

## LABORATÓRIUMI PIROLÍZIS ÉS A PIROLÍZIS-TERMÉKEK NÉHÁNY JELLEMZŐJÉNEK VIZSGÁLATA

TOLNER László<sup>1</sup> - CZINKOTA Imre<sup>1</sup> - SIMÁNDI Péter<sup>2</sup> - RÁCZ Istvánné<sup>2</sup> - SOMOGYI  
Ferenc<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Szent István Egyetem, MKK, Környezettudományi Intézet, Gödöllő, tolner.laszlo@mkk.szie.hu

<sup>2</sup> Szent István Egyetem, GA EK, Környezettudományi Intézet, Szarvas, simandi.peter@gk.szie.hu

<sup>3</sup> Szent István Egyetem, GEK, Matematikai és Informatikai Intézet, Gödöllő, somogyi.f73@gmail.com

### Bevezetés

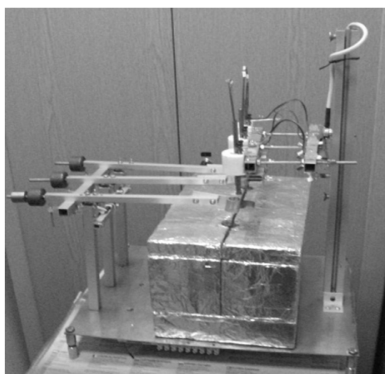
A hulladék anyagok pirolízisének optimális technológiáját laboratóriumi és kísérleti üzemi kísérletek során lehet kialakítani. A pirolízis során keletkező gáz rendszerint elhasználódik a technológia fenntartására. A folyékony termék is rendszerint energetikai hasznosításra kerül. A szilárd maradékot is gyakran energetikailag hasznosítják, de szóba kerülhet mezőgazdasági hasznosítása is. Ennek megalapozására sokrétű kísérleti munka szükséges.

### Irodalmi áttekintés

A polikondenzációval készült műanyagokat (poliészterek, poliuretánok) lehet kémia reakciókkal (pl.: hidrolízis) lebontani, majd újrahasznosítani (Borda et al., 1999; Sinha V. et al., 2010; Zia K.M. et al., 2007). A poliaddícióval készült műanyagokat (PE, PP, PS, PVC) és a vegyes műanyag hulladékokat pirolízissel lehet hasznosítani (Maharana et al., 2007; Scheirs, Kaminsky, 2006). A szilárd maradék oldószeres kivonatai UV-VIS spektrofotometriával vizsgálhatók. A humusz vizsgálatára kialakított E4/E6 vizsgálat (Schnitzer, 1982) alkalmas a pirolízis során nyert szilárd maradékok kivonatainak jellemzésére. Az E4/E6 érték negatív korrelációban van a kondenzált aromás vegyületek jelenlétével (Bravard, Righi, 1991; Stevenson, 1994).

### Anyag és módszer

Vizsgálatainkhoz települési szilárd hulladékot és ezek összetevőit vizsgáltuk. A vizsgált települési szilárd hulladék (TSZH) 30% műanyagot, 21% élelmiszermaradékot, 15% fémeket, 15% textilt, 4% szerves anyagot, 4% üveget és 1% egyéb anyagot tartalmazott. A hőbontás kinetikájának modellezése érdekében létrehoztunk egy laboratóriumi modellberendezést (1. ábra).



1. ábra. A hőbontás kinetikájának tanulmányozására létrehozott laboratóriumi modellberendezés.

Figure 1. Model apparatus to study of the kinetics of thermochemical decomposition.

A berendezés reaktorai laboratóriumi kémcsövek. A pirolízis folyamatát a szilárd fázis tömegének változásával, és az illékony fázis lángionizációs viselkedésével jellemeztük. A hulladék és a belőle készült pirolízis-maradék minőségi jellemzésére az eredetileg humuszanyagok minőségi vizsgálatára kidolgozott optikai jellemzőket is használják (Waldrup et al. 2014). Az E4/E6 a kivonat a 472 nm és a 664 nm-en mért abszorbanciájának hányadosa. Mértéke jellemző a humifikáció fokára, az aromás csoportokat tartalmazó makromolekulák jelenlétére.

Munkánk során 6 féle polimer alapanyag (ABS, Ultramid, Poliram, PET, Gumi, cellulóz – vatta) pirolízis maradékának kivonatait is vizsgáltuk.

A vizsgálatokhoz 5-5 g aprított polimer mintát mértünk be normál kémcsövekbe. A hőkezelést programozható laboratórium izzítókemencében végeztük. A mintákat tartalmazó kémcsöveket véletlenszerű elrendezésben, drótkosárban helyeztük a kemencébe. Minden műanyag mintáit 9 ismétlésben hőkezeltünk, hogy a 3 oldószerrel készített kivonatok is 3 ismétlésben lehessen elkészíteni. Kontrollként az oldószer (víz, metanol, benzín) hőkezelését is elvégeztük.

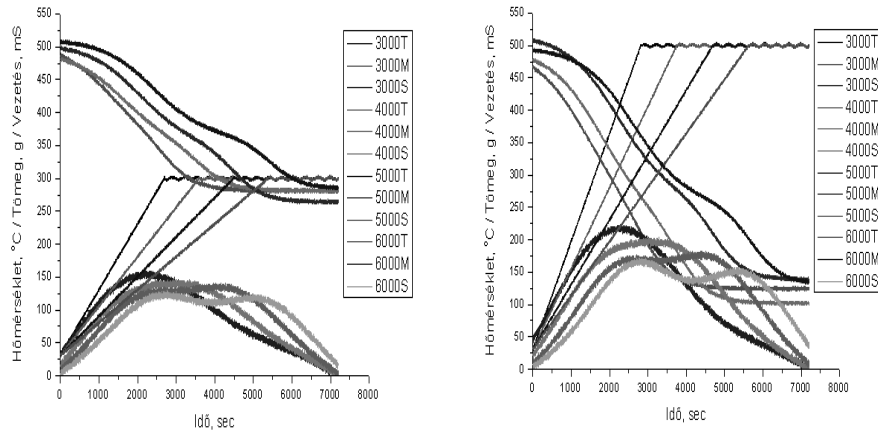
A spektrumokat Shimadzu UV-3101PC típusú spektrofotométerrel vettük fel 200-800 nm tartományban 0,5 nm lépésközzel. A mérési adatokat Excel és Origin programokkal értékeltük ki. A kivonatok nehéfméttartalmát ICP-vel határoztuk meg.

A fitotoxicitás vizsgálata során gumi pirolíziséből származó szilárd maradék vizes kivonatának hatását vizsgáltuk fehér mustár magvak csírázására és a csíranövények fejlődésére. Gumi pirolízis-maradék a mezőberényi kísérleti üzemből származott.

### **Eredmények és értékelésük**

A hőbontás kinetikájára létrehozott laboratóriumi modellberendezéssel sokrétűen vizsgáltuk a települési szilárd hulladékot és annak lehetséges összetevőit különböző hőmérsékleten és felfűtési sebességen. A 2. ábrán az RDF modellanyagra vonatkozó hőmérsékletű és felfűtési idejű vizsgálat eredménye látható.

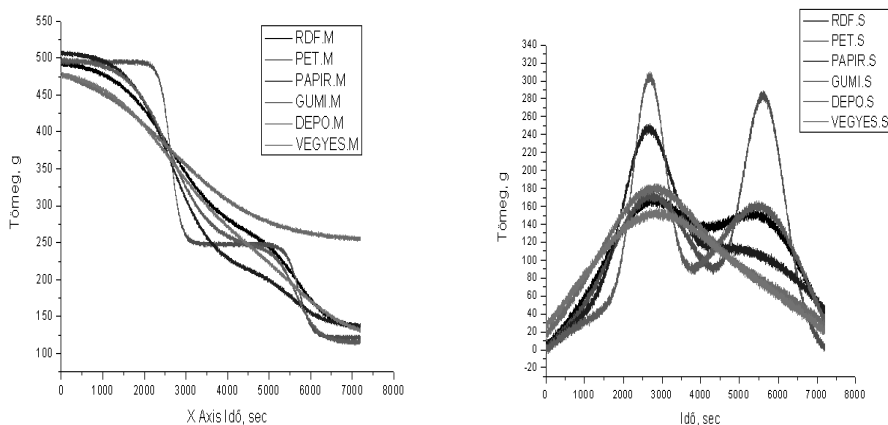
A hosszabb idejű felfűtések hatására a szilárd anyag tömegvesztése késleltetve jelentkezik. A tömegvesztési görbék inflexiós pontjaiban, ahol legnagyobb ütemű a tömegvesztés intenzívebb gázfejlődést jelez a lángionizációs detektor.



2. ábra. Az RDF modellanyag hőbomlása 3000, 4000, 5000, 6000 másodperc felfűtési idő (középső egyenesek) hatására, tömegváltozások (felső görbék), láng vezetőképesség (alsó görbék) 300 °C (bal oldal) és 500 °C (jobb oldal) vég hőmérsékleten.

Figure 2. The kinetics of thermochemical decomposition of RDF.

Együtt és külön-külön megvizsgáltuk az egyes összetevőket is. A 3. ábrán hatféle hulladékra (RDF, PET, papír, gumi, deponálásra kerülő hulladék, vegyes hulladék) vonatkozó 500 °C-n végrehajtott és 6000 másodperc felfűtési idejű vizsgálatok eredményei láthatók.



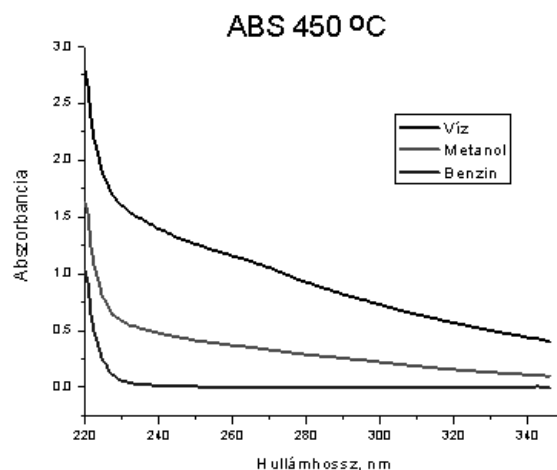
3. ábra. Különbözö összetevök tömegváltozása (bal oldal) és a gáz vezetöképesség (jobb oldal) a pirolízis során, 6000 másodperc felfütési idővel és 500 °C maximális felfütés hőmérséklettel.

Figure 3. The kinetics of thermochemical decomposition of waste component.

A lángionizációs viselkedés jól mutatja, hogy a gáz illetve göz halmazállapotú anyag jellemzően több lépésben hagyja el a reakcióteret. Más vizsgálatokkal összevetve arra következtettünk, hogy kezdetben a gázhalmazállapotú, míg később a lehülés után folyékony halmazállapotú termékek hagyják el a reakcióteret. Ez alátámasztja azt a szakirodalomban is megtalálható információt, hogy alacsony hőmérsékleten alacsony a folyékony fázis és magas a szilárd fázis kihozatal. Ennek gyakorlati jelentőségét az adja, hogy az újabb kutatások a pirolízis ilyen irányú fejlesztését célozzák. A folyékony fázis felhasználásához korábban nagy reményeket fűztek, de sajnos a nagy szennyezettsége miatti költséges tisztítási műveletek miatt gépjármű üzemanyaggá alakítása nem gazdaságos. A korszerű cél a nagyobb szilárdanyag kihozatal, míg a gázt többségében a technológiai hő fejlesztéséhez használják fel. A szilárd anyag energetikai felhasználása mellett, fontos a mezőgazdasági felhasználhatóságának minél alaposabb vizsgálata. A 2014-es Birminghami nemzetközi konferencián való szereplésünk, alátámasztotta azt, hogy ez utóbbiban figyelemre méltó eredményeket érhetünk el. Ezért miután a mezőberényi kísérleti üzem beindult, mi is a szilárd pirolízis-maradék keletkezésének és felhasználhatóságának vizsgálatára tettük át kutatásaink súlypontját.

Laboratóriumi izzítókemencében, kémcsövekben előállított szilárd maradékok kivonatainak optikai tulajdonságait vizsgáltuk. A kivonatokat különböző polaritású oldószerekkel (víz, metanol, benzin) készítettük, majd megvizsgáltuk kivonatok UV spektrumait valamint nehézfém tartalmát is.

A különböző oldószerekkel készített kivonatok jelentősen eltérnek egymástól. Az eltérések alapja a „hasonló hasonlót old” elv érvényesülése. A 4. ábrán az ABS kopolimer műanyag különböző oldószerekkel (víz, metanol, benzin) készített kivonatainak UV spektruma látható.

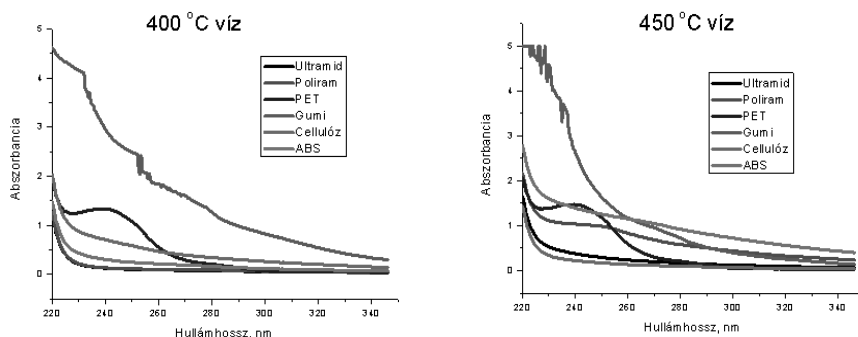


4. ábra. A 450 °C-on végzett pirolízis szilárd termékéből képzett kivonatainak (víz, metanol, benzin) UV spektrumai.

Figure 4. The Influence of different solvents on the absorbance of ABS raw material pyrolysed products.

A pirolízis maradék poláros, ionosan disszociálni képes, illetve savas vagy bázikus csoportokat tartalmazó molekuláit poláros oldószerrel – vízzel, illetve kisebb mértékben metanollal lehet feloldani. A döntően apoláros szénhidrogén jellegű csoportokat tartalmazó molekulákat apoláros oldószerrel – benzinnel – oldhatjuk fel. Mindhárom oldószer esetén az oldhatóságot jelentősen befolyásolja a molekulák mérete. A pirolízis során a polimereket alkotó makromolekulák kisebb molekulákra hasadnak szét. A molekulák széttöredezése során jellemzően nő molekulákon belüli kettős kötések száma és a molekulák polárossága. Ezzel nő a pirolízis termék poláros oldószerben való oldhatósága.

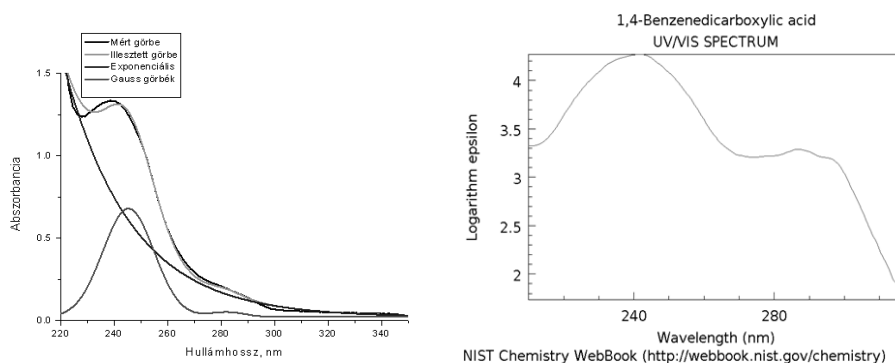
A vizes kivonatokot vizsgálva a spektrumok jelentős különbségeket mutatták a különböző anyagok között (5 ábra).



5. ábra: Különböző alapanyagok 400 °C-on (bal oldal) és 450 °C-on (jobb oldal) végzett pirolízis során képződött szilárd termékekből készített vizes kivonatok UV spektrumai.

Figure 5. Spectral features of the different pyrolysis products' raw materials extraction at 400 degrees (left side) and at 450 degrees (right side).

Értékelve a spektrumokat látható, hogy gyakorlatilag az összes alapanyag esetében egy exponenciális csökkenés figyelhető meg a növekvő hullámhosszal. E szabálytól vannak eltérések, ez PET alapanyagnál a legmarkánsabb 6. ábra.



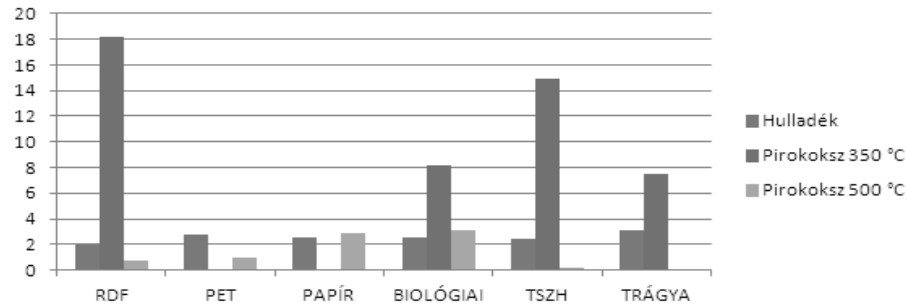
6. ábra. A PET pirolízise során kapott szilárd termék kivonatának eltérő jellegű UV spektrumát (bal oldal) a termékben bomlásterméként megjelenő tereftálsav (UV spektruma – jobb oldali ábrán) okozza.

Figure 6. Spectral features of the PET pyrolysis products (left side). The spectrum of the terephthalic acid (right side).

A PET esetében függvényanalízissel könnyen kimutatható, hogy a termékben megjelenik a monomer, a tereftálsav. A tereftálsav spektrumát levonva a pirolízis kivonat spektrumából szintén visszakapjuk az exponenciális csökkenést (6. ábra bal oldal).

Az eredeti és a pirolízis során átalakult szerves anyagokat a talajban humuszminősítésre kidolgozott E4/E6 értékekkel is minősítettük.

Az E4/E6 értékek nagysága jellemző a humifikáció fokára, az aromás csoportokat tartalmazó makromolekulák jelenlétére (7. ábra).

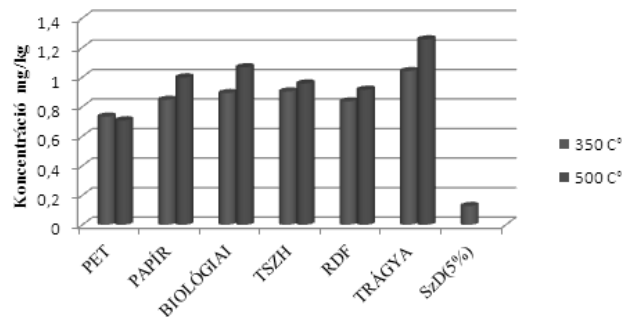


7. ábra. Hulladékok és pirolízis szilárd termékeik vizes kivonatainak E4/E6 értékei.

Figure 7. E4/E6 index of waste materials and of their pyrolysis products.

Látható, hogy a PET és a papír kivételével alacsonyabb hőmérsékleten (300 °C) a bonyolultabb nagyobb aromás tartalmú molekulák felépülése, majd 500 °C-on ezek leépülése jellemző.

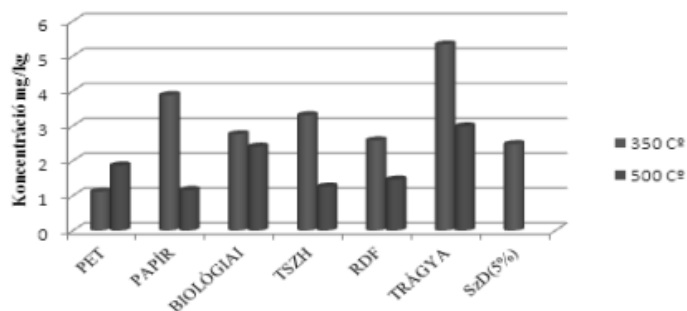
A vizsgált fémkoncentrációk (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn, Al, K, Mg, Na, Si) vízzel, illetve forró-vízzel való kioldhatósága eltérő tendenciákat mutat. A következőkben két tipikus viselkedést mutatunk be a króm és a réz példáján). 5 lépéses forróvizes kivonattal kivont összes króm koncentrációja növekszik magasabb hőmérsékletű pirolízis hatására (8. ábra).



8. ábra. Hulladék és hulladék komponensek 350 °C és 500 °C-on végzett pirolízisével kapott szilárd maradékok 5 lépéses forróvizes kivonattal kivont összes króm koncentrációi (mg/kg).

Figure 8. Cr concentrations in hot water extract of waste materials and of their pyrolysis products.

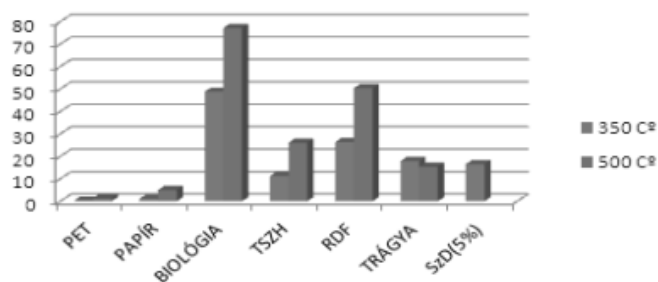
A krómmal ellentétben az 5 lépéses forróvizes kivonattal kivont összes réz koncentrációja magasabb hőmérsékletű pirolízis hatására csökkenő tendenciájú (9. ábra).



9. ábra. Hulladék és hulladék komponensek 350 °C és 500 °C-on végzett pirolízisével kapott szilárd maradékok 5 lépéses forróvizes kivonattal kivont összes réz koncentrációi (mg/kg).

Figure 9. Cu concentrations in hot water extract of waste materials and of their pyrolysis products.

Ez a hatás nem a réz eltávozását jelenti, csak azt mutatja, hogy a pirolízis során keletkező szerves makromolekulák erős kötésben tartják a rézet. A 10. ábrán viszont látható hogy a réz esetében a magasabb hőmérsékleten képződött pirolízis termék anyagában nem csökken az összes (salétromsavval) kivonható réztartalom.



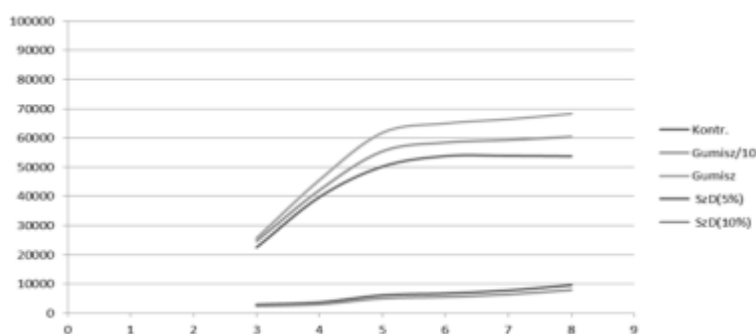
10. ábra. Hulladék és hulladék komponensek 350 °C és 500 °C-on végzett pirolízisével kapott szilárd maradékok salétromsavas kivonatainak réz koncentrációi (mg/kg).

Figure 10. Cu concentrations in nitric acid extract of waste materials and of their pyrolysis products.



Tulajdonképpen a réz mennyisége nem változik, viszont koncentrációja nő, hiszen a viszonyítási alap az összes anyag mennyisége csökken a pirolízis során. Megvizsgáltuk a gumi pirolízis szilárd termékéből készült vizes kivonat fitotoxikus hatását. A csíranövény teszt során a növények fejlődési ütemét vizsgáltuk az optikai felvételek kiértékelése nyomán.

A képeken a hajtások által lefedett pixelek számát értékelve fehér mustár esetén a gumiszén kivonatok hatására a következő fejlődési görbéket kaptuk 11. ábra.



11. ábra. A fehér mustár növények fejlődése a vetéstől eltelt napok függvényében.

Figure 11. The development of mustard seedlings by the days from sowing.

A mérési adatokat értékelve 5% hibavalószínűséggel állítható, hogy a desztillált vizes kontrollhoz képest a 100% gumiszén hatása a hajtás növekedésére a teljes megfigyelési időszakban pozitív volt. Ez a pozitív hatás a 10%-os gumiszén kezeléshez viszonyítva is fenn állt az 5. napon 5% hibavalószínűséggel, a 4., 6. és 7. napon 10% hibavalószínűséggel.

Vizsgálataink arra mutattak, hogy még a gumi pirolízis maradék, amelynek mezőgazdasági gyakorlatban tiltott a talajba juttatása, sem mutat fitotoxikus hatást, sőt pozitív hatást is gyakorolhat a csíranövények fejlődésére. Vizsgálatunk arra mutat rá, hogy érdemes tovább kutatni a szilárd pirolízis termékek mezőgazdasági alkalmazhatóságát.

### Következtetések

Kinetikai vizsgálataink elősegítethetik az optimális technológia kialakítását. A pirolízis termékekkel végzett többoldalú vizsgálataink megalapozhatják azok hasznosíthatóságát.

### Összefoglalás

A hőbontás kinetikájának modellezése érdekében létrehoztunk egy laboratóriumi modellberendezést. A pirolízis folyamatát a szilárd fázis tömegének változásával, és az illékony fázis lángionizációs viselkedésével jellemeztük. Vizsgálataink elősegítik az optimális technológia kialakítását. A szakirodalom szerint a korszerű cél a nagyobb szilárdanyag kihozatal, míg a gázt többségében a technológiai hő fejlesztéséhez használják fel. Laboratóriumi izzítókemence felhasználásával viszonylag egyszerűen különböző anyagok különböző hőmérsékletű és hőmérséklet-emelkedési dinamika

mellett kémcsövekben szilárd pirolízis-termékeket állítottunk elő. Ezekből különböző polaritású oldószerekkel készített kivonatok UV spektrumait és nehézfém tartalmait vizsgáltuk meg. Ez alapján következtettünk a pirolízis termékekben megjelenő monomerek, illetve egyéb potenciálisan toxikus termékek jelenlétére.

A szilárd pirolízis-termékek vizes kivonatának toxikusság vizsgálatára csíranövény tesztet is végeztünk. Vizsgálataink arra mutattak rá, hogy érdemes tovább vizsgálni a hulladék eredetű szilárd pirolízis termékek mezőgazdasági alkalmazhatóságát.

**Kulcsszavak:** pirolízis, hőbontás, hulladék eredetű anyag, mezőgazdaság

### **Köszönetnyilvánítás**

Kutató munkánkat a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0015 támogatta.

### **Irodalom**

- Borda J.- Pásztor G. – Zsuga M.: 1999. Poliuretán hulladékok glikolízise. *Műanyag és Gumi*, 36, pp. 263-269.
- Bravard S. – Righi D.: 1991. Characterization of fulvic and humic acids from an Oxisol – Spodosol toposequence of Amazonia, Brasil, *Geoderma* 48: p. 151.
- Maharana T. - Negi Y.S. - Mohanty B.: 2007, Recycling of polystyrene. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 46, pp. 729-736.
- Scheirs J. – Kaminsky W.: 2006, Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics. Diesel or Other Fuels. New York: John Wiley & Sons Ltd.
- Schnitzer M.: 1982, Organic matter characterization. In 'Methods of Soil Analysis Part 2, Chemical and Microbiological Properties'. Agronomy 9. 2nd Edn. (Eds A.L. Page, R. H. Miller and D. R. Keeney.) pp. 581-594. (ASA, SSSA.: Madison, Wisconsin, USA.). 7.
- Sinha V. – Patel M.R. – Patel J.V.: 2010, PET Waste Management by Chemical Recycling: A Review. *Journal of Polymers and the Environment* 18, pp. 8-25.
- Stevenson F.J., 1994, Humus chemistry: genesis, composition, reactions; Wiley, USA.
- Waldrup H. - He Z. - Todd R. - Hunt J. - Rhoades M. - Cole A.: 2013. Characterization of Organic Matter in Beef Feedyard Manure by Ultraviolet-Visible and Fourier Transform Infrared Spectroscopies. *Journal of Environmental Quality* 2014 43: 2: 690-700.
- Zia K.M. – Bhatti H.N. – Bhatti I.A.: 2007. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *Reactive & Functional Polymers* 67, pp. 675-692

## **Laboratory pyrolysis and the examination of some parameters of pyrolysis products**

### **Abstract**

Laboratory model equipment was developed in order to model the kinetics of thermochemical decomposition. The pyrolysis process was detected by the weight change of the solid phase and the behavior of flame ionization of the volatile phase. Our examinations helped the development of the optimal technology. According to the literature, the modern purpose is to produce more solid phase, while the gas phase is mainly used for producing technological heat.

We produced solid pyrolysis products in test tubes in muffle furnace in the laboratory in a relatively simple way by using different materials with different temperatures and temperature increasing dynamics. We examined the UV spectra and the heavy metal content of these extracts, which were produced by using solvents with different polarity. We drew the conclusions about the presence of monomers and other potentially toxic elements in these pyrolysis products.

We carried out a seedling test in order to examine the toxicity of the aqueous extracts of the solid pyrolysis products. Based on our results, we concluded that it is worth carrying out further examinations on the applicability of these solid, waste-originated pyrolysis products in agriculture.

**Keywords:** pyrolysis, thermochemical decomposition, waste-originated, agriculture