MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT
3515 MISKOLC EGYETEMVÁROS

Műanyag hulladékok pirolízise folyékony tüzelőanyagok előállítása céljából

Készítette:

Jakab Zsófia

Konzulens:

Dr. Dobó Zsolt

Tüzeléstani és Hőenergia Intézeti Tanszék

2018. november

Eredetiségi nyilatkozat

"Alulírott Jakab Zsófia, a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Kar hallgatója büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és aláírásommal igazolom, hogy ezt a dolgozatot saját magam készítettem, a benne leírt vizsgálatokat – ha ezt külön nem jelzem – magam végeztem el, és az ismertetett eredményeket magam értem el. Adatokat, információkat csak az irodalomjegyzékben felsorolt forrásokból használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem."

Miskolc, 2018. 11. 14.

.....

a hallgató aláírása

A konzulens nyilatkozata

Konzulensi nyilatkozat

"Alulírott Dr. Dobó Zsolt, a Miskolci Egyetem Energia- és Minőségügyi Intézetének tudományos munkatársa, a TDK dolgozatot beadásra alkalmasnak ítélem."

Egyéb megjegyzések, ajánlás:

Miskolc, 2018. 11. 14.

.....

a konzulens aláírása

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés 1
2. Szakirodalmi áttekintés 2
2.1. A műanyag 2
2.2 Hulladék keletkezés 4
2.3 A műanyag hulladékok környezeti hatásai és lehetséges hasznosítási lehetőségei 6
2.3.1 Szelektív gyűjtés 7
2.3.2 Égetés 8
2.3.3 Pirolízis 9
2.4 A Műanyag hulladékok pirolízise 10
2.4.1 PET 11
2.4.2 HDPE 12
2.4.3 PP 12
3. Pirolízis kísérletek 13
3.1 A méréshez használt reaktor és mérés előkészítése 13
3.2 Az alkalmazott alapanyagok vizsgálata 14
3.2.1 Alapanyagok égéshői 15
3.2.2 Alapanyagok termogravimetriás elemzése 16
3.3 Pirolízis mérések eredményei 18
3.3.1 Pirolízis gázok elemzése 21
3.4 Desztilláció 22
3.4.1 Benzinmotoros mérések 24
4. Összefoglalás 27
5. Köszönetnyilvánítás 28
6. Irodalomjegyzék 29

1. Bevezetés

A hulladékok mennyisége a világban egyre növekvő tendenciát mutat, melynek elhelyezése, kezelése, újrafeldolgozása napjaink egyik fontos kérdésévé vált. A műanyagok folyamatosan növekvő mennyisége a hulladékok műanyagtartalmát is jelentősen növeli (csak 2012 és 2013 között 4%-al emelkedett a világ műanyagtermelése), és ez a növekedés az újrahasznosítási módszerek elterjedését is magával hozta, mint pl. az égetés, vagy másodnyersanyagként való felhasználás. A hasznosítási módszerek között szerepel a műanyagok pirolízise is, melynek segítségével a szilárd műanyagokból folyékony vagy gáz halmazállapotú tüzelőanyag állítható elő. Ez a módszer napjaink egyik ígéretes műanyaghulladék feldolgozás eljárásai közé tartozik, mivel a pirolízis paramétereinek megfelelő változtatásával olyan folyékony halmazállapotú tüzelőanyagok gyárthatók, amelyek alkalmasak akár robbanómotorokban történő alkalmazásra is.

A dolgozat célja 3 különböző műanyag hulladék (HDPE, PP, PET) pirolízisének vizsgálata elsősorban a folyékony üzemanyagok kihozatala szempontjából. Első lépésként meghatároztam az alapanyagok égéshőjét, valamint termogravimetriás elemzés alapján a hőbontás jellemző hőmérsékleteit. A pirolízis elvégzéséhez egy laboratóriumi méretű, elektromos fűtésű üstreaktort alkalmaztam, melynek köpenyhőmérsékletét a termogravimetriás elemzés alapján minden esetben 700 ^{o}C-ra állítottam be. A pirolízis mérések után anyagmérleget készítettem. A képződő gáz mennyiségét rotaméter segítségével mértem, a gáz összetétele kromatográffal került meghatározásra. A pirolízis során képződő folyékony termékeket felhasználva atmoszferikus desztillációt végeztem, melynek célja a kapott folyadék benzin frakciójának elkülönítése volt. A 25-200 ^{o}C közötti párlatokat egy hagyományos négyütemű benzinmotor felhasználásával teszteltem és mértem az üzemanyagfogyasztás alakulását különböző esetekben.

A kísérletek alapján megállapítható, hogy a műanyag hulladékból gyártott folyékony termékből atmoszferikus desztilláció útján előállított párlatok alkalmasak robbanómotorban történő felhasználásra. HDPE esetében 73,7%, PP esetében 88,7% volt a folyékony termék kihozatalának mennyisége, azonban ezek a termékek viszonylag csak kisebb mennyiségű benzin-frakciót tartalmaztak. PET esetében folyékony termék nem volt tapasztalható. A kísérletek során a reaktor továbbfejlesztésének lehetőségei is leírásra kerültek, melyek közül az egyik szignifikánsan növelné a benzin-frakció kihozatalát.

2. Szakirodalmi áttekintés

2.1. A műanyag

A műanyagok mesterséges úton előállított, vagy átalakított óriásmolekulájú anyagok, szerves polimerek. Széles körben alkalmazzák az építőiparban, járművekben, háztartásokban, elektronikában, festékek hordozóiban, ruhaneműkben, élelmiszer csomagolóanyagokban, stb. A műanyagok előállításakor valamilyen kismolekulájú vegyületből (monomer) kiindulva alakítják ki a nagymolekulájú (makromolekulájú) vegyületet, a polimert [1].

Az alapmolekulák (monomerek) kapcsolódása szerint a következő technológiákat lehet megkülönböztetni [2]:

- Polikondenzációs műanyagok: bakelit, polietilén-tereftalát (PET), poliamidok $(C_{10}H_9O_4)_n$ (PA), nylon66, kevlar, polikarbonátok, poliészterek.
- Polimerzációs műanyagok: polietilén (PE), polipropilén (PP), polivinil-klorid (PVC), politetrafluor-etilén (PTFE) (Teflon), polisztirol (PS), polimetil-metakrilát (PMMA) (plexi), polivinil-acetát (PVAc), poliakrilnitril (PAN).
- Poliaddíciós műanyagok: kémiailag különböző molekulákból makromolekulák jönnek létre, melléktermék keletkezése nélkül. Általában alacsony hőmérsékleten megy végbe, katalizátorra nincs szükség. Ide tartoznak a poliuretánok (PUR), polikarbamidok (PUK), epoxigyanták (EP).
- Szervetlenláncú műanyagok: szilikonok, olyan nyílt láncú vagy gyűrűs polimerek, amely a $-SiR_2O-$ ismétlődő egységeiből állnak, az egykomponensű szilikongyantákból szobahőmérsékleten a levegő nedvességtartalmának hatására vulkanizálódó szilikongumik jönnek létre. A kétkomponensű szilikongyanták levegőtől elzárt térben használatosak vastagabb réteg előállítására, katalizátorral történő térhálósítás során gumiszerű termékké alakulnak.

Napjainkban a műanyagokat leginkább kőolaj vagy földgáz átalakításával állítják elő. Ezeket mesterséges műanyagoknak nevezzük. A természetes alapú műanyagok nyersanyagai között szerepel pl. a cellulóz, furfurol, növényi olajok, kaucsuk, természetes gyanták, bitumenek stb. [1]. Az alapnyagok kapcsolódásán kívül még számos egyéb módon is csoportosíthatjuk a műanyagokat, erre mutat egy példát az 1. táblázat [3].

1. táblázat. A műanyagok csoportosítása és jellemzői [3].

Típus	Sűrűség [g/cm^3]	Hajlító modulus [GPa]	Szakítási szilárdság [Mpa]	Ütésállóság [kJ/m^2]	Hőalaktartás [°C]	Tartós hőterhelés [°C]
(Tömeg) Használati műanyagok (commodity thermoplastis)						
LDPE	0,92	0,20	16	nem törik	40	60
HDPE	0,95	0,70	27	n.t.	60	70
PP	0,91	1,10	29	4	55	100
kPVC	1,40	1,00	62	5	65	65
PS	1,05	3,20	55	2	80	50
Köztes (műszaki) műanyagok (Intermadiate thermoplastics)						
PMMA	1,18	2,70	64	2	60	65
TPO	0,93	0,07	34	n.t.	..	..
CAB	1,18	1,10	26	30	62	60
ABS	1,07	3,20	38	20	80	75
Műszaki műanyagok (engineering thermoplastics)						
PA-66	1,14	2,00	80	17	105	80
POM	1,42	2,80	66	8	110	90
PET	1,37	3,10	47	4		100
PC	1,20	2,10	62	25	138	150
PPS	1,30	3,40	75	2	137	200
Hőálló műszaki műanyagok (Advanced thermoplastics)						
PES	1,42	2,45	85	8	200	200
PTFE	2,17	0,41	30	14	40	250
LCP	1,35	15,00	200	15	346	300
PEEK	1,31	3,85	106	8	160	250
Hőre nem lágyuló (térhálós) műanyagok (Thermosets)						
PF	1,50	8,25	25	1,5	150	110
UF	1,50	9,65	30	2	130	70
UP	1,20	3,70	30	3		150
EP	1,25	2,40	40	4	200	130

A műanyagok hővel szembeni viselkedése alapján a következő kategóriákba sorolhatók [2]:

- Hőre keményedő műanyagok: bakelit, fenoplaszt gyanták, aminoplaszt gyanták, melamin-formaldehid gyanták, telítetlen poliésztergyanták és sajtolóanyagok, epoxigyanták és epoxi-sajtoló anyagok, szilikonok.
- Hőre lágyuló műanyagok: a polietilén (PE), polipropilén (PP), polivinil-klorid (PVC), polivinil-acetát (PVAc), politetrafluor-etilén (PTFE) (Teflon), polisztirol (PS), polimetil-metakrilát (PMMA) (Plexi), poliamidok (PA), polikarbonátok, cellulózacetát.

A műanyagok szerkezet szerinti besorolásai alapján a következő kategóriák különböztethetők meg [2]:

- Fonalas szerkezet: a fonal alakú makromolekulák egyik megjelenési alakjában a molekulaláncok rendezetlen gombolyag képét mutatják. Ebben az esetben amorf szerkezetről beszélünk, a másik megjelenési alakjukban a molekulaláncok részben párhuzamosan rendezettek is lehetnek, közös tulajdonságuk hogy oldószerben oldhatók, és melegítéskor megolvadnak, ezek a hőre lágyuló műanyagok.
- Térhálós szerkezet: a térhálós molekulákban a polimert alkotó molekulaláncokat kovalens keresztkötések kötik össze egymással, így a műanyagot a tér minden irányában behálózó keresztkötések miatt a polimer egyetlen „térhálós" óriásmolekulának tekinthető, szerves oldószerben nem oldódnak, és melegítéskor nem olvadnak meg, ezek a hőre keményedő műanyagok. Egy jellemző térhálós műanyag a bakelit molekulaszerkezete.

2.2 Hulladék keletkezés

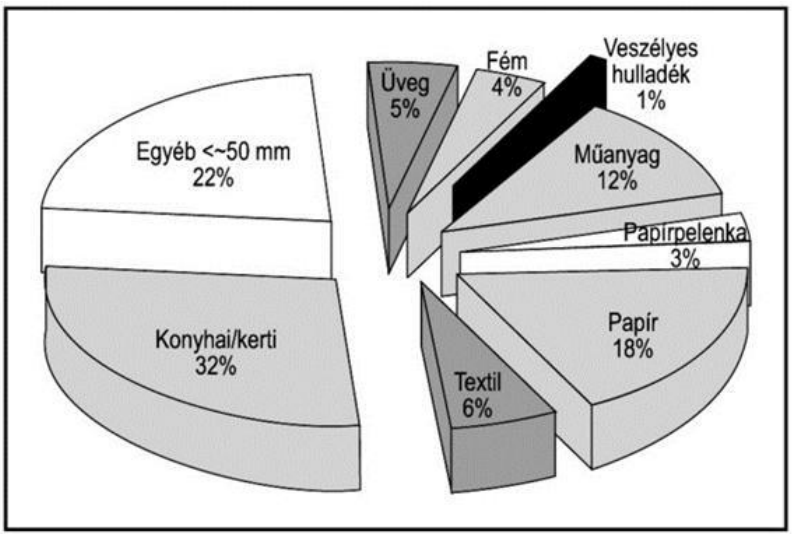
Az ember élete, munkája, tevékenységei során használt termékek előállításakor, valamint felhasználásakor, vagy felhasználása után mindig keletkezik valamilyen hulladék [4]. A hulladékképződés növekvő tendenciát, dinamikus mennyiségi növekedést mutat. Ez összefügg a fogyasztási szokások modernizálódásával, másrészt a köztisztasági ellátás növekedésével. A keletkező hulladékok mennyiségét rendkívül sok tényező befolyásolja. A mennyiség évszakonként eltér, az évi minimumok és maximumok értéke és helye változó [5]. A keletkezett hulladékok mennyiségi növekedésének hátterében több szempont is helyet foglal [4]:

- többet termelnek, ezért több melléktermék, selejt, hulladék keletkezik;
- többet fogyasztanak, ezért több maradék, szemét, csomagolóanyag keletkezik;
- gyors ütemben korszerűsödnek a termelőeszközök, ezért a még el nem használt gépeket kidobják, valamint gyorsan változik a divat a fogyasztásban, ezért a használati tárgyakat elhasználódás előtt selejtezik.

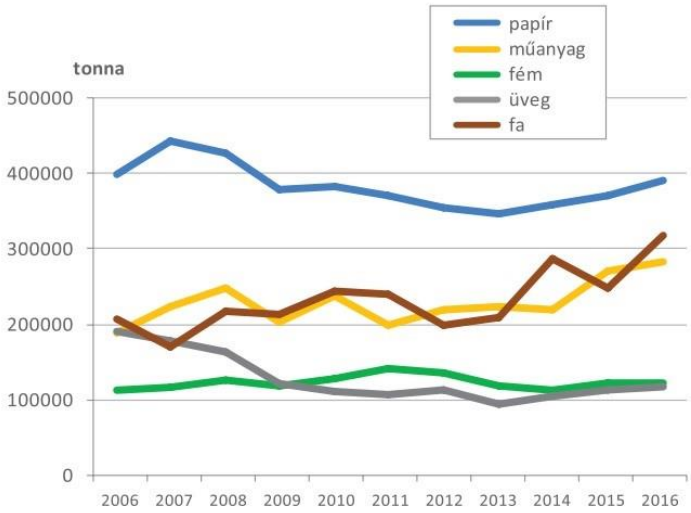
Magyarországon évente 100 millió tonnánál több hulladék képződik [4]. Ennek jelentősebb része ipari eredetű hulladék, a kisebb része a kommunális hulladék. A közelmúlt felmérései szerint az ipari eredetű hulladék mennyisége csökkenést, viszont a keletkező kommunális hulladék mennyisége növekedést mutat. Ebből a mennyiségből Magyarországon évente 300.000 tonna műanyag hulladék keletkezik. Az adatok szerint

évente 1,3-1,4 milliárd PET-palack kerül forgalomba, uralva ezzel a kidobott hulladékok arányának nagy részét. Ezek kb. 45 ezer tonna palackot jelen évente [6].

A települési szilárd hulladékok átlagos összetételének alakulását Budapesten az 1. ábra szemlélteti [5].



1. ábra. Hulladékok átlagos összetétele Budapesten [5].



2. ábra. Magyarország csomagolószer-felhasználása anyagfajtánként 2006 és 2016 között [7].

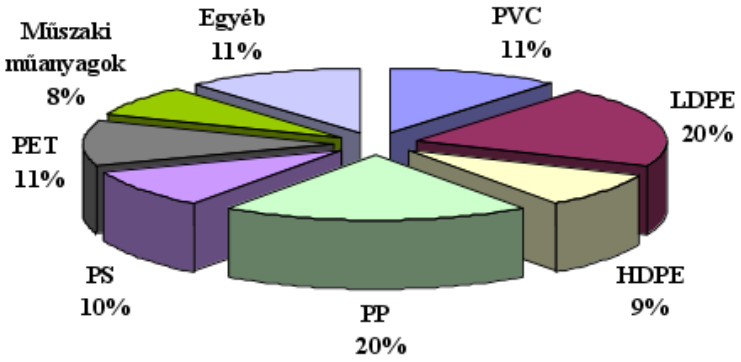
A Központi Statisztikai Hivatal nyilvános adatbázisából kigyűjtött adatok szerint a 2016. évre vonatkozóan az öt legfontosabb csomagolószer fajta a papír, a műanyag, a fém,

az üveg és a fa. Ezeknek a csomagolószereknek a felhasználását anyagfajtánként a 2. ábra mutatja be [7].

A műanyag csomagolószerek főbb típusai között a felhasználás részarányának megoszlása [7]:

- zsák, zacskó: 39%;
- palack, ballon: 27%;
- záróelem: 24%;
- doboz, láda: 10%.

A 3. ábra Magyarország műanyag felhasználását mutatja be főbb műanyag típusonként. Az ábrán látható, hogy a műanyag felhasználás jelentős részét a poliolefinek és a polisztirol tették ki, ezek mennyisége elérte az évenkénti 300-350 ezer tonnát. A felhasználás nagy része a hulladékba kerül, a hulladék kezelése és újrahasznosítása pedig komoly problémát jelent [8].



3. ábra. Magyarország műanyag felhasználása műanyag típusok szerint 2008-ban [8].

2.3 A műanyag hulladékok környezeti hatásai és lehetséges hasznosítási lehetőségei

A műanyagok többsége nehezen bomlik le. A lerakókban elhelyezve a levegőtől elzártan évszázadokig állhatnak. A gyártásuk során olyan melléktermékek keletkeznek, amelyek egészségre károsak és felhasználásuk során is lehetséges veszélyforrást jelentenek. Pl. PVC gyerekjátékokban lévő adalékok, a gyermekek szervezetébe is bekerülhetnek, veszélyeztetve ezáltal egészségüket [6]. A hulladék szennyezés így nem csak környezetvédelmi szempontból fontos, de egészségügyi szempontból is. A műanyagok súlyos szennyezést okoznak a világ minden részén [9]. A természetben kerülve is sok állat életet veszélyeztetik [6]. Az óceánokban több millió tonna műanyag hulladék sodródik az

évek folyamán. Az óceánokba kerülő műanyag hulladék nem csak akkor veszélyezteti a tengeri állatokat, ha lenyelik vagy belegabalyodnak a műanyag tárgyakba. Az óceánokban úszó műanyag hamarabb kezd el lebomlani az eső, a nap és más környezeti tényezők hatására és ezzel károsítja az óceán élővilágát [9].

A globális műanyaggyártás több évtized alatt nőtte ki magát a műanyagok hatalmas alkalmazási lehetőségei miatt. A műanyagok folyamatos felhasználása miatt a hulladéklerakókban felhalmozódott műanyag sok helyet foglal. A műanyaghulladékok kezelésére fejlesztettek néhány alternatív lehetőséget, amelyek az újrahasznosítás és az energia-visszanyerés módszerei. Az újrahasznosítási módszer hátrányai közé tartozik, hogy az elválasztási folyamat magas munkaerőköltséget igényel, valamint vízszennyezést okoz, amelyek csökkentik a módszer fenntarthatóságát. Az újrahasznosítás mellett a műanyag hulladékok nagy energiatartalma és a folyamatosan növekvő energiaigény miatt egyre inkább előtérbe kerültek az energia-visszanyerés módszerei is. Ezek között szerepel az égetés, a gázosítás és a pirolízis. A műanyagok elégetésekor a környezetre és egészségre ártalmas gázok szabadulhatnak fel, bár ma már a korszerű körülmények között végzett hulladékégetéssel a levegő szennyezése elkerülhető [9]. Mivel a kőolaj a műanyaggyártás fő forrása így a műanyag visszanyerése folyékony olajra a pirolízis folyamat révén nagy potenciállal rendelkezik. Az előállított olaj nagy fűtőértékkel rendelkezik, hasonlóan a kereskedelmi forgalomban kapható üzemanyagokkal [10].

2.3.1 Szelektív gyűjtés

A szelektív hulladékgyűjtés lehetőséget ad arra, hogy a különböző minősítésű anyagokat viszonylag elkülönítve halmozzunk fel, amely lényegesen leegyszerűsíti a hulladék további kezelését. A műanyagok szelektív gyűjtése között fontos szerepet játszanak a palackok. Az újrahasznosítás előtt el kell végezni a hulladékok begyűjtését, és ha szükséges, akkor a válogatását, tisztítását, aprítását és egyes esetekben a regranulálását [8]. Ezek után a begyűjtött műanyag palackokat a válogatóműben szín szerint szétválogatják, majd tömörítéssel bálázzák. Ezeket a bálákat elszállítják a hasznosító céghez, ahol az egynemű (homogén) műanyag hulladékból darálékot, illetve granulátumot készítenek, amelyet újra feldolgozhatóvá tesznek. Így a szelektív hulladékgyűjtőbe dobott palackokból, szatyrokból készülhetnek kerti padok, virágcserepek, gyeprácsok, alkatrészek [6]. A 4. ábra a műanyag hulladékok újrahasznosításának lépéseit mutatja be a begyűjtéstől az új termék készítéséig [11].

4. ábra. Műanyag hulladék hasznosítása [11].

2.3.2 Égetés

A szerves anyagot tartalmazó hulladékok megfelelően kialakított berendezésben elégethetők, melynek során a hulladékokban a kötött kémiai energia hő formájában szabadul fel, az éghető anyagok égési gázokká és hamuvá, a nedvesség vízgőzzé alakul. A hulladék égetését nem kimondottan a műanyagok hasznosítására dolgozták ki, de a megsemmisítendő kommunális vagy veszélyes hulladékok közé nagy mennyiségben elhasznált polimereket is kevernek nagy fűtőértékük miatt [8]. A 2. táblázat a különböző tüzelőanyagok fűtőértékét mutatja be tömegre vonatkoztatva. Látható, hogy a műanyag keverék fűtőértéke a szén fűtőértékének felel meg.

A hőenergiát elektromos áram termelésére, vagy melegvíz/vízgőz előállítására lehet használni. A hulladékégetésnek azonban számos hátránya van. Az égetés után visszamaradó akár 30-40% salakot is el kell valahol helyezni, így az nem váltja ki teljes mértékben a lerakókat. A műanyagadalékok, színezékek és katalizátor maradványok fém tartalma miatt (pl. Ti, Cr, Cd) ez ráadásul veszélyes hulladéknak számít. Továbbá a hulladékégetők tűzterében lejátszódó kémiai folyamatok során számos mérgező vegyület keletkezik. Például a klórtartalmú hulladékok nem megfelelő hőmérsékleten történő égetésénél dioxinok is keletkezhetnek. A kéményből távozó füstgáz pontos összetétele nem mindig ismert, és csak

néhány alkotójáról vannak adataink. Megfelelő füstgáztisztító rendszer alkalmazásával csökkenthetők a környezeti kibocsátások, viszont jelentősen növeli az égetők költségét [8].

2. táblázat. Különböző fűtőanyagok fűtőértéke [8].

Fűtőanyag	**Fűtőérték [MJ/kg]**
Metán	53
Gázolaj	46
Fűtőolaj	43
Szén	30
Polietilén	43
Műanyag keverék	30-40
Települési szilárd hulladék	10

2.3.3 Pirolízis

A hőbontás (pirolízis) a szerves anyagú hulladék megfelelően kialakított reaktorban, hő hatására, oxigénszegény vagy oxigénmentes közegben szabályozott körülmények között bekövetkező kémiai lebontása [12].

A hőbontás során a szerves hulladékból különböző termékek keletkeznek:

- pirolízisgáz;
- folyékony termék (olaj, kátrány, szerves savakat tartalmazó bomlási víz stb.);
- szilárd végtermék (pirolíziskoksz).

Ezek összetétele, aránya és mennyisége a kezelt hulladék összetételétől, a reaktor üzemi viszonyaitól és szerkezeti megoldásától függ. A hőmérséklet alapján a következő kategóriákat különböztetjük meg [12]:

- kis- és középhőmérsékletű eljárások (450-600 °C);
- nagyhőmérsékletű eljárások (800-1100 °C);
- nagyhőmérsékletű salakolvasztásos eljárások (<1200 °C).

A pirolízis során keletkező termék elsősorban energiahordozóként (fűtőgáz, tüzelőolaj, koksz), ritkábban vegyipari másodnyersanyagként (pl. a gázterméket szintézisgázzá alakítva metanol előállításához) és esetenként egyéb célokra (talajjavítás szilárd, szénben dús maradékkal; fakonzerválás vizes maradékkal; granulált salakolvadék építőipari adalékanyagként stb.) hasznosítható [12].

A pirolízist alapvetően befolyásoló tényezők közé tartozik [12]:

- hőmérséklet;
- nyomás;
- felfűtési idő és a reakcióidő;
- szemcse-, ill. darabnagyság;
- átkeveredés mértéke, hatékonysága.

A reaktorok fűtési módja szerint is megkülönböztetik az eljárásokat. Ezek lehetnek [12]:

- közvetett (reaktorfalon keresztül, ill. cirkulációs közeg segítségével);
- közvetlen fűtési megoldásúak.

A pirolízis előnyei [12]:

- a szilárd maradékok vízfürdős leválasztást követően különbözőképpen feldolgozhatók;
- az éghető, szénhidrogénekben dús gázon és folyékony anyagokon kívül számos értékes anyag keletkezhet;
- légszennyező hatása jelentősen kisebb, mint a hulladékégetésé.

A pirolízis hátrányai [12]:

- fokozott anyag-előkészítési igény;
- a kisebb hőmérsékletű eljárásokban a gáztisztítás összetettebb;
- az ennek során keletkező, többnyire erősen szennyezett mosóvizet is komplex módon tisztítani kell;
- az égetéshez képest nagyobb a lehetősége a nehezen bomló, nem tökéletes égéstermékek képződésének.

2.4 A Műanyag hulladékok pirolízise

Ebben a fejezetben a [10] irodalom alapján dolgozom fel azon műanyagok pirolízisének fontosabb eredményeit, melyeket a dolgozatom során is alkalmaztam.

A műanyag pirolízis vizsgálatánál az elemi összetétel ismeretén kívül a nedvesség, illó, fix karbon és hamutartalom ismerete is fontos. Ezek közül a hamu- és az illótartalom a két legfontosabb mérőszám, amelyek alapvetően befolyásolják a pirolízis során kapott folyékony termékek mennyiségét [13]. A nagy illótartalommal rendelkező anyagok több folyékony terméket eredményeznek, míg a nagy hamutartalom éppen ellenkezőleg hat. A 3. táblázat a méréseimhez használt műanyagok irodalomban található elemzését mutatja be. Megfigyelhető, hogy a műanyagok illékony anyag tartalma nagy, míg a hamutartalmuk

kicsi. Ez arra enged következtetni, hogy a műanyag pirolízis nagy potenciállal rendelkezik nagy mennyiségű folyékony olaj előállítására. Természetesen a folyamat paraméterek is fontosak, amelyek jelentősen befolyásolják a folyadék termelést a pirolízis során [10].

3. táblázat. A műanyagok elemzésére vonatkozó adatok különböző irodalmakban [14].

Műanyagok típusai	**Műanyagok jelei**	**Nedvesség [wt%]**	**Fix karbon [wt%]**	**Illó [wt%]**	**Hamutartalom [wt%]**	**Hivatkozás**
Polietilén-tereftalát (PET)	1 PET	0,46 0,61	7,77 13,17	91,75 86,83	0,02 0,00	[15] [16]
Nagy sűrűségű polietilén (HDPE)	2 HDPE	0,00 0,00	0,01 0,03	99,81 98,57	0,18 1,40	[17] [16]
Polipropilén (PP)	5 PP	0,15 0,18	1,22 0,16	95,08 97,85	3,55 1,99	[18] [16]

2.4.1 PET

A PET kiváló választás különböző élelmiszerek csomagolásához, elsősorban italok, ásványvizes palackok, gyümölcslevek stb. palackjait gyártják belőle. Ez annak a tulajdonságnak köszönhető, hogy az anyag alkalmas nagy kapacitású, könnyű és nyomásálló edények és tartályok gyártásához. Egyéb PET alkalmazások közé tartoznak az elektromos szigetelések, nyomdai lapok, mágnesszalagok, röntgen és más fotográfiai filmek. A kiterjedt alkalmazásainak köszönhető, hogy a hulladékokban nagymennyiségű PET-halmozódik fel. Egy tanulmányban a PET pirolíziséhez fix-ágyas reaktort alkalmaztak 500°C hőmérséklet mellett [19]. A fűtési sebesség 10 °C/perc volt, és nitrogéngázt használtak, mint öblítő gázt ebben a kísérletben. Megfigyelték, hogy a folyékony olaj hozama kisebb volt, mint a gáztermék. A folyadék 23,1%, míg a gáztermék 76,9% volt szilárd maradék nélkül. Az alacsony folyadékhozam magyarázható a 4. táblázaton alapuló elemzés értékeivel, amely mutatja a PET alacsony illóanyag-tartalmát, ami 86,83% körüli. Kimutatták továbbá, hogy az olaj összetételének csaknem felét benzoesav tartalmazta. A savas tulajdonság kedvezőtlen a korrózió miatt, így az anyag minősége tüzelési szempontból rossznak mondható.

2.4.2 HDPE

A HDPE hosszú lineáris polimer lánccal és magas szilárdsági tulajdonságokkal jellemezhető. Nagy szilárdsága miatt a HDPE-t széles körben használják pl. olaj tartályokhoz, játékokhoz vagy akár tejpalackokhoz. A szerteágazó alkalmazási területek hozzájárulnak ahhoz, hogy a műanyag hulladék között jelentős mennyiségben van jelen. A HDPE hulladékok pirolízis szempontjából nagy potenciállal rendelkeznek, mivel magas folyadékhozamot hozhat létre a beállított paraméterektől függően.

Számos vizsgálatot végeztek a HDPE pirolízisével kapcsolatban. Egy tanulmány üstreaktorban végzett HDPE pirolízis mérések eredményeit mutatja be [20]. Megfigyelték, hogy a legmagasabb folyadék hozam (79,08 wt%) és a gázhalmazállapotú termék (24,75 wt%) 550 °C hőmérsékleten fordult elő, miközben a viasz frakció kezdett dominálni ettől magasabb hőmérsékleten. A pirolízisből nyert sötét barnás olajnak nem volt látható maradéka és forráspontja 82 és 352 °C között volt. Ez arra engedett következtetni, hogy a keverék olyan különböző olaj komponensekből állt, mint benzin, kerozin és gázolaj, amely megfelel a hagyományos üzemanyag tulajdonságainak. Szintén üstreaktort alkalmaztak egy másik tanulmányban [21]. A pirolízis vizsgálatokat ebben az esetben 550 °C-on végezték. A folyékony olaj hozama 84,7% míg a gáztermék hozama 16,3% volt. Fluid ágyas reaktorban elvégzett vizsgálatok azt mutatták, hogy a folyadék tovább bomlik gázhalmazállapotúvá 550 °C feletti hőmérsékleten [22].

2.4.3 PP

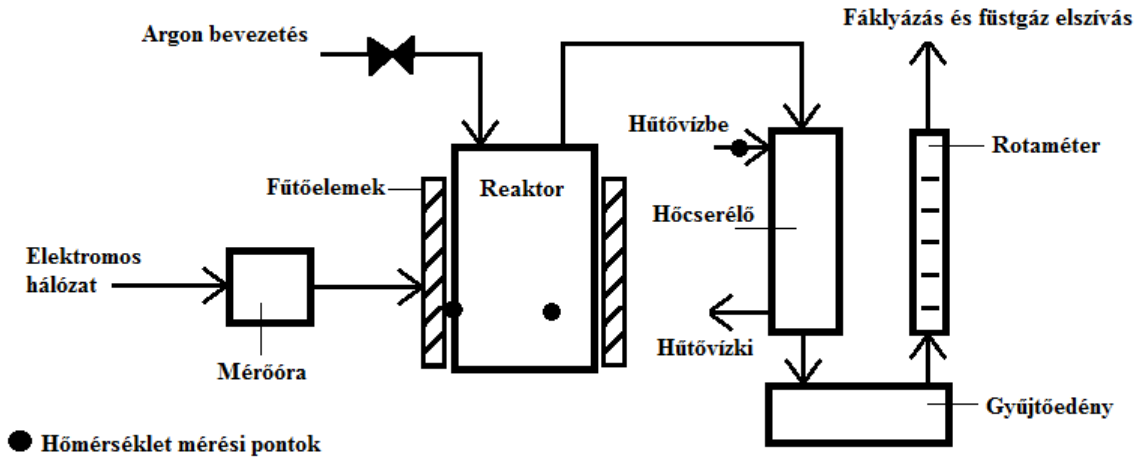
A PP egy lineáris szénhidrogénláncú telített polimer, jó kémiai és hőállósággal rendelkezik. A HDPE-vel ellentétben a PP nem olvad meg 160 °C alatti hőmérsékleten. Alacsonyabb sűrűsége van, mint a HDPE-nek, de nagyobb keménységet és merevséget eredményez így előnyös a műanyagiparban. Egy tanulmányban az 500 °C-on végzett PP pirolízis eredményei azt mutatták, hogy 82%-os olajkihozatal érhető el [23]. A hőmérséklet további növelésével azonban csökkent a kihozatal. 740 °C hőmérsékleten már csak 48.8% volt a folyadék mennyisége.

3. Pirolízis kísérletek

Ebben a fejezetben mutatom be a pirolízis kísérleteimhez felhasznált laboratóriumi reaktort, az alkalmazott alapanyagokat és azok tulajdonságait, valamint az elvégzett vizsgálatokat és a kísérletek eredményeit.

3.1 A méréshez használt reaktor és mérés előkészítése

A pirolízis mérésekhez egy laboratóriumi méretű, 2,25 dm^3 térfogatú üstreaktort használtam. A hőálló anyagból készült reaktor külső elektromos fűtéssel rendelkezik. A fűtőteljesítménye ≈1 kW. A reaktor egy hőcserélővel van összekötve, amely a távozó gőzöket és gázokat hűti. A lekondenzált folyékony termék egy tárolóedénybe gyűlik össze. A gáz egy rotaméteren keresztül fáklyára kerül. Az 5. ábrán a mérési összeállítás vázlatrajza látható.



5. ábra. A mérési összeállítás vázlatrajza.

Egy mérés minden esetben a reaktor tisztításával kezdődött. Ezután következett a reaktor pirolizálandó anyaggal való feltöltése majd összeszerelése. A reaktor összeszerelése után azt hőszigetelő paplannal vontam be. Három helyen történt hőmérséklet mérés, nevezetesen a reaktor belsejében, a reaktor külső köpenyénél, valamint a hűtővízben. A hőmérsékletmérési pontokat az 5. ábrán is jelöltem. A 6. ábrán a kísérletekhez használt mérőkör fényképe látható, a kép közvetlenül egy mérés indítása előtt készült.

6. ábra. A kísérletekhez használt mérőkör. A reaktor a kép bal oldalán, a hőcserélő a kép jobb oldalán látható.

3.2 Az alkalmazott alapanyagok vizsgálata

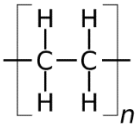
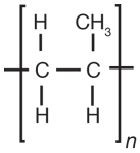
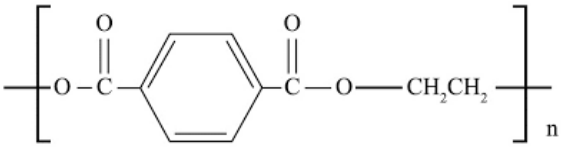
A mérésekhez három fajta műanyag hulladék alapanyagot alkalmaztam, melyekről a 7. ábrán látható egy-egy fénykép. Az elsőnek felhasznált műanyag hulladék a HDPE volt, melyet műanyag kupakok formájában gyűjtöttem össze és alkalmaztam a mérés során. Ezt a fajta hulladékot aprítás nélkül adagoltam a reaktorba. A másodikként alkalmazott műanyag hulladék fajta a PP volt, amely egy magyarországi cégtől pellet formájában érkezett a tanszékre. A harmadik műanyagfajta a PET volt, melyet műanyag flakon formájában gyűjtöttem össze, majd kézi aprítással alakítottam a szükséges nagyságra.

a) b) c)

7. ábra. A pirolízis méréseimhez használt hulladékok fényképei; a) HDPE; b) PP; c) PET.

A pirolízis méréseimhez használt műanyag hulladék alapanyagok molekulaszerkezetét a 4. táblázat mutatja be.

4. táblázat. A kísérleteimhez használt hulladékanyagok molekulaszerkezete.

Név	Molekulaszerkezet
HDPE	
PP	
PET	

3.2.1 Alapanyagok égéshői

Az égéshő az a hőmennyiség, ami a tüzelőanyag tömegegységének tökéletes elégetésekor felszabadul, a folyamat után pedig a tüzelőanyag hidrogéntartalmának égéséből és a nedvességtartalmából származó víz folyékony halmazállapotban van jelen. Az égéshőket Parr 6200 típusú bombakaloriméterrel mértem meg. A bombakaloriméter az égéshőt a minta, valamint egy ismert tömegű és égéshőjű kalibrálóanyag (általában benzoesav) elégetéséből felszabaduló hőmennyiség összehasonlítása alapján számolja ki. Az alapanyagok égéshői, azok átlaga és szórása az 5. táblázatban látható. Az adatok jó egyezést mutatnak az irodalomban fellelhető égéshő értékekkel [24].

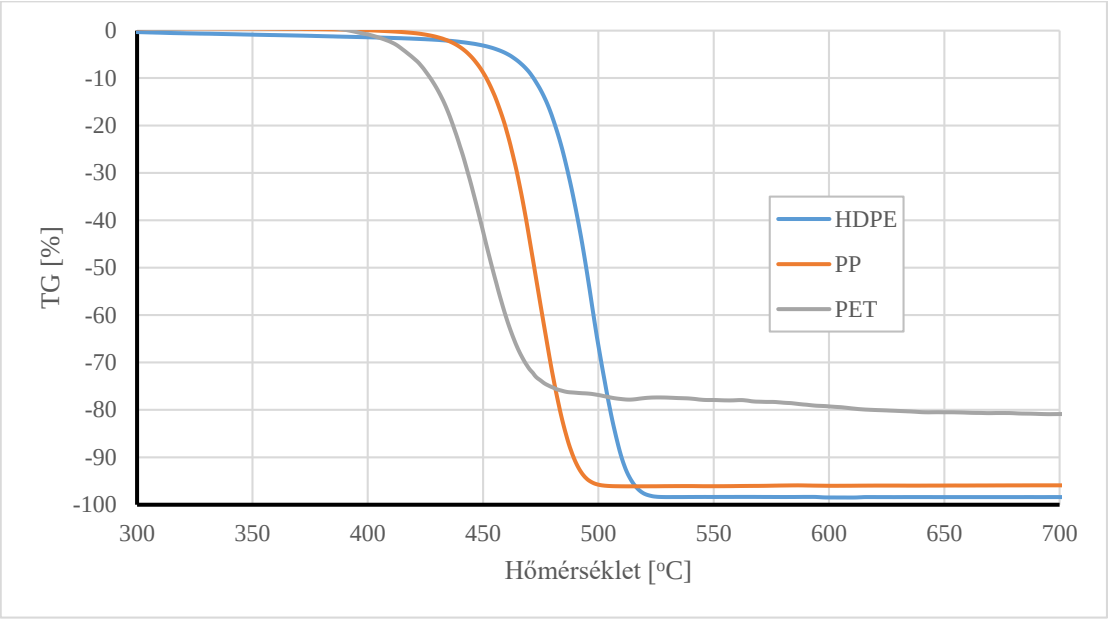
5. táblázat. Szilárd műanyag hulladékok égéshői.

Anyag	Égéshő [MJ/kg]				
	Mérés száma			Átlag	Szórás
	1	2	3		
PE	45,7864	45,5551	47,5358	46,2924	1,0829
PP	44,5986	44,8515	44,9164	44,7888	0,1679
PET	21,5978	22,8570	22,5347	22,3298	0,6541

3.2.2 Alapanyagok termogravimetriás elemzése

A műanyag hulladék alapanyagok termogravimetriás elemzése egy MOM DERIVATOGRAPH C/PC komplex termoanalitikai berendezés alkalmazásával történt. A felfűtési sebesség 10 °C/min volt. A mérések nitrogén atmoszférában történtek, melynek térfogatárama 8 l/h-ra volt állítva.

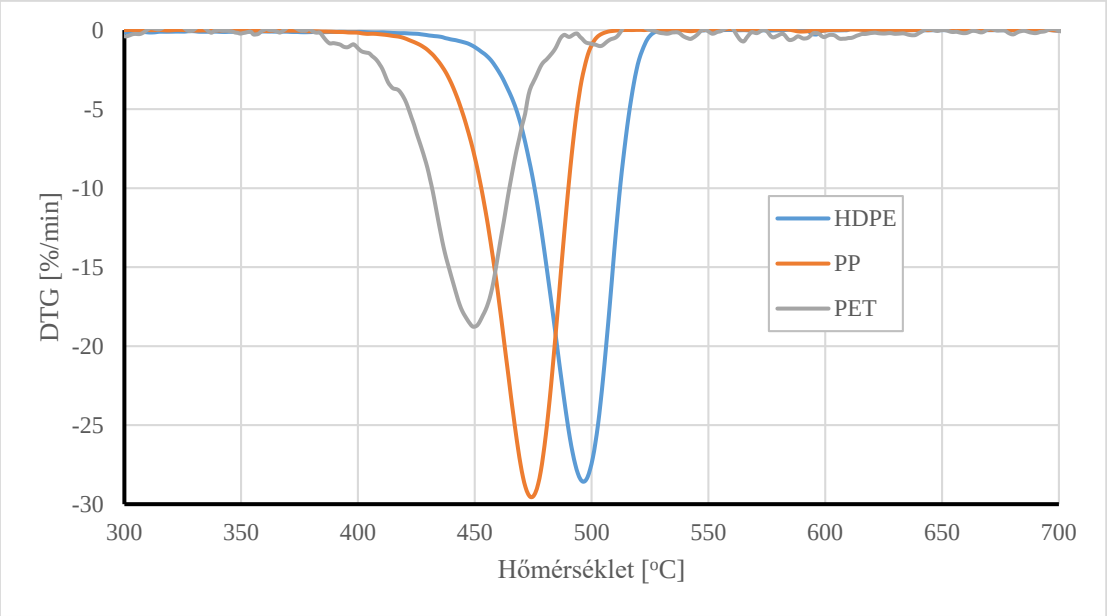
A 8. ábra az alapanyagok tömegcsökkenését mutatja be a hőmérséklet függvényében, míg a 9. ábra ezeknek a függvényeknek az első fokú deriváltját mutatja. A derivatogram csak a 300-700 °C hőmérséklet tartományt szemlélteti, ezen az intervallumon kívül érdemi folyamatok nem voltak tapasztalhatók (900 °C-ig).



8. ábra. Alapanyagok tömegcsökkenése a hőmérséklet függvényében.

A derivatogramok alapján elmondható, hogy a HDPE hulladék 420 °C-on kezd el veszíteni a tömegéből és kezdődik meg a hosszú szénláncok hőbontása. A hőbomlás egészen 525 °C-ig tart ahol az anyag elveszíti tömegének 98,4%-át, azaz a szilárd maradék a HDPE hulladék csupán 1,6%-a. A PP műanyag hulladék pirolízise 410 °C-on kezdődik és 510 °C-ig tart ahol az anyag elveszíti 96,1%-át és tömegének 3,9%-a visszamaradt. A PET hulladéknál a hőbontás tartománya 380 °C és 490 °C fok között van, itt a tömeg veszteség 80% és az anyag 20%-a nem bomlik el a hő hatására. A legintenzívebb hőbomláshoz tartozó hőmérséklet a HDPE hulladéknál 496 °C, a PP hulladéknál 475 °C, míg a PET hulladék fajtánál 450 °C. Az anyagok a legintenzívebb hőbontási hőmérsékleteken tömegük nagy

százalékát elvesztik, a HDPE műanyag hulladék tömegének 28%-át, a PP hulladék tömegének 30%-át, míg a PET tömegének 18%-át veszíti el percenként.



9. ábra. Alapanyagok tömegcsökkenésének elsőfokú deriváltja.

A termogravimetriás elemzés alapján a kísérleteimhez használt reaktor külső köpenyhőmérsékletét minden esetben 700 °C-ra állítottam be, amely elegendően nagy ahhoz, hogy a reaktor belső hőmérséklete viszonylag gyorsan elérje a hőbontás hőmérséklettartományát. A legfontosabb adatokat, amelyeket a derivatogramokból olvastam ki, a 6. táblázatban láthatók.

6. táblázat. Derivatogramokból kiolvasott adatok.

Név	Visszamaradt anyag [%]	Hőbontás hőmérséklet tartománya [%]	Legintenzívebb hőbontás hőmérséklet [%]
HDPE	1,6	420-525	496
PP	3,9	410-510	475
PET	20	380-490	450

3.3 Pirolízis mérések eredményei

A pirolízisek során három különböző típusú műanyag hulladékot adagoltam a reaktorba. Mind a három kísérlet alkalmával a reaktor fűtőelemeinek hőmérsékletét 700 °C-ra állítottam be. A mérőrendszer minden kísérlet előtt argon gázzal került átöblítésre, elkerülve ezzel az oxigén jelenlétét. A 10. ábrán a beadagolt műanyagok láthatók közvetlenül a reaktor fedelének elhelyezése előtt.

a) b) c)

10. ábra. Műanyag hulladékok pirolízis előtt; a) HDPE; b) PP; c) PET.

A 11. ábra mutatja be a pirolízis után kapott azon termékeket, amelyek a gyűjtőedényben gyűltek össze. A HDPE és a PP pirolízis terméke folyadék volt, míg a PET pirolízis terméke szilárd fázisú sárgás színű por. A HDPE hulladék folyadéka sűrűbb, inhomogénebb, valamint sokkal zavarosabb volt, mint a PP folyadéké. A PP folyadéka homogénebb, könnyebben keverhető és tisztább sárgás színű volt.

a) b) c)

11. ábra. Műanyag hulladékok pirolízis termékei a) HDPE; b) PP; c) PET.

A PET műanyag pirolízise után nem folyadékot, hanem szilárd fázisú sárgás port kaptam. A 4. táblázatban látható molekulaszerkezet alapján valamilyen aromás vegyület keletkezése valószínűsíthető, erre vonatkozó vizsgálatokat azonban nem végeztem.

A termékek égéshőit is megvizsgáltam, melyek eredményeit a 7. táblázat mutatja be. A legnagyobb égéshőt a PP hulladék pirolíziséből származó folyadék fázisnál mértem, de a HDPE pirolízis folyadék égéshője is igen nagy. A legkisebb a PET terméké volt. A mérések alapján elmondható, hogy a kapott termékek égéshői hasonlóak az 5. táblázatban látható kiinduló alapanyagok égéshőihez.

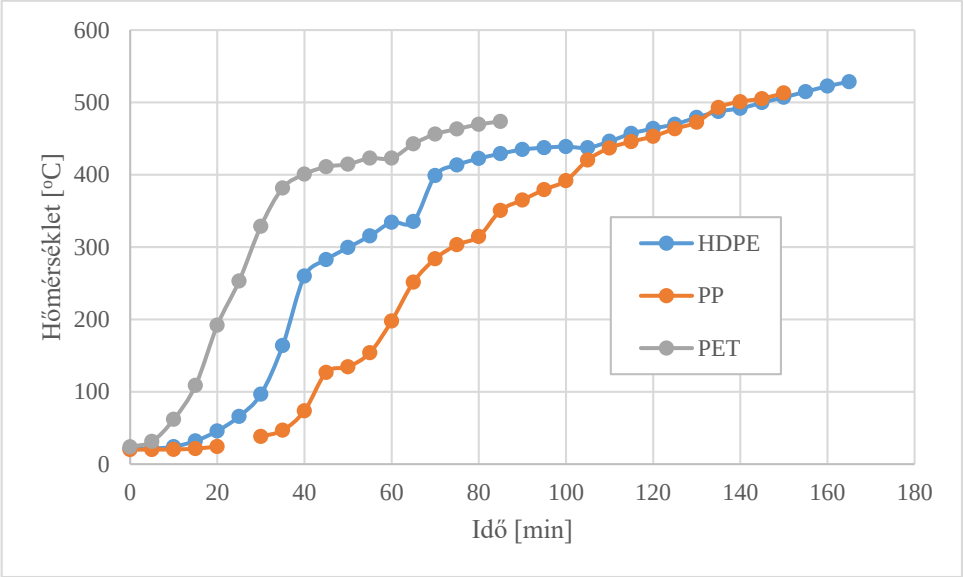
7. táblázat. Pirolízis folyadékok égéshői.

Anyag	**Égéshő [MJ/kg]**				
	Mérés száma			**Átlag**	**Szórás**
	1	**2**	**3**		
PE	46,0382	46,6667	46,0518	46,2522	0,3590
PP	49,0837	45,3088	46,7694	47,0539	1,9034
PET	20,4206	20,8661	21,0813	20,7893	0,3369

8. táblázat. A pirolízis termékeinek mennyisége, a pirolízis időtartama és a fűtés villamos energia felhasználása.

Név	**HDPE**	**PP**	**PET**
Alapanyag tömeg [g]	300,1	397,8	100,6
Gyűjtőedényben lévő tömeg [g]	219,3	353,0	2,3
Hőcserélőben lévő tömeg [g]	40,6	0,0	4,1
Reaktorban maradt tömeg [g]	1,2	12,7	19,8
Reaktorban maradt anyag [%]	0,4	3,2	19,7
Gyűjtőedényben lévő anyag [%]	73,7	88,7	2,3
A pirolízis időtartama [min]	165	150	85
Villamos energia felhasználás [kWh]	2,22	2,04	1,25

A reaktorba adagolt hulladék anyagok és a különböző termékek és maradékok tömegét a 8. táblázat tartalmazza. Látható, hogy a pirolízis során a HDPE és a PP alapanyagok nagy része elbomlott, a képződő gáz jelentős része a hőcserélőben kondenzálódott és folyadék formában a gyűjtőedényben gyűlt össze. A HDPE és a PP pirolízise során 73,7% illetve 88,7%-os a folyadék aránya. A PP pirolízisekor a hőcserélőben nem maradt fent anyag és a reaktorból visszamért tömeg a feladott anyag 3,2%-a. A HDPE pirolízis során a hőcserélőben maradt anyag a feladott anyag 13%-a, a reaktorból visszamért tömeg elenyésző. A PET pirolízise után mért szilárd termék 2,3%, amely az előző két műanyag fajtához képest nagyon kevés. A hőcserélőben összegyűlt tömeg PET esetében a falakra tapadt szilárd anyagot, HDPE esetében pedig az olyan nagy viszkozitású folyadékot jelenti, amely a hőcserélő falairól nem tudott lefolyni a gyűjtőedénybe.

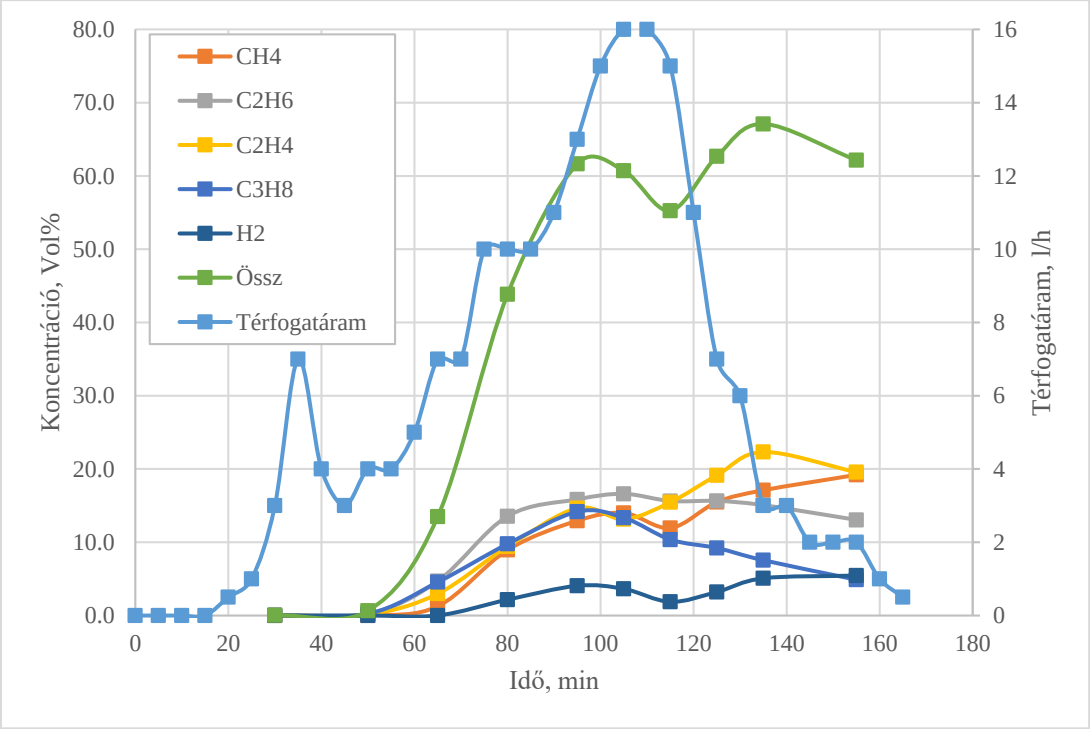


12. ábra. Reaktor belső hőmérsékleteinek alakulása az idő függvényében.

A reaktor belső hőmérsékletének alakulásait a 12. ábra mutatja be. A hűtővíz hőmérséklete minden esetben 30 °C alatt volt, a reaktor köpenyének külső hőmérséklete pedig tipikusan 30 perc alatt érte el a 700 °C-ot. A pirolízis időtartama a fűtőelemek bekapcsolásától számítva addig tartott, amíg már nem termelődött gáz, illetve folyadék termelés már nem volt tapasztalható. Ez utóbbit úgy határoztam meg, hogy folyékony termék a gyűjtőedénybe már csak félpercenként cseppent. A pirolízisek alatt a villamos energia fogyasztást is mértem, amely a teljes időtartam alatt fűtésre fordított energia felhasználást jelenti.

3.3.1 Pirolízis gázok elemzése

A pirolízis mérések során gázmintákat vettem, melyek elemzése Dani Master GC típusú gázkromatográf segítségével történt. A fő komponensek koncentrációjának alakulását a 13. és 14. ábra szemlélteti. A PET pirolízisénél a mintavevő folyamatos eltömődése miatt nem tudtam gázmintát venni, így ezt az esetet nem tudom bemutatni. Az eltömődés abból adódott, hogy a kondenzáció nemcsak a hőcserélőben, de az azutáni csőszakaszokban is folytatódott. Ez ugyan kismértékű volt, viszont ahhoz elegendő, hogy a gázmintavételhez alkalmazott, egyébként rendkívül vékony csővezetéket eltömítse.

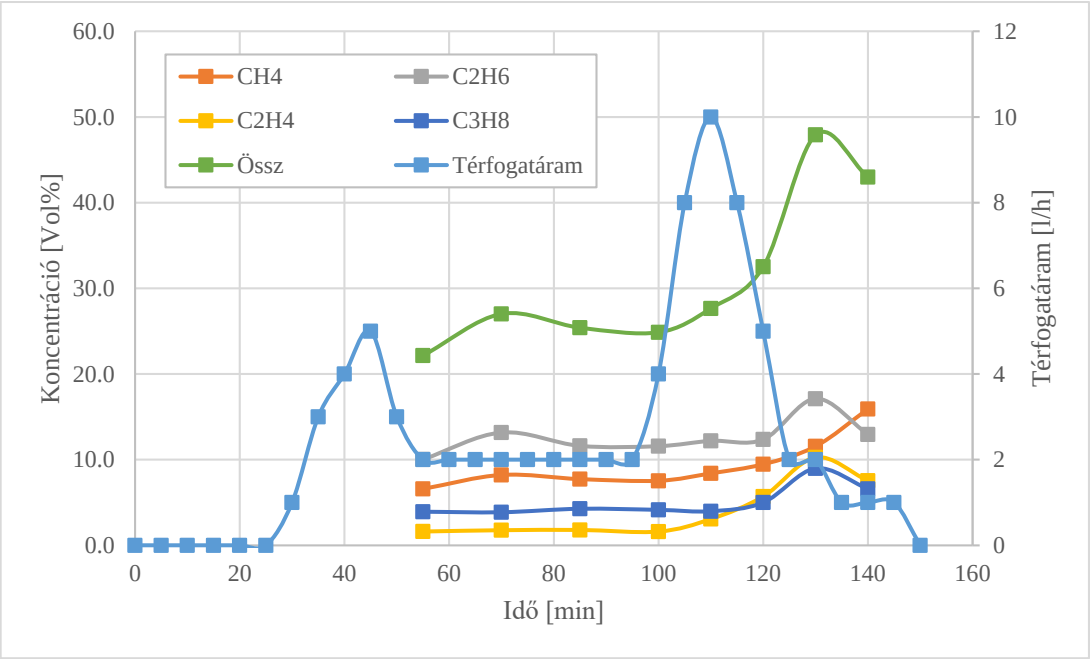


13. ábra. HDPE pirolízis gázok elemzése és a térfogatáram alakulása.

A HDPE pirolízis során keletkezett gázokban a legnagyobb mennyiségben a CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8 és H_2 volt megtalálható (13. ábra). Ezek össztérfogata elérte a kb. 60-65%-ot, ezt az ábrán külön görbével jelölöm. Kisebb mennyiségben volt még benne CO_2, C_4H_{10} és C_4H_8, ezek nem szerepelnek az ábrán. Az ábra a térfogatáram alakulását is szemlélteti, amely rotaméter segítségével volt mérve. A térfogatáramban a 40. perc környékén egy ugrás található, amely műanyag megömlésével magyarázható. A darabos műanyag valószínűleg hirtelen összeomlik a reaktorban, így az nagyobb felületen érintkezik a melegebb reaktorfallal, ami hirtelen gáztermelést eredményez.

A PP pirolízis során keletkezett gázokban a legnagyobb mennyiségben megtalálható a CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8, és kisebb mennyiségben található még benne CO_2, C_4H_{10} és C_4H_8. Ebben az esetben H_2 gáz nem volt kimutatható egyik mintában sem. A viszonylag kis össztérfogat (30-40%) azzal magyarázható, hogy a kromatográf nem tudott minden komponenst mérni. A kromatogramon ismeretlen csúcsok voltak megfigyelhetők, melyek közül egy jelentősen kimagasló volt, és ismeretlen helyen volt tapasztalható. A csúcs helyzete alapján a kromatogramot kezelő személy nagymennyiségű C_3H_6 jelenlétét valószínűsítette. Ez megegyezik a polipropilén monomerjével. A pirolízis 40. percének környékén ebben az esetben is egy kisebb kimagaslás látható a térfogatáram alakulásában, amely a HDPE-hez hasonlóan az alapanyag megömlésével magyarázható.

A gázok mennyisége jól tükrözi a folyadék kihozatalt mindkét kísérletnél. A PP esetében több folyadék és kevesebb gáz keletkezett, míg HDPE esetében a kevesebb folyadékhoz nagyabb gázmennyiség társult.



14. ábra. PP pirolízis gázok elemzése és a térfogatáram alakulása.

3.4 Desztilláció

A pirolízisből kapott HDPE és a PP folyadék termékeket az abban található anyagok forráspontjai szerint választottam szét. A desztilláció során a lombikban lévő mintát Bunsen égő segítségével melegítettem. A keletkezett gőzök egy üveg-vízhűtőben kondenzálódtak le,

majd végül üvegedényben fogtam fel a párlatokat. A desztilláció az elegy különböző komponenseinek különböző illékonyságán alapszik. A desztilláció során a párlatot tartalmazó üvegedényt adott hőmérsékleteken lecseréltem. A különböző hőmérséklet tartományokban kapott minták tömegét a 9. táblázat mutatja be. Megfigyelhető, hogy a PP pirolíziséből származó folyadékból több anyag választódott le, mint a HDPE termékéből pedig a feladási mennyisége kevesebb volt.

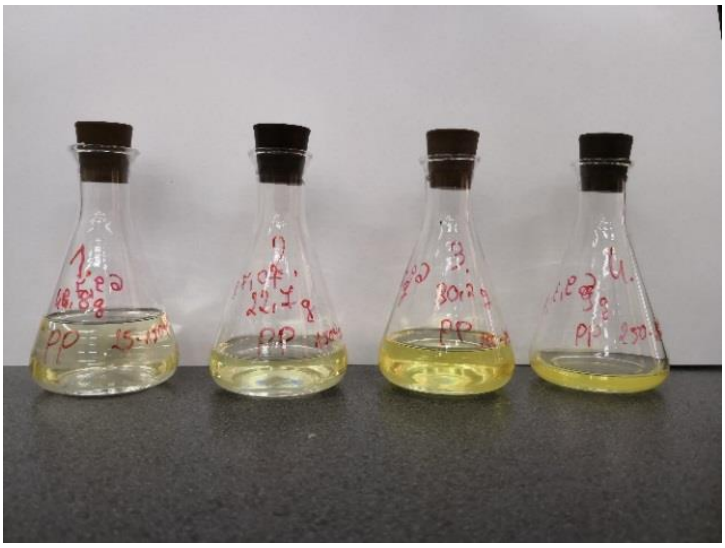
9. táblázat. Az atmoszferikus desztilláció során kapott minták tömege.

Név	**Minta tömege [g]**	**Párlatok mennyisége [g]**			
		25-150 °C	**150-200 °C**	**200-250 °C**	**250-275 °C**
HDPE	174,1	18,2	16,1	18,8	13,4
PP	152,0	44,8	22,7	30,2	9

15. ábra. Az atmoszferikus desztilláció során kapott minták HDPE esetében.

A HDPE termékből intervallumonként hasonló mennyiségű anyagok választódtak szét. A 25-150 °C fokos tartományban leválasztott anyag színe sokkal világosabb volt, mint a többi folyadéké. A HDPE pirolízisből származó folyadékból leválasztott anyagokat a 15. ábra mutatja be.

A PP folyadék termékéből intervallumonként eltérőbb mennyiségű anyag választódott le. A legtöbb anyag a 25-150 °C-os tartományban vált cseppfolyóssá. Az első intervallumban lévő anyag színe sokkal világosabb volt, mint a többi leválasztott anyagé. A PP termékéből származó folyadékok színei sokkal világosabb és tisztább színűek voltak, mint HDPE termékéből származóké. A desztilláció termékei a 16. ábrán láthatók.



16. ábra. PP pirolízis folyadék desztilláció után.

A desztilláció egyik fontos következtetése, hogy a pirolízis során kapott folyadék nagy szénatomszámú molekulákat is tartalmaz. Ezeknek a molekuláknak a további tördelése megoldható lenne, ha ezek a párlatok visszakerülnének a reaktorba. A méréseim során a reaktor továbbfejlesztése is megfogalmazódott, mely szerint a nagyobb szénatomszámú, nagyobb forrásponttal rendelkező anyagokat már a reaktort elhagyva leválaszthatók és visszavezethetők lennének, ha a gyűjtőedény hőmérséklete kb. 200 °C lenne. Ebben az esetben a 200 °C feletti forrásponttal rendelkező anyagok összegyűlnek az edényben, ahonnan azok visszajárathatók a reaktorba. A 200 °C alatti anyagok tovább haladnak egy másik hőcserélőbe, ezáltal a reaktorból kilépő gáz benzin frakciója jelentősen növelhető. A kutatás egyik fontos következtetése és egyben iránya ennek a viszonylag egyszerű mérőkör átalakításnak az elvégzése.

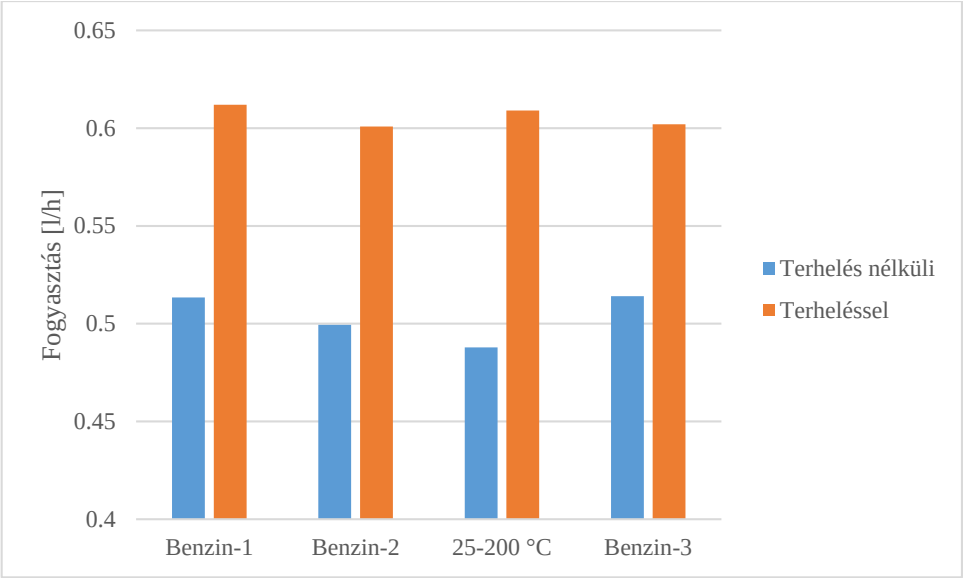
3.4.1 Benzinmotoros mérések

A desztillációból származó 25-200 °C párlatokkal benzinmotoros vizsgálatokat végeztem. A motor egy aggregátor részét képezte. Fő célom motor működőképességének demonstrálása és a kereskedelmi forgalomban kapható 95-ös oktánszámú benzinnel való összehasonlítás volt. A motorral először referencia méréseket végeztem, melynek során az üzemfogyasztást mértem. Ezután a különböző párlatokkal is megmértem a motor fogyasztását. A méréseket üresjáraton és terhelés mellett is elvégeztem. Terhelésként az aggregátor villamos kimenetére 400 W-os fogyasztót csatlakoztattam. A méréshez használt

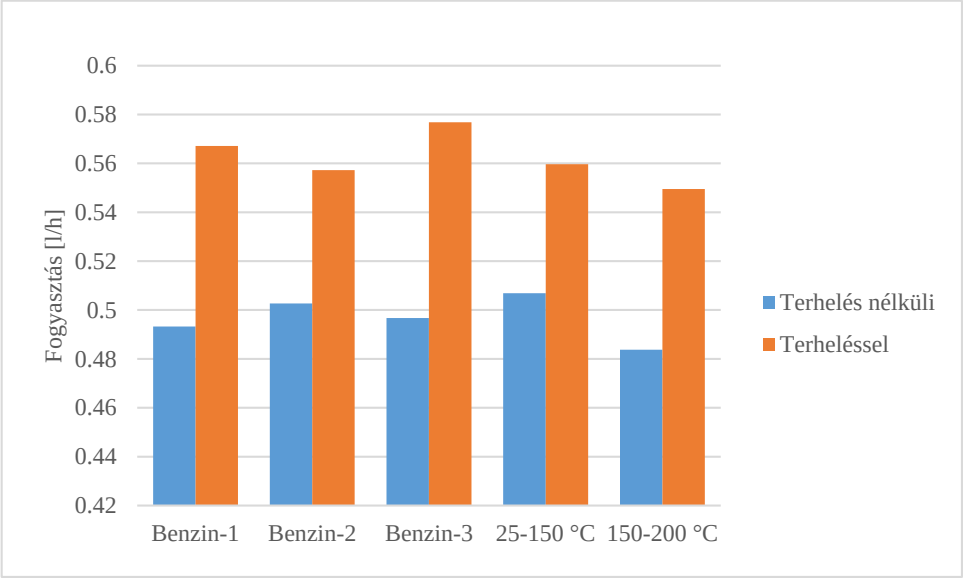
aggregátort a 17. ábra mutatja be. Típusa Honda TR-1,6 C volt, és kimeneti feszültsége 230 V, teljesítménye 1 fázison 1,6 kVA.

17. ábra. a méréshez használt benzinmotor.

A mérés eredményeit a 18. és 19. ábra szemlélteti. Mivel PET esetében nem volt folyékony termék ezért csak a HDPE és PP esetében lehetett benzin frakciót kinyerni. Mindkét esetben történt referenciamérés. A PP mérésekor a 25-150 °C és 150-200 °C párlatokat is kipróbáltam, viszont a HDPE mérésekor a két párlatot összeöntöttem, mert a kapott anyagmennyiség külön-külön nem volt elegendő egy mérés elvégzéséhez. A mérés során a motor ugyanúgy működött minden esetben, a fogyasztások alakulásában sem volt tapasztalható lényegi eltérés. Egyedül a HDPE 25-200 °C párlatának üresjárati tesztelésekor volt látható a legkisebb fogyasztás, ahol a motor csendesebb üzemelése is megfigyelhető volt.



18. ábra. HDPE párlatok tesztelésének eredményei. Az ábra 3 referenciamérést tartalmaz.



19. ábra. PP párlatok tesztelésének eredményei. Az ábra 3 referenciamérést tartalmaz.

4. Összefoglalás

A dolgozat 3 különböző típusú műanyag hulladék pirolízisének eredményeit foglalja össze. HDPE, PP és PET hulladékokat alkalmaztam. Mértem az alapanyagok égéshőjét valamint termogravimetriás elemzést végeztem. A pirolízis kísérleteket egy laboratóriumi méretű villamos fűtéssel rendelkező üstreaktorban végeztem el. A pirolízisek során mértem a reaktor belső hőmérsékletét, a reaktor köpenyének külső hőmérsékletét, a hűtővíz hőmérsékletét, a képződő gázok térfogatáramát és a reaktor fűtűsének villamos energia fogyasztását. A reaktor külső köpenyének hőmérsékletét a termogravimetriás elemzések alapján 700 °C-ra állítottam be. A képződő gázokból mintákat vettem, amelyek összetétele gázkromatográffal került meghatározásra. A kísérletek után mértem a folyékony termékek égéshőjét, továbbá a kapott folyadékokat atmoszferikus desztillációnak vetettem alá. Az ebből származó párlatokat hagyományos benzinmotorban teszteltem.

Az eredmények alapján elmondható, hogy a HDPE esetében 73,7%, a PP esetében 88,7%-os volt a folyékony termék kihozatal. PET esetében kisebb mennyiség szilárd termék keletkezett, folyékony termék nem volt tapasztalható. A távozó gázok a HDPE és a PP esetében nagyrészt szénhidrogéneket tartalmaztak, így a képződő gáz fűtőértéke rendkívül nagynak mondható. Ez a későbbiek folyamán hozzájárulhat a villamos energia kiváltására, hiszen a képződő gázok mennyisége és fűtőértéke elegendően nagy ahhoz, hogy a reaktor hőigénye ebből biztosítható legyen. A folyékony termékek égéshője hasonló volt a kiinduló szilárd halmazállapotú alapanyagokhoz viszonyítva.

Az atmoszferikus desztilláció során kapott 25-200 °C párlatokat hagyományos benzinmotorban sikeresen teszteltem. HDPE esetében a motor üresjárati fogyasztásában 1-2%-os csökkenés volt tapasztalható és a motor üzeme is csendesebb volt. PP esetében sem üresjáratban sem terhelés alkalmazásával nem volt érdemi fogyasztásváltozás kimutatható.

A kapott eredmények azt mutatják, hogy a folyékony fázis rendkívül sokféle molekulaszerkezetet tartalmaz. A folyadék a nagyobb szénatomszámú molekulákból jelentős mennyiséget tartalmazott, amelyet a desztilláció eredményei alátámasztanak. A reaktor megfelelő átalakításával a folyadék kis szénatomszámú frakciója tovább növelhető, amely vélhetően a képződő gáz halmazállapotú termékek mennyiségét is megnövelné. A kutatás egyik lehetséges irányának a reaktor átalakítását és annak felhasználásával végzett további kísérleteket tekintem.

5. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni Dr. Dobó Zsoltnak, hogy felkeltette érdeklődésemet a téma iránt és útmutatást adott mind a kísérleteim, mind pedig a TDK dolgozatom elkészítése során.

Köszönettel tartozom Koós Tamásnak értékes tanácsaiért és a derivatográfos mérések elkészítéséért valamint, Nagy Gábornak a gázkromatográfos vizsgálat elvégzéséért.

Köszönettel tartozom továbbá az Energia- és Minőségügyi Intézet valamennyi alkalmazottjának a türelméért és segítségéért.

A TDK dolgozatban ismertetett kutatómunka az EFOP-3.6.1-15-2016-00011 jelű "Fiatalodó és Megújuló Egyetem - Innovatív Tudásváros - a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló intézményi fejlesztése" projekt részeként - a Széchenyi 2020 keretében - az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg".

6. Irodalomjegyzék

[1] Műanyag előállítási technológiák, 2012 (utolsó megnyitás: 2018.11.14.) http://www.physics.ttk.pte.hu/pages/munkatarsak/nemetb/IT-8-Muanyag-eloallitasi-technologiak-NB.pdf

[2] Dr. Nagy Béla. Ipari Technológiák. Pécsi Tudományegyetem, 2013.

[3] Czvikovszky Tibor, Nagy Péter, Gaál János. A polimertechnika alapjai. Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2006.

[4] Hulladékok, hulladékok fajtái, gyűjtése (utolsó megnyitás: 2018.11.14.) http://kepzesevolucioja.hu/dmdocuments/4ap/5_0110_016_101115.pdf

[5] Dr. Barótfi István. Környezettechnika. Mezőgazda Kiadó, Budapest, 2000.

[6] A műanyag hulladékok bemutatása (utolsó megnyitás: 2018.11.14.) http://kornyezetbarat.hulladekboltermek.hu/hulladek/hulladekfajtak/muanyaghulladek/

[7] Magyar csomagolási évkönyv (utolsó megnyitás: 2018.11.14.) http://www.csaosz.hu/evkonyv/csaosz_evkonyv_2017.pdf

[8] Dr. Angyal András. Műanyagok újrahasznosítása. Pannon Egyetem, 2012.

[9] Hulladékok kezelése (utolsó megnyitás: 2018.11.14.) http://www.egymozdulat.hu/pages.php?aid=16&pID=3

[10] Shafferina Dayana Anuar Sharuddin, Faisal Abnisa, Wan Mohd Ashri Wan Daud. A review on pyrolysis of plastic wastes. Energy Conversion and Management, 2016, 115, 308-326.

[11] Műanyag hulladékok részletes ismertetője (utolsó megnyitás: 2018.11.14.) http://kornyezetbarat.hulladekboltermek.hu/cikk/0827/403621/20080701_muanyag_hul_1.htm

[12] Dr. Czupy Imre, Vágvölgyi Andrea. Mezőgazdasági hulladékok kezelése és hasznosítása. 2011.

[13] Frank Kreith. The CRC handbook of mechanical engineering. Second Edition. CRC Press, 2004.

[14] Faisal Abnisa, Wan Mohd Ashri Wan Daud. A review on co-pyrolysis of biomass: an optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. Energy Conversion and Management, 2014, 87, 71-85.

[15] F. Zannikos, S. Kalligeros, G. Anastopoulos, E. Lois. Converting biomass and waste plastic to solid fuel briquettes. Journal of Renewable Energy, 2013,1-9.

[16] J.M. Heikkinen, J.C. Hordijk, W. de Jong, H. Spliethoff. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71, 883-900.

[17] I. Ahmad, M. Ismail Khan, M. Ishaq, H. Khan, K. Gul, W. Ahmad. Catalytic efficiency of some novel nanostructured heterogeneous solid catalysts in pyrolysis of HDPE. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98, 2512-2519.

[18] Su-Hwa Jung, Min-Hwan Cho, Bo-Sung Kang, Joo-Sik Kim. Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. Fuel Processing Technology, 2010, 91, 277-284.

[19] O. Cepeliogullar, A.E. Putun. Utilization of two different types of plastic wastes from daily and industrial life. Turkey: ICOEST Cappadocia, 2013, 1-13.

[20] Sachin Kumar, R. K. Singh. Recovery of hydrocarbon liquid from waste high density polyethylene by thermal pyrolysis. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2011, 28, 659-667.

[21] A. Marcilla, M.I. Beltrán, R. Navarro. Thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene over HZSM5 and HUSY zeolites in a batch reactor under dynamic conditions. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 86, 78-86.

[22] F.J. Mastral, E. Esperanza, P. Garcia, M. Juste. Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidized bed reactor. Influence of the temperature and residence time. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 63, 1-15.

[23] S.M. Fakhrhoseini, M. Dastanian. Predicting pyrolysis products of PE, PP, and PET using NRTL activity coefficient model. Journal of Chemistry, 2013, 1-5.

[24] L.S. Diaz Silvarrey, A.N. Phan. Kinetic study of municipal plastic waste. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41, 16352-16364.