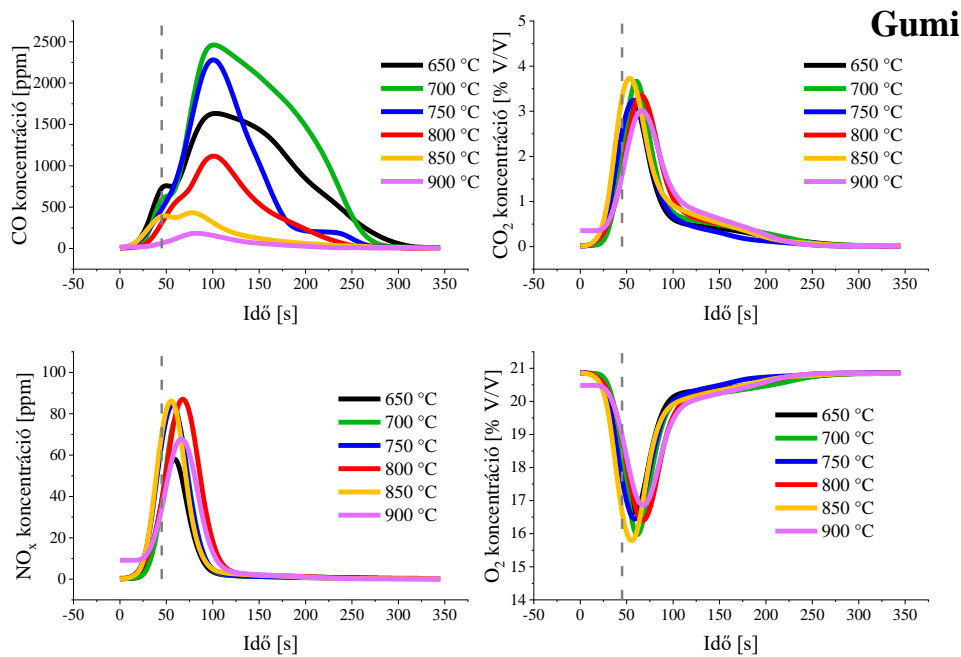
- Bebizonyítottam, hogy az autógumi CaCO_3 töltőanyagának bomlása egyértelműen detektálható hevítőmikroszkópos vizsgálatok és termogravimetriás mérések eredményeinek együttes elemzésével, mely egy 4. tömegvesztéségi tartományban jelenik meg 660-1000 °C között.
- Bebizonyítottam, hogy a CaCO_3 bomlása jelentős hatással van az égés minőségére. A csökemencében elvégzett égetési kísérletek során, a füstgáz-komponensek alakulásánál két csúcs azonosítható a CO görbén, ahol az I. csúcs a gumiabroncs gumiadalékanyagainak, valamint a természetes és szintetikus guminak a gyulladását jelzi, a II. csúcs pedig a CaCO_3 bomlásából felszabaduló CO_2 és a visszamaradt C együttes reakciójának a nyomjelzője.



T-3. ábra: A gumi derivatogramjai, valamint a minta alakváltozása a hevítés során

T-3. táblázat: A hevítés során a gumiban lejátszódó termikus folyamatok és változások

Jelölés	Hőmérséklet [°C]	Lejátszódó folyamat
a)	25	Vizsgálat kezdete
b)	180	Endoterm folyamat legintenzívebb pontja
c)	354	Endoterm folyamat vége/Bomlási fázis kezdete
d)	393	I. égési fázis legintenzívebb exoterm csúcsa
e)	406	II. égési fázis legintenzívebb exoterm csúcsa
f)	453	Bomlási fázis legintenzívebb pontja
g)	521	Bomlási folyamat vége
h)	529	III. égési fázis legintenzívebb exoterm csúcsa
i)	609	Kisebb bomlási folyamat
j)	660	Kisebb bomlási folyamat
k)	728	IV. égési fázis legintenzívebb exoterm csúcsa
l)	1000	Vizsgálat vége



T-4. ábra: Füstgáz komponens-koncentrációk alakulása gumiabroncs 650°C-on történő égetése során

3. TÉZIS

A TOTYA S18 típusú kazánban fix ventilátoros elszívással (28,5 Pa) végzett égetési kísérletek esetén, amely során a Tölgyfa mellé 10% m/m-ban adagoltam PP, HDPE, PET, PES, Pamut, Karton, Fényes papír és 84C/PAP jelölésű anyagokat, az égetett anyagok összetétele, a füstgáz hőmérséklet és a keletkező füstgáz-komponensek vonatkozásában az alábbi megállapításokat teszem.

- A kazánban az egyféle hulladéktípusú keverék égetésével elvégzett tüzelési kísérlet mérési adatai alapján bizonyítottam, hogy a kazánban történő égetés során, a keletkezett füstgáz CO₂ emissziós tényezőjét, döntően, nem az anyag C-tartalma befolyásolja.
- A kazánba beadagolt fa és a hulladékok együttegése során, a farakaton elterülő hulladék és a hulladékból keletkezett hamu elzárja a primer égési levegő útját, ezáltal több szekunder égési levegőt juttatva a kazán tűzterébe. A füstgáz elemző készülék által detektált CO₂ tartalom bizonyítottan a kedvezőtlen égési feltételek során kialakult CO oxidációjából keletkező CO₂ mennyiségéből, valamint a primer és a megnövekedett szekunder égési levegővel a kazán tűzterébe beszívott és a környezeti levegőben jelenlévő CO₂ mennyiségéből tevődik össze.

T-3. táblázat: A laboratóriumi és kazánal végzett égetési kísérletek eredményei alapján számított CO₂ emissziós tényezők alakulása

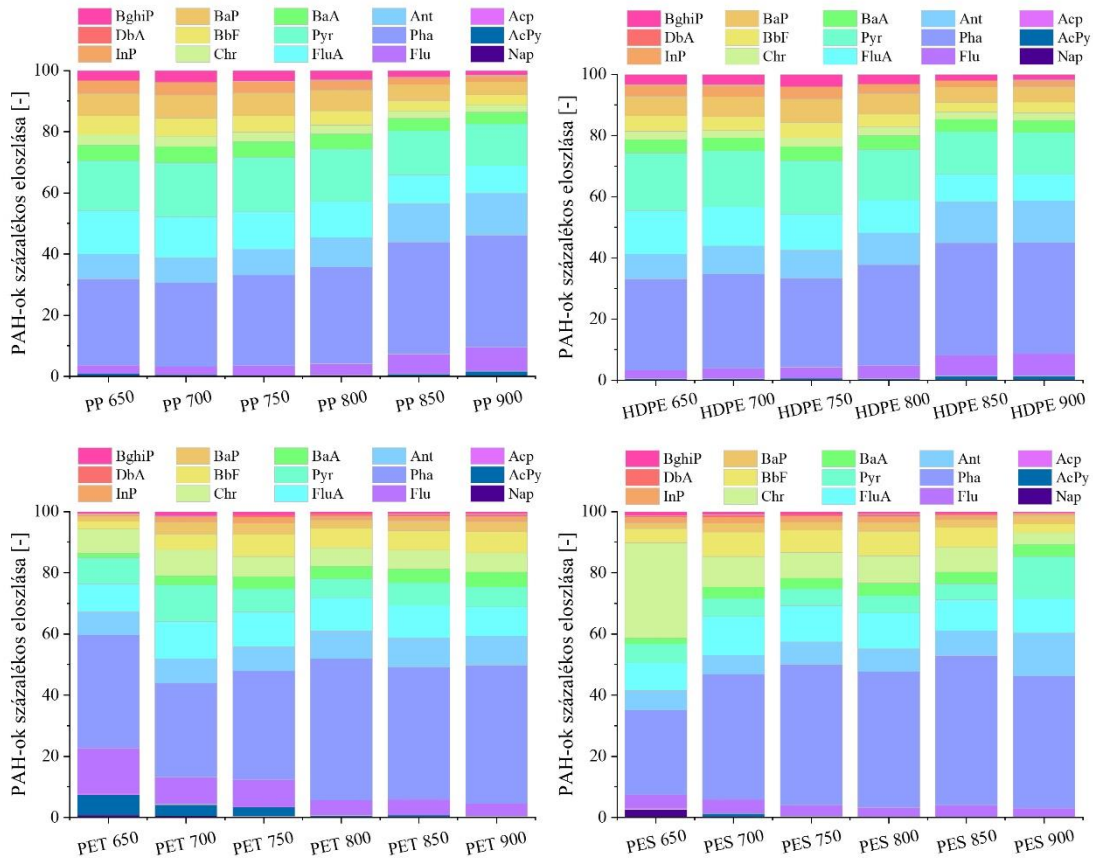
Anyagok	Hamu tartalom	C- tartalom	CO komponens	CO ₂ ,levegővel komponens	CO ₂ komponens	T _{fsz}	Q _{lev}	Q _{fsz}
	[% m/m]	[% m/m]	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]	[°C]	[dm ³ /s]	[dm ³ /s]
Tölgyfa	3,23	47,20	63,28	1629	1616	238	18,54	45,16
PP	1,05	80,47	52,36	1676	1663	287	18,44	48,89
HDPE	0,47	74,12	43,17	1775	1765	276	14,18	54,77
PET	0,07	64,64	53,83	1987	1971	235	23,79	49,14
PES	0,43	64,75	54,84	1586	1572	235	18,91	51,24
Pamut	8,52	41,83	98,86	2277	2255	205	29,47	56,21
Karton	12,83	41,24	102,35	2181	2162	218	27,08	54,78
Fényes papír	22,80	37,05	79,75	1752	1736	212	21,76	53,35
84C/PAP	5,97	52,80	58,41	1829	1816	258	18,66	49,28

4. TÉZIS

A laboratóriumi égetési kísérletek Höker Cső 350/900 típusú elektromos ellenállás fűtésű csőkemencében történtek, amely során vizsgáltam Fa, PP, HDPE, PET, Gumi, PES, Pamut, Karton, Fényes Papír és 84C/PAP anyag égetéséből származó, a füstgázban található szilárd komponensek és a hozzájuk kapcsolódott PAH molekulák mennyiségét és minőségét. Vizsgálataim eredményeképpen az alábbi megállapításokat teszem.

- A PP, HDPE, PET és PES égetése esetén a 650-900 °C hőmérséklet tartományban a füstgázzal távozó és szűrő által megkötött PAH-ok összetétele független a hőmérséklettől.
- A Fa, Pamut, Karton, Fényes Papír és 84C/PAP égetése során a szűrő által megkötött PAH-ok összetétele függ az égetési hőmérséklettől, mert a fában és a hulladékokban jelenlévő alkáli- és alkáliföldfémeket tartalmazó vegyületeket különböző hőmérsékleten bomlanak és eltérő PAH keletkezési útvonalakat generálnak.
- A Tölgyfa és természetes alapú anyagok (Pamut, Karton, Fényes papír és 84C/PAP) égetéséből származó PAH-ok között a Fenantrén és az annál kisebb moláris tömeggel rendelkező molekulák, míg a mesterséges anyagok (PP, HDPE, PET, Gumi, PES) égetéséből származó PAH-ok között a Fenantrén és az annál nagyobb moláris tömeggel rendelkező molekulák dominálnak.
- Bebizonyítottam, hogy a fához adagolt hulladékok az együtt égetés során elősegítették a PAH-ok tüzelőanyagból történő kiszakadását, ugyanis a hamuban lévő PAH tartalom jelentősen csökkent.
- A füstgázban lévő részecskék morfológiájából következtetni lehet az égés minőségére. A szakirodalomban a kátránygömbök és azok agglomerátumainak megjelenését a fa és széntüzeléshez kötik. Kimutattam, hogy a PET 650°C-on történő égetése során 500 nm nagyságú kátránygömbökből álló agglomerátumok, a 84C/PAP 650°C-on történő

égetése során pedig a kvarcszálás szűrőn lekondenzálódott kátrányos folyadék és 2 µm-es nagyságú kátránygömbök keletkeznek. Nagyobb hőmérsékleten szabályosabb, gömb alakú részecskék képződnek a füstgázban, melyek a kvarcszűrőn láncos szerkezetbe tömörülnek.

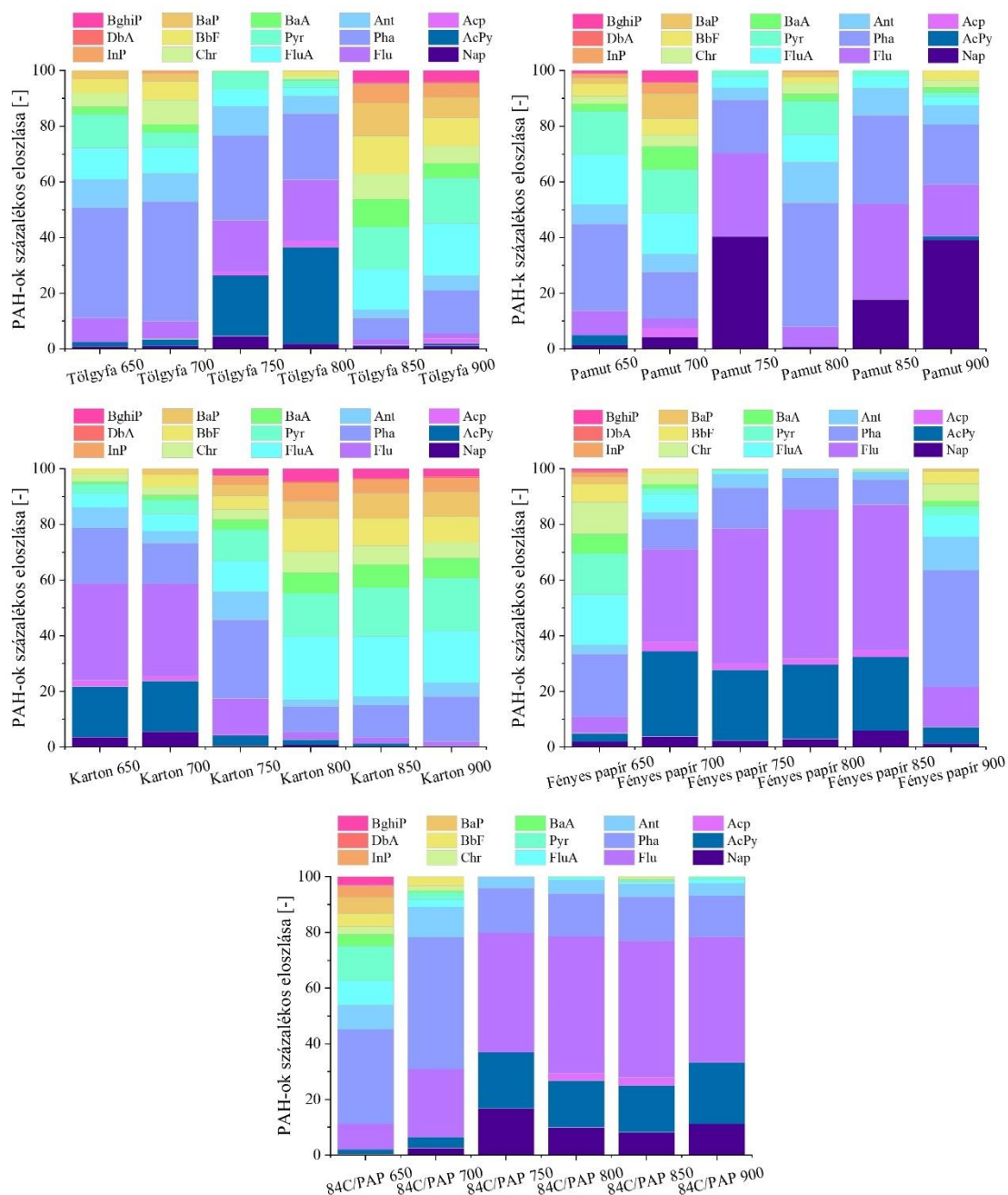


T-5. ábra: PP, HDPE, PET és PES égetéséből származó PAH-ok százalékos eloszlása

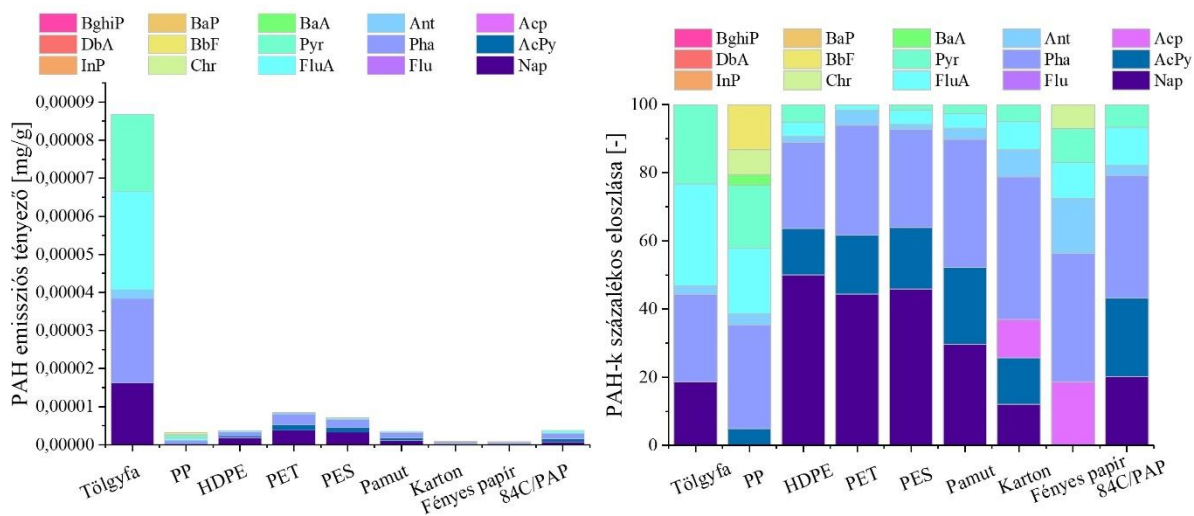
T-4. táblázat: PP, HDPE, PET és PES anyagok égéséből származó PAH-ok százalékos eloszlása számszerűsítve

Policiklusos aromás vegyületek százalékos eloszlása				
PAH-ok	PP	HDPE	PET	PES
	[% ng/ng]	[% ng/ng]	[% ng/ng]	[% ng/ng]
Nap	0,04 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,36 ± 0,14	0,64 ± 0,60
AcPy	0,68 ± 0,19	0,72 ± 0,18	2,90 ± 1,12	0,54 ± 0,35
Acp	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,02	0,21 ± 0,09	0,15 ± 0,10
Flu	4,25 ± 0,86	4,57 ± 0,74	8,89 ± 2,09	3,76 ± 0,41
PhA	31,45 ± 1,74	32,67 ± 1,35	38,54 ± 2,55	40,03 ± 3,34
Ant	10,02 ± 1,03	10,61 ± 0,96	8,58 ± 0,43	8,17 ± 1,21
FluA	11,90 ± 0,90	11,26 ± 0,87	10,52 ± 0,46	11,22 ± 0,66
PyR	16,22 ± 0,71	16,46 ± 0,91	8,40 ± 0,88	7,18 ± 1,39
BaA	4,76 ± 0,24	4,32 ± 0,14	3,57 ± 0,48	3,52 ± 0,42
Chr	3,04 ± 0,22	2,64 ± 0,09	6,83 ± 0,62	12,55 ± 4,57

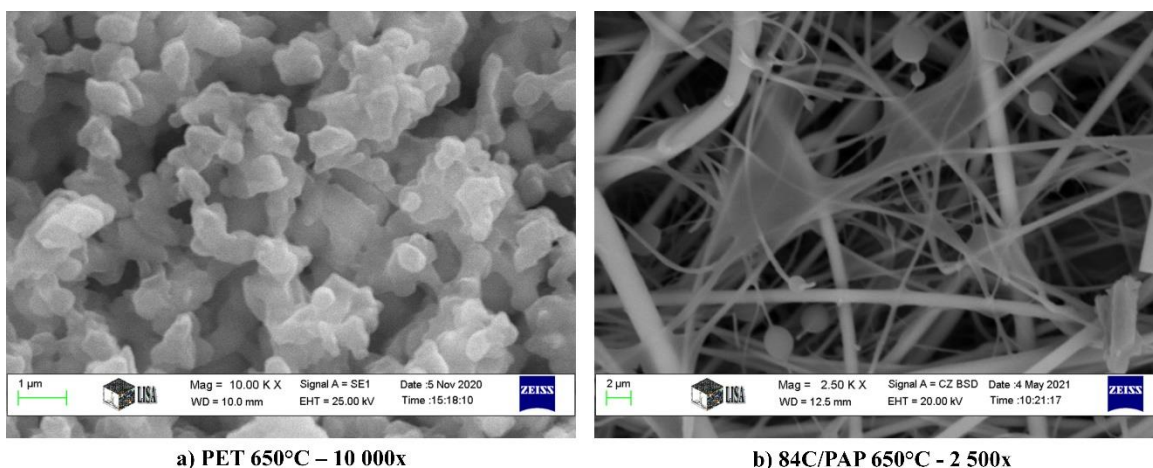
Policiklusos aromás vegyületek százalékos eloszlása				
PAH-ok	PP	HDPE	PET	PES
	[% ng/ng]	[% ng/ng]	[% ng/ng]	[% ng/ng]
BbF	4,80 ± 0,53	4,25 ± 0,32	5,39 ± 0,64	6,44 ± 0,90
BaP	6,46 ± 0,55	6,24 ± 0,41	3,01 ± 0,33	2,58 ± 0,25
InP	3,25 ± 0,42	3,03 ± 0,35	1,43 ± 0,14	1,70 ± 0,24
DbA	0,23 ± 0,02	0,19 ± 0,01	0,48 ± 0,12	0,62 ± 0,10
BghiP	2,83 ± 0,34	2,95 ± 0,35	0,90 ± 0,10	0,88 ± 0,11



T-6. ábra: Tölgyfa, Pamut, Karton, Fényes papír és 84C/PAP anyagok égetéséből származó PAH-ok százalékos eloszlása



T-7. ábra: Hamuban visszamaradt PAH-k mennyisége és százalékos eloszlása kazánban végzett égetési kísérletek esetén



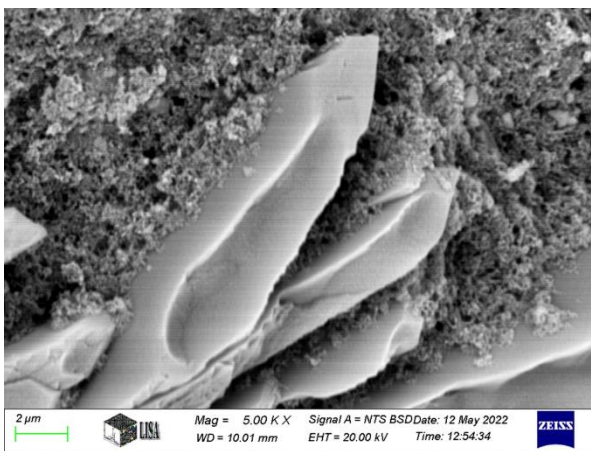
T-8. ábra: PET és 84C/PAP anyag 650°C-on történő égetéséből származó szilárd részecskék morfológiája

5. TÉZIS

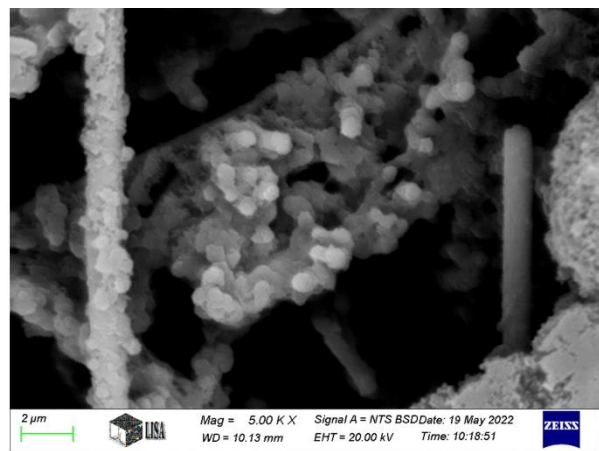
A TOTYA S18 típusú kazánban végzett égetési kísérletek során a fa tüzelőanyag és a hulladékok együtt-égetésekor kibocsátott és a kvarc szálra lerakódott szilárd részecskékkel kapcsolatban a következő megállapításokat teszem:

- Bebizonyítottam J. Bhandari hipotézisét [346], mely szerint a koromszemcsék a koagulált szerves részecskékhez kapcsolódnak. A fához 10% m/m-ban hozzáadott PP és HDPE együtt-égetése során K-, Ca, S- tartalmú szerves kristályokhoz kapcsolódó koromgömb lánccs agglomerátumokat mutattam ki (**T-9. ábra (1)**).
- A fához 10% m/m-ban adagolt PET, PES, Pamut, Karton, Fényes papír és 84C/PAP hulladékok égetése kátránygömb tömb agglomerátumok megjelenését eredményezik a szilárd részecskék morfológiái között (**T-9. ábra (2)**).

- c) A fához 10% m/m-ban adagolt hulladékok égetése esetén a szilárd részecskék morfológiái között megjelennek a korom- és kátránygömb agglomerátumok ((1) és (2)), amellyel párhuzamosan az emittálódott PAH emissziós tényező értékek is megnövekedtek. A növekedés mértéke az együtt égetett hulladék minőségétől függően a 2-7-szeres tartományban mozog.
- d) A keletkező PAH vegyületek mennyisége és minősége a fához 10% m/m-ban adagolt és elégetett hulladék minőségétől függ és meghatározza a keletkezett szilárd füstgázkomponensek morfológiáját. Korom agglomerátumok megjelenése a nagyobb molekulatömeggel rendelkező PAH-ok (pl.: BghiP), míg a kátránygömb agglomerátumok megjelenése a kisebb molekulatömegű PAH-ok (pl.: Pha) mennyiségének növekedését eredményezi.

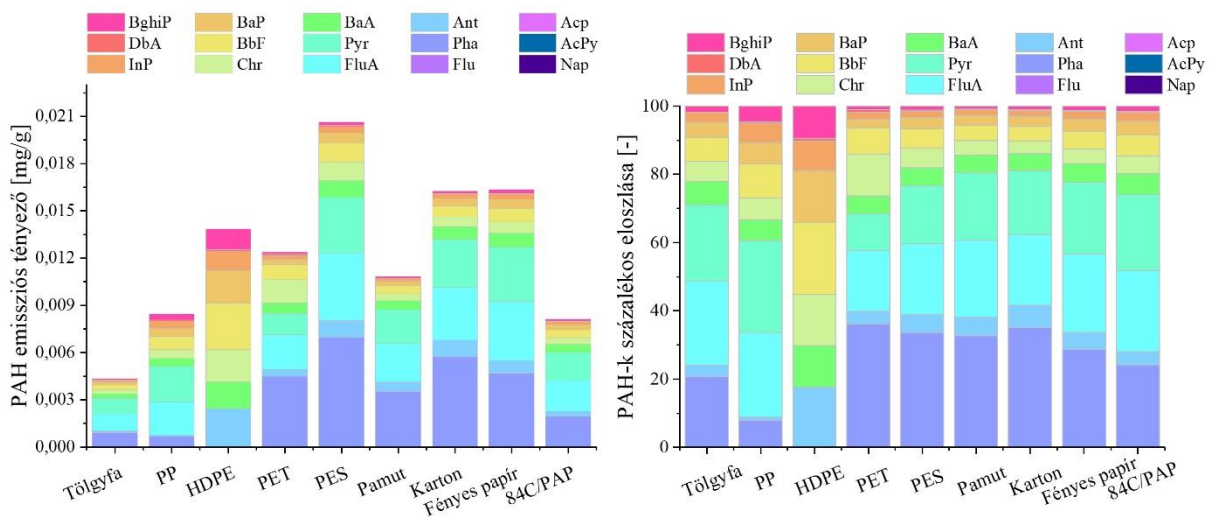


(1) szervesetlen kristályrészecskékhez kapcsolódó koromagglomerátumok



(2) kátránygömb tömbagglomerátumok

T-9. ábra: A kvarc szálás szűrőre lerakódott szilárd részecskék új morfológiái



T-10. ábra: Kvarcszálás szűrőn fennakadt PAH-k mennyisége és százalékos eloszlásuk kazánnal végzett égetési kísérletek esetén

4 ÖSSZEFOGLALÓ

Doktori kutatómunkám során a lakossági szilárd tüzelés, illetve az illegálisnak minősülő hulladékégetés gyakorlatával és a vele járó légszennyező anyagok keletkezésével foglalkoztam. Célom volt megismerni és feltárni a tüzelőanyag/hulladék típusa és a tüzelés során kibocsátott gáz- és szilárd légszennyező anyagok közötti kapcsolatot. Továbbá fontosnak tartottam a keletkezési mechanizmusok és útvonalak megértését, ezért a lakossági méretű kazánban végzett tüzelési vizsgálatok mellett laboratóriumi méretű égetési kísérleteket is folytattam. A két vizsgálati rendszer teljes mértékben kiegészítette egymást.

A lakosság által egyik leggyakrabban használt tűzifa fajta a tölgy, melyet a kutatásaim során az elégetett hulladéktípusok mellett referenciaanyagként alkalmaztam. Minden egyes elégetésre szánt anyag esetében ismerni kell annak tüzeléstechnikai tulajdonságait és a hő hatására bekövetkező viselkedését. Kutatómunkám során sikeresen vegyítettem a derivatográfiás és hevítőmikroszkópos vizsgálatokat, melyek segítségével a folyamatok a számszerűsítésen kívül vizuálisan is lekövethetővé váltak. Ezzel a módszerrel az autógumi esetében a CaCO_3 bomlását, illetve az aromás gyűrűs szerkezettel rendelkező anyagok esetén (PET, PES) a jelentős mértékű gázfejlődést tudtam sikeresen detektálni.

Labor mérések során a keletkező CO_2 -koncentrációját elsősorban a tüzelőanyag C-tartalma befolyásolja. A kazánban végzett égetési kísérletek során bebizonyosodott, hogy a keletkezett CO_2 mennyiségére nagyobb hatással volt a tüztér kialakítása és a beadagolt tüzelőanyag hamutartalma.

Az égetési hőmérséklet egyértelműen befolyásolja a keletkező PM-alapú PAH-ok mennyiségét és a természetes anyagok esetén azok összetételét, ugyanakkor a mesterséges anyagokból emittálódott PAH-ok összetételére nincs hatással. A különbség elsősorban a természetes anyagokban nagyobb mennyiségben megtalálható szerves elemekkel magyarázható. A kazánméretű vizsgálatoknál a tűzifának a hulladékokkal történő együtt-égetése megnövelte a kibocsátott PAH-ok mennyiségét. A PP és a HDPE 10% m/m-ban történő hozzáadagolása a tűzifához jelentős mértékben változtatta meg a PAH-ok összetételét, ugyanis a tisztán belőlük keletkező PAH-ok mennyisége 4 nagyságrenddel nagyobb, mint a fából keletkező.

A hamuban visszamaradt PAH-ok elsősorban a tüzelőanyag szerkezetében vannak jelen, ezért nem oldódnak ki könnyen. Ebből kiindulva az égési minőség meghatározásának egyik fontos összetevői lehetnek. A hulladékok hozzáadásával a hamuban lévő PAH-tartalom jelentős mértékben lecsökkent, tehát a hulladékokkal történő együttégetés elősegítette a PAH-ok tüzelőanyag szerkezetéből történő kiszakadását.

Az emittálódott részecskék morfológiájából következtetni tudtam az égés minőségére. A kátrányos hártyszerű lerakódás rossz égési körülményekre, míg a gömbös hálószerkezet jobb égési körülményekre utal. Szakirodalmi adatok alapján sikeresen el tudtam különíteni négy morfológiai csoportot, melyek közül a kátránygömb agglomerátumok kiemelt szereppel rendelkeznek. A megjelenésük és a megemelkedett PAH-koncentráció között szoros kapcsolat áll fenn.

Összességében elmondható, hogy a laboratóriumi méretű égetési kísérletek esetén egyértelműen kimutattam, hogy a különböző szennyező anyagok keletkezési mechanizmusaira milyen hatással van a tüztér hőmérséklet, a tüzelőanyag molekuláris szerkezete és szerves elemtartalma. Habár a kazánban végzett égetési kísérletek komplex folyamatokból állnak, melyeket számos paraméter befolyásolhat, mégis számos új megállapítást tudtam tenni a doktori kutatásom során nyert adatokból.

5 SUMMARY

My PhD research focused on the practice of residential solid fuel combustion and illegal waste combustion and the associated air pollutants. My aim was to understand and explore the relationship between the type of fuel and the gaseous and particulate air pollutants emitted during combustion. Furthermore, I considered it important to understand the mechanisms and pathways of formation, and therefore, in addition to combustion studies in a residential scale boiler, I also conducted laboratory scale combustion experiments. The two test systems were fully complementary.

Oak is one of the most commonly used firewood species by the population, so it was used as a reference material alongside the waste types burnt. In the case of all material to be burned, it is necessary to know its combustion properties and its behaviour under the influence of heat. In my research, I successfully combined derivatographic and heating microscopy studies, which allowed me to visually trace the processes in addition to quantifying them. Using this method, I was able to successfully detect the decomposition of CaCO_3 in the case of car rubber and the significant gas evolution in the case of materials with aromatic ring structure (PET, PES).

In laboratory measurements, the CO_2 concentration generated is mainly influenced by the C content of the fuel. The combustion experiments in the boiler showed that the amount of CO_2 generated was more influenced by the design of the firebox and the ash content of the fuel fed. The combustion temperature clearly influences the amount of PM-based PAHs emitted and their composition in the case of natural materials, whereas the composition of PAHs emitted from man-made materials is independent of temperature variation. The difference is mainly explained by the higher abundance of inorganic elements in natural materials. In the boiler-scale studies, the co-incineration of firewood with waste increased the amount of PAHs emitted. The addition of PP and HDPE at 10% m/m to firewood significantly altered the composition of PAHs, as the amount of PAHs generated from pure PP and HDPE was 4 orders of magnitude higher than from wood.

The PAHs remaining in ash are mainly present in the fuel structure and therefore do not readily dissolve. They can therefore be an important component in determining combustion quality. The addition of waste has significantly reduced the PAH content in ash, so co-combustion with waste has facilitated the release of PAHs from the fuel structure.

The morphology of the emitted particles allowed me to infer the quality of combustion too. A tarry membranous deposit indicates poor combustion conditions, whereas a spherical mesh structure indicates better combustion conditions. Based on literature data, I have been able to successfully isolate four morphological groups, of which the tar-sphere agglomerates are prominent. There is a close relationship between their appearance and elevated PAH concentrations.

Overall, in laboratory-scale combustion experiments, I have clearly demonstrated the influence of firebox temperature, fuel molecular structure and inorganic element content on the formation mechanisms of different pollutants. Although the combustion experiments in the boiler consist of complex processes that can be influenced by many parameters, I was able to make a number of new findings from the data obtained in my PhD research.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani azoknak az embereknek, akik PhD tanulmányaim alatt végig egyengették pályafutásomat, szakmai fejlődésemet.

Mindenekelőtt óriási hálámat szeretném kifejezni konzulensemnek, **Dr. Póliska Csabának** a rendkívüli segítőkészségéért, türelméért és támogatásáért, amelyről a hullámvölgyeim legmélyebb pontjainál is mindig biztosított. Továbbá, hogy sohasem szegte lelkesedésemet a doktori kutatómunka során. A hasznos szakmai tanácsai és bátorítása nélkül ez a dolgozat nem jöhetett volna létre.

Kitüntetett köszönet illeti meg **Dr. Szemmelveisz Tamásné**t, aki szintén meghatározó szerepet töltött be a Műszaki Anyagtudományi Karon töltött éveim alatt, és aki arra ösztönzött, hogy PhD hallgató váljak belőlem.

Köszönettel tartozom az Energia- és Minőségügyi Intézet egykori és jelenlegi vezetőjének, név szerint **Prof. Dr. Palotás Árpád Bencének** és **Dr. Kovács Helgának**, hogy engedélyezték és lehetőséget nyújtottak a tanszéki eszközök biztosításával doktori kutatásom elvégzésére, valamint szakmai tanácsokkal láttak el a disszertáció írása során.

Hálás köszönettel tartozom **Sajti Zoltánnak** a temérdek segítségéért, ötleteiért és kedveségéért, melyet a fizikai megvalósítások során nyújtott. **Koós Tamásnak** a tüzelőanyag minták elemanalízis és termoanalitikai vizsgálatok elvégzéséért, illetve az **Energia-, Kerámia- és Polimertechnológiai Intézet dolgozóinak** lelkiismeretes munkájukért, amellyel segítették előre haladásomat a mérnöki tanulmányaimban.

Köszönetemet szeretném kifejezni **Prof. Dr. Viskolcz Bélának** a Miskolci Egyetem Felsőoktatási és Ipari Együttműködési Központ igazgatójának, hogy meglátta bennem a potenciális kutatót, valamint, hogy maximálisan támogatott és lehetőséget biztosított a disszertáció megírására. Szeretném megköszönni közvetlen kollégáimnak **Dr. Fiser Bélának, Farkas Lászlónak, Hatvani-Nagy Alpár Ferencnek, Hornyák-Mester Enikőnek, Jordán Anikónak, Koska Péternek, Sőrés-Tölli Lillának** és **Varga Miklósnak**, hogy békés és támogató környezetet biztosítottak a disszertáció megírása során.

Köszönöm a Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetben és a Kémiai Intézetben dolgozóknak, hogy a kutatásomhoz tartozó vizsgálatokban segítséget nyújtottak. Név szerint köszönöm **Kovács Árpádnak, Dr. Svéda Máriának** és **Dr. Sycheva Annának** az elektronmikroszkópos vizsgálatok kivitelezését, **Dr. Muránszky Gábornak** a gázkromatográfiás vizsgálatok elvégzését, illetve **Dr. Bánhidi Olivérnek** és **Gráczter Kitti**nek a minták fémtartalma méréseinek megvalósítását.

Végül de nem utolsó sorban óriási hálámat szeretném kifejezni **családomnak, de legfőképpen szüleimnek és testvéremnek**, akik végtelen türelemmel viselték a doktori munkámhoz kapcsolódó élethelyzeteket, és a nehézségek ellenére is mindig bíztak bennem és támogattak a PhD fokozat megszerzéséhez vezető rögös úton.

A TÉMÁHOZ KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK

Nemzetközi rangos folyóiratcikkek

1. D. Mentés, G. Nagy, T. J. Szabó, E. Hornyák-Mester, B. Fiser, B. Viskolcz, Cs. Póliska: Combustion Behaviour of Plastic Waste – A Case Study of PP, HDPE, PET, and mixed PES-EL. – *Journal of Cleaner Production*, Vol. 402, 2023, 136850 (Q1) <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136850> (**1. tézis**)
2. D. Mentés, N. Kovács, G. Muránszky, E. Hornyák-Mester, Cs. Póliska: Evaluation of flue gas emission factor and toxicity of the PM-bounded PAH from lab-scale waste combustion. - *Journal of Environmental Management*, Vol. 324, 2022, 116371 (D1) <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116371> (**4. tézis**)
3. D. Mentés, Cs. E. Tóth, G. Nagy, G. Muránszky, Cs. Póliska: Investigation of gaseous and solid pollutants emitted from waste tire combustion at different temperatures. – *Waste Management*, Vol. 149, 2022, pp. 302-312 (D1) <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.06.027> (**2. tézis**)

Folyóiratcikkek

1. D. Mentés, Cs. Póliska: Effect of change in temperature on the concentration of flue gas components from wood combustion. - *A Publication of the University of Miskolc, Materials Science and Engineering*, Vol. 45, No. 1, Miskolc University Press, 2020, ISSN 2063- 6792, pp. 207-216.
2. D. Mentés, Z. Sajti, T. L. Koós, Cs. Póliska: Optimizing the combustion processes of a small scale solid fuel-fired boiler. - *International Journal of Engineering and Management Sciences (IJEMS)*, Vol. 4, No. 4, 2019, pp. 358-369.
3. D. Mentés, H. Kovács, G. Nagy, Cs. Póliska: Investigation of air pollutants from residential heating. - *A Publication of the University of Miskolc, Materials Science and Engineering*, Vol. 44, No. 2, Miskolc University Press, 2019, ISSN 2063- 6792, pp. 54-66.
4. D. Mentés, E. Sebe, A.A. Kállay, Cs. Póliska: The firing properties of the biofraction and RDF pellets. - *A Publication of the University of Miskolc, Materials Science and Engineering*, Vol. 44, No. 2, Miskolc University Press, 2019, ISSN 2063- 6792, pp. 67-78.

Nemzetközi konferencia kiadványban publikált cikkek

1. D. Mentés, Cs. Póliska, B. Fiser, B. Viskolcz: The combustion properties of households wastes. – *Symposium on Polyurethane Innovation (SPI)*, University of Miskolc, Hungary, 2022.08.26.
2. D. Mentés, Cs. Póliska: Investigation of air pollutants from waste combustion. – *10th European Combustion Meeting*, Naples, Italy, 2021.04.14-15.

Nemzetközi konferencia előadások

1. D. Mentés, Cs. Póliska: Investigation of air pollutants from waste combustion. – (poster) *10th European Combustion Meeting*, Napley, Italy, 2021.04.14-15.

Egyéb konferencia előadások

1. Mentés D., Póliska Cs.: Előkísérletek tölgyfa égése során emittálódott gáz-halmazállapotú légszennyező anyagok vizsgálatára. – Poszter, 6. *MÉB Égéstudományi Konferencia*, Miskolc, 2020. augusztus 24.
2. Mentés D., Póliska Cs.: Háztartási hulladékok tüzeléstechnikai tulajdonságainak vizsgálata. – Poszter, 6. *MÉB Égéstudományi Konferencia*, Miskolc, 2020. augusztus 24.
3. Mentés D., Sajti Z., Koós T.L., Póliska Cs.: Lakossági méretű szilárd tüzelésű kazán égési folyamatainak optimalizálása. – Poszter, *Környezetmérnök Konferencia és Szakmai Nap*, Debrecen, 2019. november. 7-8.