

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA

VESZPRÉMI AKADÉMIAI BIZOTTSÁGA
MONOGRÁFIÁI

VILÁB

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
VESZPRÉMI AKADÉMIAI BIZOTTSÁGA

A KÉMIAI SZAKBIZOTTSÁG KÖRNYEZETVÉDELMI, VALAMINT
KÖOLAJ- ÉS GÁZIPARI MUNKABIZOTTSÁGÁNAK
MONOGRÁFIAJA

KUTATÁSOK ÉS EREDMÉNYEK
A SZÉNHYDROGÉNEK TERMELÉSÉVEL, FELDOLGOZÁSÁVAL
ÉS FELHASZNÁLÁSÁVAL KAPCSOLATOS
KÖRNYEZETVÉDELEM TERÜLETÉN

V. évfolyam
2. szám

Sorozatszám:
11

Veszprém
1979

SZERZŐK:

Balogh András, dr. (MÁFKI)
Bálint Tibor, dr., C. Sci. (MÁFKI)
Bencze Péter, dr., C. Sci. (MÁFKI)
Bóti Máttyás (MÁFKI)
Csikós Rezső, dr. (MÁFKI)
Dallos Ferencné (KFV)
F. Nagy Éva, dr. (MÁFKI)
Horváth Róbert (OGIL)
Hupka György (MÁFKI)
Illés Vendel, dr., C. Sci. (MÁFKI)
Kassay Árpád, dr. (OGIL)
Kerényi Ervin, dr., C. Sci. (MÁFKI)
Kovács Attila (MÁFKI)
Kristóf Mihály, dr. (MÁFKI)

Lelkesi József (TIFO)
Magyar Miklós, dr., Dr. Sci. (MÁFKI)
Mózes Gyula, dr. (MÁFKI)
Nagy Zoltán, dr., C. Sci. (MÁFKI)
Pallay István (MÁFKI)
Pudmer Erzsébet (MÁFKI)
Rauschenberger Jenő (MÁFKI)
Sass Lóránt (NAKI)
Schmid Ferenc (MÁFKI)
Schmidt Ferenc (NAKI)
Schultheisz Zoltán, dr. (VVE)
Somogyi László (NAKI)
Tóth Albert (MÁFKI)
Welther Károly, dr. (MÁFKI)

Zalai András dr., C. Sci. (MÁFKI)

LEKTOROK:

Dr. László Antal, Dr. Schultheisz Zoltán
Sass Lóránt és Dallos Ferencné

A szerkesztő bizottság elnöke: Dr. Szántó András

Szakszerkesztő: Dr. Kerényi Ervin

Technikai szerkesztő: Kovács István

Kiadja az MTA Veszprémi Akadémiai Bizottsága
Felelős kiadó: Dr. Nemececz Ernő, az MTA VEAB elnöke
Példányszám: 520
Engedélyszám: 38644/80
Készült MRMK ROTA, Felelős vezető: Gál Sándorné
ISBN 963 7121 048
ISSN 0324-6590

TARTALOM

1. BEVEZETÉS (Kerényi Ervin, Horváth Róbert)	7
2. A SZÉNHIIDROGÉNTERMEELÉS KÖRNYEZETVÉDELME	9
2.1. KÖRNYEZETVÉDELEM A KÖOLAJFELTÁRÁS ÉS KÖOLAJ- TERMEELÉS TERÜLETÉN (Kassay Árpád és Dallos Ferencné)	10
2.1.1. A szennyezőforrások és a szennyezettség mértékének meg- határozása a szénhidrogénbányászatban	10
2.1.2. A feltárás szennyezőforrásai	20
2.1.3. A szénhidrogénbányászat környezetszennyező hatásainak csökkentésére hozott intézkedések	21
2.1.4. Korszerű művelési módszerek (szén-dioxidos másodlagos művelés) környezetre gyakorolt hatásának vizsgálata	25
3. A SZÉNHIIDROGÉN–FELDOLGOZÁS KÖRNYEZETVÉDELME	31
3.1. MUNKAHELYI LÉGSZENNYEZETTSÉG–MÉRÉS, ÚJ MÓD– SZEREK ÉS MŰSZEREK AZ ELLENÖRZÉSRE (Kerényi Ervin és Bálint Tibor)	32
3.1.1. A munkahelyi légszennyezettség és mérése	32
3.1.2. Ionizáción alapuló, új légszennyezettség-mérő műszerek	43
3.2. LEVEGŐT SZENNYEZŐ TECHNOLÓGIAI GÁZOK TISZTÍTÁSA KATALITIKUS OXIDÁCIÓVAL (Balogh András és Welther Károly)	58
3.2.1. Eljárások légszennyező technológiai gázok tisztítására	59
3.2.2. Eljárás- és katalizátorkutatás katalitikus véggáztisztításra	69
3.2.3. Üzemi kísérletek és üzemi megvalósítások a kidolgozott katalitikus oxidációs eljárások alapján	80
3.3. KÖRNYEZETVÉDELMI SZEMPONTOK KÖOLAJFELDOLGOZÓ ÜZEM IPARI VÍZRENDSZERÉNEK KIALAKÍTÁSÁBAN (Lelkes József és Sass Lóránt)	91
3.3.1. Vízgazdálkodás „szennyezésmentes” finomítókbán	91
3.3.2. Új hazai kőolajipari létesítmény vízrendszerének kialakítása	95
3.4. SZENNYVÍZTISZTÍTÁS LEVEGŐZTETŐ–KEVERŐ ELJÁRÁSSAL, ÚJ MEGOLDÁSOK OLAIOS ÉS EGYÉB SZENNYEZETTSÉGŰ SZENNYVIZEK TISZTÍTÁSÁRA (Kovács Attila, Rauschenberger Jenő, és Nagy Zoltán)	105
3.4.1. Korszerű módszerek a kőolajfeldolgozás és -felhasználás szenny- víztisztítása területén	105
3.4.2. A kifejlesztett air-lift rendszerű levegőztető-keverő módszer és alkalmazása a kőolajipari szennyvíztisztításban	112

3.5. OLAJOS ISZAPOK KEZELÉSE (Schultheisz Zoltán)	129
3.5.1. Az olajos iszapok mennyisége, kezelésük, feldolgozásuk és megsemmisítésük.	129
3.5.2. Olajszennyezett iszapok gázleadóképességének vizsgálata	151
3.6. KŐOLAJIPARI HULLADÉKOK ÁRTALMATLANÍTÁSA ÉS HASZNOSÍTÁSA ÉGETÉSEL (Hupka György, Nagy Zoltán és Bán Ferenc).....	160
3.6.1. Kőolajipari hulladékok égetésének, termikus bontásának módszerei	160
3.6.2. Eljárás kőolajipari hulladékok termikus bontására, hasznosítására égetéssel	164
4. A SZÉNHIIDRÓGÉN–FELHASZNÁLÁS KÖRNYEZETVEDELME.....	179
4.1. A MOTORBENZINEK MINŐSÉGÉNEK JAVÍTÁSA A SZOKÁSOS–TÓL ELTÉRŐ KOMPONENSEKKEL A GÉPJÁRMŰVEK EMISSZIÓJA ÁLTAL OKOZOTT KÖRNYEZETSZENNYEZÉS CSÖKKENTÉSE CÉLJÁBÓL (Csikós Rezső, Bóti Mátvás és Pallay István)	181
4.1.1. A benzinüzemű gépjárművek kipufogó gázainak környezetszennyező alkotói	181
4.1.2. Intézkedések, kutatások és eredmények a környezetszennyezés csökkentése terén	186
4.1.3. A metil-terc-butil-éter és a szek-butanol, mint ólommentes oktánszámnövelő és mint nemszénhidrogén-üzemanyagkomponens.	190
4.2. DÍZELMOTOROK FÜSTEMISSZIÓJÁNAK CSÖKKENTÉSE, FÜST–CSÖKKENTŐ ADALÉKOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS ALKALMAZÁSA (Csikós Rezső, Pudmer Erzsébet, Tóth Albert, Bencze Péter és Zalai András)	206
4.2.1. A dízelemisszió.	207
4.2.2. A dízelmotorok káros emissziója csökkentésének lehetőségei	218
4.2.3. Alkáliföldfém-tartalmú füstcsökkentő adalékok előállítása és alkalmazástechnikai vizsgálata	222
4.3. A FÁRADTOLAJOK KÖRNYEZETKÁROSÍTÓ HATÁSÁNAK MEGSZÜNTETÉSE, KÍSÉRLETEK GAZDASÁGOS FELDOLGOZÁSUKRA (Sass Lóránt, Somogyi László és Schmidt Ferenc).	243
4.3.1. A fáradtolaj környezetszennyező hatása felszámolásának és hasznosításának lehetőségei	244
4.3.2. Kísérleti munka új fáradtolaj-regeneráló eljárás kidolgozására	255
4.4. SZERVES HULLADÉKOK FELDOLGOZÁSA PIROLÍZISSAL, MŰANYAGHULLADÉKOK ÁRTALMATLANÍTÁSA ÉS HASZNOSÍTÁSA FÉLFOLYTONOS TECHNOLOGIÁVAL (Kerényi Ervin, Illés Vendel, F. Nagy Éva és Schmid Ferenc)	265
4.4.1. A szerves hulladékok, illetve műanyag hulladékok pirolízise	265

4.4.2. Müanyag hulladékok hőbontása szakaszos vagy folyamatos üzemmódban.	276
--	-----

5. SZÉNHIDROGÉNHASZNOSÍTÁS A KÖRNYEZETVEDELEMBEN 279

5.1. A KŐOLAJBITUMÉNEK HASZNOSÍTÁSA RADIOAKTÍV ÉS TOXIKUS HULLADÉKOK HATÁSTALANÍTÁSÁRA (Magyar Miklós, Mózes Gyula és Kristóf Mihály)	281
5.1.1. Radioaktív és toxikus hulladékok hatástalanításának lehetőségei, a bitumenezés módszere.	281
5.1.2. Kidolgozott bitumenező eljárásunk radioaktív hulladékok hatástalanítására	286
5.1.3. Tanulmány és ajánlat a paksi atomerőmű folyékony izotóp-hulladékainak kezelésére, szállítására és tárolására.	290
5.1.4. Toxikus ipari hulladékok ártalmatlanítása bitumenes beagyazással	295

1. BEVEZETÉS

Az újabban gyakran emlegetett „korszakváltás” — gazdasági visszaesésekkel, megtorpanásokkal vagy legalábbis nehézségekkel terhelt — jelenlegi szakaszára a hagyományos bázison fennálló készletek, illetve lehetőségek és a felgyorsuló fejlődéssel együtt járó fogyasztás, illetve igények egyensúlyának eltolódása vagy éppen felborulása jellemző. Ezt az egyensúlyromlást a rohamosan növekvő nyersanyagigények és a kevésbé gyarapodó vagy éppen szűkülő nyersanyagkészletek kialakuló ellentmondása indította el, és ebben tagadhatatlanul jelenleg ez a legfontosabb tényező. Tagadhatatlan az is, hogy emellett és ezt fokozatosan megközelítő súllyal további jelenség lépett fontos tényezőként színre: a természeti közegek (tisztá levegő, tiszta víz, szennyezetlen talaj) „készleteinek” a növekvő környezetszennyezés okozta csökkenése, a természeti közegek elszennyeződéssel szembeni tisztulási-regenerálási készségének kimerülése.

A szénhidrogének, illetve a kőolajok a korábbi egyensúlyt megzavaró mindkét jelenségben főszerepet játszanak. Az „olajválság” ismertté vált fogalma szükségtelenné teszi a szénhidrogének jelentőségének kiemelését a nyersanyag- és energiainsséggel kapcsolatban, hangsúlyozni kell azonban, hogy a kőolajok, a kőolaj- és petrokémiai termékek, tehát a szénhidrogének és származékaik a környezetszennyezésben is a legszámottevőbb és legveszélyesebb tényezők közé tartoznak. Az előbbiekkal összhangban a takarékoság és a környezetvédelem egyaránt megköveteli a szennyezésmentes technológiák kialakítását, illetve a potenciálisan szennyezésekké váló melléktermékek és hulladékok ártalmatlanítását és hasznosítását.

A szénhidrogének termelése, feldolgozása és felhasználása vagy másképpen a kőolajtermelő ipar, a kőolajfeldolgozó ipar, a petrokémiai ipar és a szénhidrogéneket vagy közvetlen származékaikat felhasználó iparágak (pl. a közlekedés) mind az anyagvesztésnek, mind a környezetszennyezésnek jelentős forrásai, kiküszöbölésükre vagy korrigálásukra világszerte sok vizsgálatot, kutatást végeznek. A szénhidrogének és származékaik okozta környezetszennyezéssel, a termelés, a feldolgozás és a felhasználás környezetvédelmének helyzetével, az ezekhez fűződő problémák vizsgálatával és megoldásával — a régióhoz tartozó kutatóhelyek munkáján és eredményein keresztül — az MTA-VEAB Kémiai Szakbizottságához tartozó Környezetvédelmi Munkabizottság is sokat foglalkozott. Ezeknek a kérdéseknek kiemelt kezelése a tárgykör már hivatkozott fontosságán túl annak is tulajdonítható, hogy a környezetvédelem az MTA-VEAB egyik kutatási főiránya és annak is, hogy a Dunántúl szénhidrogénproblémákkal foglalkozó kutatóhelyein (MÁFKI, NAKI, OGIL, VVE) a szénhidrogénekkel kapcsolatos környezetvédelem teljes vertikumában igen intenzív és nagyon eredményes kísérleti munka folyik.

Ebben a Monográfiában — a Kémiai Szakbizottság Környezetvédelmi Munkabizottsága, valamint Kőolaj- és Gázipari Munkabizottsága előkészítésében — a szénhidrogének termelésével, feldolgozásával és felhasználásával kapcsolatos, valamint a szénhidrogének hasznosítására támaszkodó környezetvédelem problémáit és lehetőségeit, valamint a különböző kutatóhelyeken az egyes tárgykörökben megvalósításig vitt vagy megvalósításra vihető kutatási eredményeket mutatjuk be.

Veszprém—Nagykanizsa, 1979. augusztus 31.

Kerényi Ervin
a Környezetvédelmi Munkabizottság
elnöke

Horváth Róbert
a Kőolaj- és Gázipari Munkabizottság
elnöke

2, A SZÉNHIDROGÉNTERMELÉS KÖRNYEZETVÉDELME

2.1. Környezetvédelem a kőolajfeltárás és kőolajtermelés területén

A világ energiaszükségletét ma még elsősorban hagyományos energiahordozókkal: a kőolajjal, a földgázzal és a szénrel elégítik ki. A hetvenes évek során különös jelentőségre tett szert a kőolaj és a földgáz: politikai szerephez jutott. Az 1973 óta folyamatosan növekvő beszerzési ár ugyanakkor lehetővé tette az eddig gazdasági megfontolások miatt nem alkalmazott kőolajki-termelési módszerek széleskörű elterjedését és további fejlesztését.

Hazánk energiaszükségletét kb. 65 %-ban a szénhidrogénalapú tüzelőanyagok biztosítják, ami kőolaj- és földgázbányászatunk jelentős fejlesztését igényli. A fejlesztés során olyan új módszerek nagyüzemi bevezetésére kerül sor, amelyek – hatékonyságuk mellett – a természet háztartásába történő aktív beavatkozást jelentenek, ez viszont szükségessé teszi, hogy időben foglalkozzunk környezetünk megóvásával, védekezzünk az emberi környezet elszennyeződése ellen. A szénhidrogénipar ilyen irányú tevékenysége ma még kevésbé ismeretes, ezért szükségesnek tartjuk, hogy rövid összefoglalást adjunk azokról a szennyező forrásokról, illetve hatásokról, amelyekkel a kőolaj feltárása és termelése során számolnunk kell, megemlítve azokat az eredményeket, amelyeket a VEAB régiójába tartozó területeken az illetékes vállalatok elértek. Ismertetjük azokat a tervezett intézkedéseket is, amelyek elősegítik a kitűzött környezetvédelmi célok megvalósítását.

Magyarország kőolajtermelése jelenleg évente 2,2 Mt. Ennek jelentős részét a Nagyalföldi Kőolaj és Földgáztermelő Vállalathoz tartozó alföldi területeken nyerik ki a tárolókból, míg a Dunántúl csak mintegy 350 et kőolaj termelését tudja évente biztosítani. A dunántúli és újabbban a Duna–Tisza közí szénhidrogéntárolók leművelése 1978 január 1. óta a Kőolaj- és Földgázbányászati Vállalat hatáskörébe tartozik. A dunántúli szénhidrogén-előfordulások többsége Zala megyében található: a legismertebbek a nagylengyeli, budafai, lovászi és ortaházi mezők és több kisebb jelentőségű kőolaj és földgázmező, ezért ezt a területet közismert nevén Zalai olajmezőnek nevezik. A továbbiakban ezt fogjuk a kifejezés alatt érteni.

A legfontosabb dunántúli szénhidrogén-előfordulásokat a 2.1–1. ábrán mutatjuk be.

A dunántúli kőolajjal kapcsolatos ipari mértékű tevékenység 1938-ban indult meg. A termeléssel párhuzamosan folytatott több évtizedes, változó intenzitású, de mindig céltudatos kutató munka eredményeként a sok megkutatott földtani alakulat közül 31 kőolaj- és földgázelőfordulás volt az eddigi dunántúli szénhidrogéntermelés alapja. Közülük 1978-ban a következő 12 állt művelés alatt: Budafa, Lovászi, Nagylengyel–Barabásszeg–Szilvagy, Ujfalu, Bajcsa, Belezna, Buzsák, Ortaháza, Görgeteg–Babócsa, Mezőcsokonya, Pusztapáti és Mihályi. Olajipari célból a Dunántúl területén 1977-ig mintegy 2350 kutató és feltárófúrás leemélyítésére került sor, ezek közül mintegy 1400 adott kőolajat és földgázt. A termelés megindulásától 1977. január 1-ig közel 33 Mt kőolajat és 11 mrd m³ földgázt adták a dunántúli mezők a népgazdaságnak.

2.1.1. A SZENNYEZŐFORRÁSOK ÉS A SZENNYEZETTSÉG MÉRTEKÉNEK MEGHATÁROZÁSA A SZÉNHDROGÉN-BÁNYÁSZATBAN

A környezetvédelem első lépése a környezetkárosító hatások (levegő-, víz-, talajszennyezés, stb.) feltárása, a környezetszennyező források felkutatása és a szennyezettség mértékének megállapítása. Ebben a fejezetben az egyes üzemek szerint ismertetjük a technológiai folyamatokból



2.1-1. ábra A jellemző dunántúli szénhidrogén-előfordulások
● Kőolaj; ○ Földgáz

és más okokból származó szennyezőforrásokat (1-7).

A kőolaj- és földgázbányászat potenciálisan a környezetkárosító hatások igen széles skálájával rendelkezik. Az egyes tényezők érvényesülésének mértéke objektív és sajnos szubjektív tényezők függvénye. A gáz- vagy olajkitörés veszélye igen csekély ugyan, de mindig fennállhat. A kitermelés és szállítás során fellépő szennyezések azonban nagy mértékben függenek az emberek tevékenységétől, a munkavégzés pontosságától, a technológiai fegyelem és munkafegyelem betartásától, illetve az adott technológiai folyamat megfelelő kialakításától. Ezek az okok egyúttal a megelőzés módjait is tartalmazzák.

A Kőolaj- és Földgázbányászati Vállalat területén mindig nagy gondot fordítottak arra, hogy az olaj az élővizeket ne szennyezze. A légtérbe jutó gázokkal kapcsolatban viszont csak az utóbbi 5-8 évben került előtérbe az a gyakorlat, hogy a gáztér szennyezését is intenzíven figyeljék. Ezt a szén-dioxidos másodlagos művelés bevezetése tette szükségessé. A frekvenciált területeken 1974 óta folynak rendszeres mérések. A gázzennyezés mértékének megállapítására a Nagynyomású Kísérleti Intézet végzett részletes vizsgálatot.

A továbbiakban a célkitűzéseknek megfelelően üzemenként részletesen ismertetjük a szennyezőforrásokat.

2.1.1.1. Gellénházai üzem

Az üzem feladata a nagylengyeli mező kőolajtárolóiban lévő készletek kitermelése, előkészítése és szállítása, valamint az ezzel kapcsolatos üzemfenntartási és kiszolgáló tevékenység. Az olajtermelés technológiai folyamata a következő: kutak → termelő vezetékek → gyűjtő-vezeték → gyűjtő vagy átemelő állomások → központi főgyűjtő (olaj és vízkezelő rendszer, vízviszanyomó rendszer) → olajszállító vezeték a Zalai Kőolajipari Vállalat, Zalaegerszeg felé.

Az üzem jelenleg üzemelő és környezetszennyezést okozó létesítményei a következők:

a. Kutak

Az üzem *termelőkútjai* kizárólag mélyszivattyús termelőberendezésekkel működnek. Mint-hogy a mezőből gyakorlatilag gáztalan folyadékot termelnek, a kutak üzemeltetése során elő-forduló környezetszennyezés minimális. Kivételes esetekben tömszelencehiba vagy alkatrész-törés miatt kerülhet olaj a kút környezetébe, ezt azonban általában a kutakban felfogják és on-nan tartálykocsival szállítják el. A karbantartási, javítási tevékenység során előforduló szeny-yződésekkal a későbbiekben még foglalkozunk.

b. Termelő- és gyűjtővezetékek

A mező kútjainak termelvényét a *termelővezetékek* szállítják a nagyobb körzeteket átfogó gyűjtővezetésekre. A vezetékhálózat zárt rendszerű, környezetszennyezés csak vezetékszaka-dások esetén léphet fel. Az üzemzavarok elhárításáról és a rekultivációs tevékenységről a későb-biekben teszünk említést.

c. Gyűjtő- vagy átemelőállomások

Feladatuk a nagyobb körzetek vagy egyes mezőrészek termelvényének fogadása, kitárolás vagy továbbszállítás céljából történő kezelése, egyes esetekben pedig a környező kutak hozamá-nak egyedi mérése. Az üzemhez tartozóan a következő *gyűjtőállomások* (tankállomások) üzemelnek: NLT-1 tankállomás, NLT-2 főgyűjtőállomás, NLT-8 tankállomás és NLT-9 tank-állomás (szilvágyi átemelőállomás, pusztapaíti gyűjtőállomás).

— NLT-1 tankállomás

Eredeti funkcióját már nem tölti be, a területén néhány kiszolgáló részleg műhelyépülete van. Az eredetileg erre a tankállomásra termelő kutakat közvetlenül a főgyűjtőre csatlakozó gyűjtővezetésekre termeltetik. Ide szállítják és itt gyűjtik a még hasznosítható hulladékolajakat egy 60 m³-es betonmedencében, ahonnan azt a főgyűjtőre nyomják. A telephelyen érdemleges szennyezőforrás nincsen, legfeljebb a csapadékvíz vihet a közeli vízlevezető árokba minimális mennyiségű lecsöpögő olajat.

— NLT-2 főgyűjtőállomás

Ide termelnek a csatlakozó főbb gyűjtővezetéseken keresztül a mezőben lemélyített termelő-kutak.

A főgyűjtőn lévő 2000 m³-es és 800 m³-es tartályokban történik a termelvény kezelése és szállításra való előkészítése. Ennek folyamata: előzetes vízleválasztás → az olaj-víz emulzió megbontása → olajleválasztás → végleges víztelenítés. Az egyes folyadékáramok egymástól elkülönítve zárt rendszerben keringenek. A főgyűjtőre befutó vezetékek fogadójától elcsöpögésből, szivárgásból eredő szennyezés nem jut a környezetbe. A biztonsági, tűzvédelmi célból készített tartályudvarok zártak, a csapadékvíz és az esetleges üzemzavarból eredő elfolyá-sok a tartályudvarok aknáiba folynak, majd zárt rendszeren át a víznyomó szivattyútelepre jut-nak. A légszennyezés területén a tartályok légzési veszteségei jelentéktelenek, állandó diffúz szennyezőforrást alkotnak. A légszennyezés (szénhidrogének és kén-hidrogén) kismértékű.

A mezőrész termelvényéből leválasztott rétegeredetű olajos vizet a repedezett mészkőtároló-ba mélyített meddő, már nem termelő kutakon keresztül nyomják vissza a rétegekbe. A réteg-vízbesajtoló rendszert (puffertartályok, szivattyúk, vezetékek) szintén a főgyűjtőn építették ki. A szivattyútér és a hozzá tartozó technológiai berendezések területén elfolyó vizet, valamint a hűtővizet csatornarendszeren át zárt betonmedencében gyűjtik, majd szivattyú segítségével nyomják vissza a tartályba. Esetleges üzemzavar esetén egy 800 m³-es víztároló földmedence

tudja fogadni a rétegvizet. A medence a mezőben vagy a főgyűjtőn bekövetkezett üzemzavar esetén vésztározóként a beszállított olaj ideiglenes tárolására is szolgálhat. A mintegy 0,1 ha-os fénylő, olajos vízfelület a madarak számára megtévesztő. A beszálló vízi madarak, vagy a vízre csapó fecské és egyéb madarak tollát az olaj összeragasztja, elrepülni nem tudnak és a tóban pusztulnak el. A madarak védelme érdekében a tározót csővázas tetőszerkezetre feszített műanyag-fóliával, ill. hálóval fedik be.

– NLT–9 tankállomás

A barabásszegi mezőben lemélyített kutak termelvénye közvetlenül, a szilvágyi és pusztapaíti mezőrészek folyadéka pedig az átemelő- illetve gyűjtőállomásokról kiinduló főgyűjtővezetéken érkezik be. A tankállomáson tartálypark, olajszállító szivattyútelep, a vízágyas termeltetéshez szükséges vízszállító szivattyútelep és kazánteleg szolgál a környező mezőrészek termelvényének fogadására, előkészítésére és az NLT–2 főgyűjtőre való szállítására. A tartályudvarok zártak, olajos víz üzemszerűen nem kerül a környezetbe. A csővezetékek megbontásakor és tisztításakor kikerülő folyadékot hulladékgyűjtő aknába gyűjtik és tárolják, majd onnan minőségétől függően a régi és nem üzemelő, volt NLT–7 tankállomás kb. 300 m³-es megmaradt tartály-tűzgátjába szállítják megsemmisítés, illetve az NLT–1 tankállomásra ideiglenes gyűjtés céljából. A csapadékvíz természetes úton folyik el, szennyeződést nem okoz. Kismértékű légszennyezés tapasztalható a tartályok szellőző nyílásainak környékén.

– NLT–8 tankállomás (műveléskísérleti célokat szolgáló rendszer)

Korábban ezen a tankállomáson volt telepítve az olajkihozatal növelésére szolgáló ammóniás kiszorítási kísérlet zárt technológiája, amely már 2 éve nem üzemel. A tankállomást 1978. év végével felszámolták.

d. Kiszolgáló ipartelep

Az *ipartelephez* tartoznak az irodaépületek, a különböző műhelyek, a garázsok, a traktor- és kocsimosók. A keletkező ipari és kommunális szennyvizek gyűjtésére három elválasztó rendszerű csatornarendszer szolgál. A fontosabb szennyvízkibocsátási helyeken a szennyvíz a homiókfogó elemein át kerül a gyűjtőcsatornába. 1977-ben kiépült az ipartelepi és NLT–1 tankállomási szennyvizek közös gyűjtését, előtisztítását és mélyszinti rétegbe való juttatását biztosító végleges rendszer.

A telepen újjáépített, eddig jelentős vízszennyező forrásként számontartott traktor- és gépkocsimosókról az elfolyó szennyvíz olajfogón és üleptető rendszeren át jut a gyűjtővezetékbe, majd onnan besajtolásra. Az ipartelep jelenlegi kialakításában már csak csekély mértékű vízszennyezést okoz, mivel a telepen keletkező kommunális eredetű szennyvizek gyűjtésére zárt csatornarendszer épült, a szennyvizeket pedig a mélyszinti rétegbe helyezik el.

e. Üzemi lakótelep

Az üzemi dolgozók lakásaiból és a vállalat szociális létesítményeiből álló lakótelep kommunális szennyvizeinek tisztítását egy kétszintes ülepítőből és csepegtetőtestes derítőből álló szennyvíztisztító berendezés végzi. A tisztítómű jelenleg főleg csúcsidőben túlterhelt, tisztítási hatásfoka nem megfelelő, ilyenkor higiéniai szempontból nem kellően tisztított szennyvizet bocsát ki. A lakótelepi kommunális-szociális szennyvizek gyűjtésére és megfelelő hatásfokú kezelésére korszerű csatornahálózat és egy teljes oxidációs rendszerű (iszapszikkasztással kiegészített) szennyvízkezelő telep épül a VI. ötéves tervben, amelyre Gellénháza község lakói, ill. fogyasztói is rácsatlakozhatnak.

2.1.1.2. Bázakerettyei üzem

A budafai mező kőolajtárolóinak művelését részben hagyományos (mélyszivattyús, vízbesajtolásos termeltetés), részben szén-dioxidos eljárással végzik. A kutak termelvénye előbb a mezőben lévő tankállomásokra, majd a főgyűjtőre érkezik. Ott történik a termelt folyadék-mennyiség mérése és kezelése. Az időszakos vagy állandó környezetszennyezést okozó létesítmények és telephelyek a következők:

a. Termelő kutak

Normális üzemmenet mellett a *kutak* környezetszennyezést nem okoznak. A csapadékvíz és az esetlegesen elcsöppögő olaj a beton kútmedencében gyűlik össze. Az aknákat rendszeresen kiszivattyúzzák, a benne lévő folyadékot a főgyűjtőre szállítják. A szén-dioxidos reagáló kutak termelvénye CO_2 - és H_2S -gázt is tartalmaz. A kútfeji szerelvények és csőcsatlakozások tömítetlensége, hibája esetén időszakos H_2S -légszennyezés léphet fel.

b. Hagományos üzemű tankállomások

A mezőben jelenleg 5 db *hagyományos üzemű tankállomás* működik. A kutak termelővezetékei befutósoron át csatlakoznak a tankállomásra. A tankállomásokon történik a gáz-folyadék fázisú termelvényből a gáz leválasztása. A kétfázisú szeparátorok által leválasztott gázt szeparátornyomáson fuvatják le, a fáklyák emiatt pontszerű szennyezőforrást képeznek. Állandó légszennyező források a tartályok légzőcsonkjai (szénhidrogénszennyezés). Időszakos légszennyező források a biztonsági lefuvatató fáklyák, a csőkötések tömítetlenségeiből eredő szivárgások. A folyadék (olaj-víz emulzió) mérésére és gyűjtésére a tankállomások tartályparkja szolgál, ahonnan az szállítószivattyú segítségével jut a főgyűjtőállomásra. A tankállomási technológiák gőzellátását biztosító gázüzelésű kazánok nem jelentenek lényeges légszennyező forrást. A befutósorok, szállítószivattyúk betonteknőiben összegyűlt elcsepegő vizet és olajat gyűjtőtartályba nyomatják be. A tankállomások hőellátását biztosító kazánok tisztításából származó iszapot helyi iszapfogó aknába vezetik és szikkasztják.

A BT-4 jelű tankállomás és gázelosztó csomópont a hagyományos üzemű tankállomáshoz tartozóan üzemel, a helyi és községi fogyasztók számára szolgáltatott fűtőgáz fogadására és elosztására. A két rendszer csővezetékéből, elzárószerelvényekből, mérőberendezésekből és biztonsági lefuvatató rendszerekből álló zárt egység. Állandó szennyezőforrás nincs. Időszakos szennyezőforrást jelent a biztonsági lefuvatató fáklya, valamint a tömítetlenségek. A BT-4-es tankállomáson lévő, a főgyűjtő gázellátását is biztosító kazánteleg kazánjait általában naponta egyszer iszapolják. Ekkor mintegy 200 l iszapos víz folyik az olajfogó aknán át a közeli felszíni befogódóba.

c. Szén-dioxidos tankállomások

A *szén-dioxidos művelés gyűjtőállomásai* azonos felépítésűek a hagyományosokéval. Működésük a termelvény fogadását, mérését és elszállítását tekintve megegyezik az előbbiekkal, kivéve a gázoldali részt. A folyadékkal kitermelt és kétfázisú szeparátorokkal leválasztott kísérőgázok a H_2S - és CO_2 -tartalom miatt nem kerülnek hasznosításra, ezért ezeket a központi gáztelepre sem szállítják be, hanem mennyiségük mérése után 30 m magas, nem égő fáklyán keresztül a szabadba fuvatják. A fáklyákon a lefuvatás mértékének szabályozására alkalmas diffúzor van, amely elősegíti a környező légterben a levegővel való megfelelő elkeveredést és hígulást.

A tankállomási technológia a folyadékoldalon teljesen zárt, csak a mérő- és gyűjtőtartályok légzőnyílásain át jutnak a folyadékokban oldott és abból kiváló H_2S -gáz és szénhidrogén-gázok a levegőbe. A tartályok így együttesen állandó diffúz szennyezőforrásnak tekinthetők. A tankállomásoktól távolabb eső, magaslati helyen telepítették a fáklyákat, amelyek állandó pontszerű légszennyező források. A környezetbe kerülő gáz összetétele és mennyisége az éppen termelő kutak számától és a termelvény minőségétől függően változik.

Időszakos légszennyező forrásnak tekinthető az összes csöktetés, elzárószelvény, amelyeknek tömítetlensége folytán a berendezések közelében gyakran érezhető enyhe kénhidrogén-szag. A csöögörények eltávolításakor a gyűjtő vályuba elfolyó olajat zárt rendszeren át tartályokba nyomják. Az olajban oldott és felszabaduló gázok kismértékű légszennyezést okozhatnak.

d. A széndioxid-gázt termelő kutak, a szén-dioxid-, illetve a vízbesajtoló létesítmények

A CO_2 -termelő *kutakhoz* sorolhatók a B-III, a B-500 és a B-502 jelű kutak, amelyekből a szén-dioxidot igen nagy nyomáson nyerik ki.

A B-III és B-500-as kutaknál folyadékleválasztót, gázelőkészítőt (hűtők, szeparátorok) telepítettek, amelyek a CO_2 -gázt szállításra, vagy művelés céljára a besajtoláshoz készítik elő. A B-502-es kút termelvényét a B-III kútnál felépített rendszerre szállítják, ahol a folyadékleválasztás és gázkezelés megtörténik. A kutak gáza az elosztóközpontokhoz kiépített gerincvezetékbe, illetve a Bázakerettye-Lovászi között megépített CO_2 -távvezetékbe jut. A gázramból leválasztott folyadékot – mennyiségének mérése után – a B-III-as kútnál $70\ m^3$ -es földbe súllyesztett medencén át engedik el. Üzemzavarok vagy a kutak karbantartása, javítása esetére az érintett csőszakaszok és készülékek kiiktatása, és a gázok lefuvatása céljából a kútkörzetben 30 m magas, nem égő fáklyát telepítettek. A fáklyák időszakos pontszerű légszennyező források. A technológiai berendezések környezetében gyakran érezhető enyhe kénhidrogén-szag.

A mezőben működő *szén-dioxid- és vízbesajtoló központokban* történik a gerincvezetéseken érkező nagy nyomású CO_2 -gáz és víz (lágyított víz vagy rétegvíz) mennyiségének mérése és besajtoló kutakba való szétosztása. A víz és gáz részére azonos elosztórendszer épült, csöktetéssel biztosított átváltási lehetőséggel. Üzemzavar, javítások esetén az egyes rendszerek lefuvatására a B-4-es elosztóközpontban 30 m, a többi helyen 10 m magas nem égő fáklyák szolgálnak. A szabadba kerülő gáz mennyisége és kén-hidrogén-tartalma a lefuvatási szakaszok hosszától függ. A tömítetlenségből adódó szivárgások és a biztonsági lefuvató fáklyák pontszerű időszakos szennyezőforrást jelentenek. A szennyezés módjára és mértékére a tankállomásoknál leírtak érvényesek.

e. Főgyűjtőállomás

Ide futnak be a budafai mező tankállomásairól továbbá az ortaházi tankállomásról induló gyűjtővezetékek. Itt fogadják külön tartályban a lovászi mezőről érkező olajat. A *főgyűjtő* tartályparkja a rétegvíz leválasztását, a gáz előzetes leválasztását és az emulzió megbontását is végzi. A leválasztott rétegeredetű vizet szivattyúval nyomják el a vízbesajtoló szivattyútelepre, ahonnan technológiai felhasználásra kerül, az ipari vizet helyettesítve a művelés során a rétegbe nyomják vissza. Ha a folyadék elengedése szükségessé válik, a háromlépcsős API-rendszerű, hosszanti átfolyású olajfogón át bocsájtják ki a befogadóba. Állandó vízszennyezés nincsen. A tartályudvarok zártak, a csapadékvizet nem tudják elvezetni, így az esetenként felgyülemlik. Időszakos diffúz légszennyező forrás a tartályok légzőnyílásának a felülete.

f. Kiszolgáló ipartelep

Az *ipartelep*hez tartozóan üzemelt 1979. I. negyedévéig a mezőben termelt olajkiszérő gázoknak és a gáztermelő kutak termelvényének előkészítésére és nyomásfokozására szolgáló kompresszortelep.

Az *ipartelep*hez jelenleg a következő létesítmények tartoznak: kazántelep és vízlágyító, műhelyek, gépjárműmosók, tartály- és készülékmosó, ruhamosó, valamint az irodaépületek.

A kazántelegen üzemelő gázfűtésű kazánok káros légszennyezést nem okoznak, mivel a fűtőgáz kéntartalma igen csekély. A kazánokat naponta tisztítják, ekkor átlagosan 200 l iszapot engednek el egy szikkasztó gödörbe.

A vízlágyító a kazántápvíz és a vízbesajtoláshoz szükséges víz egy részét biztosítja. Kapacitása 2000 m³/nap. A meszes lágyítás során keletkezett mészszipaport ülepítő medencében kezelik és gyűjtik. Innen a mintegy 40 % szilárd anyagot tartalmazó vizet az iszapátrolóba vezetik. A tároló vizét felszíni befogadóba engedik. Az elfolyó víz oldottanyagtartalma és pH-ja általában megfelel az előírásoknak.

A laboratórium vizét is az épület melletti szikkasztóba vezetik, amelynek elfolyása nincs. A telepen a csapadékvízet csőcsatornában gyűjtik össze és a telep melletti patakba vezetik. A zárt betonaknában összegyűlt olajos vizet a BT-4-es tankállomáson lévő gyűjtőtartályba nyomják. Üzemzavar, javítás esetén a telepen lévő nem égő fáklyán fuvatják le a felesleges gázokat. A telep időszakos szennyezőforrásai a technológiai rendszerek csőkötéseinél, szerelvényeinél fellépő szivárgások (szénhidrogénszennyezés). Az iszapátrolóból elengedett víz szennyezőanyag-tartalmánál fogva károsítja környezetét.

A gépműhelyi kazán leiszapolásakor – télen naponta – 200 l szennyezett víz folyik el, ami időszakos szennyezőforrásnak tekinthető.

A készüléket a helyi tisztítás esetén betontálcára állítva mossák benzinben, az összegyűlt folyadékot a BT-4-es tankállomás egyik tartályába nyomatják át. A mosást enyhe légszennyezés (benzingőzők) kíséri.

A gépjárművek mosása a szállítási kocsimosón történik. Az innen elfolyó víz anyaggal, homokkal, esetleg kevés olajjal szennyezve nyitott csatornán át ülepítő aknába jut, ahonnan pedig a Kerettye-patakba jut. A traktormosóról időszakos szennyezőforrásként az előbbihez hasonló szennyvíz közvetlenül a patakba folyik.

Az 1979–80 években megépülő elválasztó rendszerű csatornahálózat a megfelelően kialakított homokfogó aknákkal és olajfogókkal együtt biztosítja az ipartelepen keletkező ipari – és szociális eredetű szennyvizek gyűjtését és megfelelő hatásfokú előtisztítását.

g. Lakótelep

A *lakótelepi* és üzemi kommunális szennyvizek kezelésére ülepítőből és Segner-kerekes biológiai tisztítóból álló szennyvízkezelő szolgálat, amely megfelelő hatásfokkal üzemel.

h. A bázakerettyei üzem hatáskörébe tartozó egyéb technológiai egységek

– Pusztadericsi földalatti gázvisszatároló telep

A csomópont gázellátási (kitárolási) és földalatti gázátrolási feladatot lát el. Az Ortaháza-mező szabadgázát, valamint az Alföldről érkező gázt fogadják itt. A földalatti gázátrolóba 2 db 20 · 10³ Nm³/h kapacitású nyomásfokozó kompresszoregység tárolja be a gázt. A betárolás után a földgázt az újrafelhasználáshoz 1 db 40 · 10³ Nm³/h és egy db 10 · 10³ Nm³/h kapacitású hidegszeparációs (expanziós, mélyhűtéses rendszer) gázelőkészítő egységen átvezetve teszik alkalmassá vezetéki szállítás és fogyasztás céljára.

A telep gőzszükségletét biztosító kazánok tápvizét ioncserés lágyítással végzik. A kazántisztítás során keletkező iszapot, valamint az ioncserélő regenerálásából származó szennyvizet derítő, illetve szikkasztó aknába vezetik.

A telep hulladékgázainak lefuvatása és az üzemzavarok esetén szükségessé váló biztonsági lefuvatás egy 30 m fáklyával rendelkező lefuvató rendszeren át történik. Az égő fáklya állandó pontszerű szennyezőforrást képez, a környező légtérrel — a lefuvatott, illetve elégetett gáz minimális kén-hidrogén-tartalma miatt — jelentéktelen mennyiségű kén-dioxidot szennyezi.

– Babócsai gázélelőkészítő telep

A Babócsa térségében feltárt földgázt a távvezetéki szállításra teszik alkalmassá a víz és a szénhidrogén-kondenzátum leválasztásával. Az üzem hidegszeeparációs elven működik.

Az égő fáklyán elégetett gáz égésterméké időszakos pontszerű légszennyező forrás. A fűtőgáz-szagosító körül enyhe merkaptánszag érezhető. A tartályok nyílásain töltéskor szénhidrogéngázok és -gőzök juthatnak a levegőbe. A biztonsági szelep lefuvatásakor a gázt nem égő fáklyán engedik el.

A szennyvizet valamint a rétegvizet olajfogóval ellátott szikkasztógödörbe vezetik. A szennyvízből a szikkasztás során szénhidrogén kerülhet a talajba.

– Mezőcsokonya—Csombárdi gázélelőkészítő telep

Feladata a telep térségében feltárt földgáz előkészítése és Kaposvárra való szállításának biztosítása. Ezt a célt szolgálja egy $10 \cdot 10^3 \text{ Nm}^3/\text{h}$ kapacitású korszerű, import beszerzésből megvalósított expanziós gázélelőkészítő berendezés. A gáztechnológiából normál körülmények között kevés szennyezőanyag jut a környezetbe. Az égő fáklya időszakos légszennyező forrás, tekintettel arra, hogy csak a biztonsági lefuvatást szolgálja. A glikolregenerálás alkalmával keletkező csekély szennyezőanyagot tartalmazó szennyvíz biztonságos elhelyezéséről megfelelően gondoskodtak. A telepen keletkező szennyvizet, a csapadékvizet, valamint a kommunális szennyvizeket zárt szikkasztó- ill. derítő aknában helyezik el, ártalmatlanítják és megsemmisítik. Az elszikkadó vízzel szénhidrogén kerülhet a talajba.

– Beleznai tankállomás

A tankállomáson a mezőreszen leemélyített olajtermelő kutak termelvényének fogadására, szétválasztására, valamint a szabadgáztermelő kutak gázának fogadására szolgáló egységek találhatók.

Az olajkutak folyadékaumaiból kétfázisú szeparátorok választják le a kis mennyiségű kísérőgázt, amely a tankállomás egyéb hulladékgázaival együtt égő fáklyán át kerül megsemmisítésre. A fáklyán való lefuvatás nem okoz jelentős légszennyezést, mivel a lefuvatott gázok nem tartalmaznak kénvegyületeket. Az elégetett gáz mennyisége $500\text{--}800 \cdot 10^3 \text{ Nm}^3/\text{év}$ között változik.

A gázkutak szabadgázát egyfokozatú szeparálás és mennyiségmérés után további előkészítés céljából a Bajcsa—Belezna gázvezetéken át a bajcsai gázgyűjtő állomásra szállítják. A gázáramból leválasztott párlatot, valamint az olajkutak termelvényét helyszíni tárolás után tartálykocsival szállítják be a bázakerettyei főgyűjtőállomásra. A tartályudvarok homokkal vannak leszórva az esetleges elcsepegő olaj felszívására. A hulladékolajat összegyűjtik és elszállítják. Az olajból leválasztott vizet szikkasztóba engedik.

– Bajcsai gázgyűjtő állomás

A telep feladata a mező földgázkészletének kitermelése, valamint a beérkező gáz kezelése és alkalmassá tétele a távvezetéki szállításra.

A teljesen zárt technológia eredményeképpen állandó légszennyező forrás nincs. Időszakos

szennyezés lép fel a csökötések és szerelvények tömítetlensége esetén, aminek következtében szénhidrogéngázok és gőzök kerülnek a levegőbe. A fűtőgázszagosító körül mercaptánszag érezhető. Üzemzavarok, javítások esetén az érintett csőszakaszt 15 m magas, nem égő fáklyán keresztül fuvatják le. A biztonsági szelepek is a szabadba fujnak le. A kutaktól bejövő vezetékek cseppfogó tartálya a szabadba szellőzik, ahonnan szénhidrogéngőzök jutnak a levegőbe. A gázfűtész kazán jelentéktelen szennyezőforrás.

A telep területéről elfolyó csapadékvizet fedett aknában gyűjtik össze, ahonnan azt szikkasztóba engedik. A kommunális szennyvizet külön szikkasztóba vezetik, az iszapot a közeli szántóföldre hordják.

–Buzsáki tankállomás

A telep a környéken termelő olajkutak folyadékát gyűjti össze. Az olajos, vizes termelvényt két 60 m³-es tartályban tárolják, ahonnan azt időnként tartálykocsival elszállítják a bázakerettyei főgyűjtőállomásra. A tartályokban gyűjtött, napi mintegy 45 m³ olajos vizet először kétrészes nyílt olajfogóba, majd egy háromrészes bukógátas olajfogó- és szikkasztóaknába vezetik, ahol a felúszott olajat lefölszik, a rétegvizet pedig elszikkasztják.

A technológia zárt, a tartályok légzőnyílásainak kivételével üzemszerűen nem kerül szennyezőanyag, olaj vagy olajos víz a környezetbe. A tartályok közül tartályudvar nincs, a füves, kavicsos területről a csapadékvíz és az esetleges elcsepegő olaj a vízelvezető árokba folyik. Minimális légszennyező forrás a nyílt olajfogók felülete, amelyből kis mennyiségben kén-hidrogén és szén-hidrogén juthat a levegőbe.

2.1.1.3. Lovászi üzem

Az üzem feladata a mezőben lévő kőolaj- és földgázkészletek kitermelése, összegyűjtése, kezelése és szállítása, valamint az ezzel kapcsolatos üzemfenntartási és kiszolgálási tevékenység végzése.

a. Tankállomás

A lovászi mezőben már csak egy *tankállomás*, az LT–1 jelű tankállomás körzetében üzemelnek hagyományosan, elsősorban mélyszivattyús termelési móddal az olajtermelő kutak. A kutak termelvényét a tankállomásról a főgyűjtőállomásra juttatják. A gyűjtőtartályok légzőcsonkjain szénhidrogéngőzök jutnak a szabadba (időszakos, pontszerű légszennyezés). Időszakos légszennyező források a csökötések, a szerelvények és a tömszelencék, amelyeknél kifúvások és szivárgások fordulnak elő. A biztonsági szelepek a szabadba fújnak le. Karbantartáskor, javításkor a vezetéket nem égő fáklyán keresztül fuvatják le, ekkor szintén szénhidrogéngőzök jutnak a levegőbe. Gőrenyezéskor az olajos vizet nem engedik a szabadba, hanem visszanyomják a tartályba. Az LT–1-es tankállomáson a csapadékvizet természetes úton a közeli árokba engedik.

b. Lovászi főgyűjtőállomás

A tankállomásokról a főgyűjtőállomásra futnak be a mezőréssz termelvényét szállító vezetékek. A mintegy 80–85 % vizet tartalmazó olajos emulziót 3 db 800 m³-es szeparáló tartályba gyűjtik.

A tartályokban történik a víz-olaj emulzió elegyből az egyes komponensek szétválasztása, megfelelő hőmérséklettartás és vegyszeradagolás mellett. Első lépésben a meglehetősen nagy

mennyiségű rétegvizet választják le a termelvényből és vezetik először a gyűjtőtartályokba, majd szivattyúval a vízbesajtoló központokba, ahol az technológiai célokra kerül felhasználásra. A hagyományos művelés vízbesajtolási igényének és a CO_2 -os művelés vízbesajtolási igényének jelentős részét biztosítják a rétegvízből, csökkentve ezáltal az ipari frissvízfelhasználást. A főgyűjtő tartályparkjában történik a vízleválasztáson és olajtároláson kívül az emulzióbontás és a kőolaj távvezetéki szállításra való előkészítése is. Mindezek ellátásához 10–12 órás tartózkodási ciklus szükséges. Az előkészített olajat dugattyús szivattyúkkal szállítják el a bázakerttői főgyűjtőre.

Azokat a hulladékszennyvizeket, amelyeket a technológiáról nem zárt rendszerben tudnak elvezetni, háromlépcsős olajfogón való kezelés után bocsájtják ki a befogadóba. Az olajfogó felszínéről szénhidrogéngőzök jutnak a levegőbe.

A főgyűjtő területén gázfűtéssel üzemelő kazántelep, a folyadékforgalmat biztosító szivattyútelep, kiszolgáló üzemi épületek, raktárak találhatók még. A kazántelep légszennyezése igen csekély mértékű. A főgyűjtőhöz tartozóan üzemel egy 50 m^3 -es térfogatú iszapartároló és szikkasztó medence, amely a mezőben keletkezett olajjal szennyezett iszapok és talajok gyűjtésére szolgál. A felgyülemlett hulladékot időnként tűzoltógyakorlat keretén belül égetéssel semmisítik meg. Normál üzemmenet mellett a főgyűjtőn állandó jelentős légszennyezés nincsen.

c. A szén-dioxidos művelési technológia termelő kutjai, a tankállomások és a besajtoló központok.

A CO_2 -os művelés során érintett *termelőkutak* két körzetben, a lovászi mező keleti és nyugati területén helyezkednek el, és az ezeken a területeken telepített LT-3 és LT-5 jelű, nagyobb *gyűjtőállomásokra* termelnek. A tankállomások zárt rendszerben üzemelnek. A tartályok szellőző nyílásai közös légző-lefuvató vezetékekre csatlakoznak. A $0,40\text{--}0,70 \text{ m}^3/\text{m}^3$ közötti szén-dioxid- és $0,0004\text{--}0,0012 \text{ m}^3/\text{m}^3$ között változó kén-hidrogén-tartalmú kísérőgázokat szeparátorokkal választják le a termelvényből. A kísérőgázok üzemszerűen lefuvatásra kerülnek a 30 m magas, nem égő fáklyán át. A tankállomási technológiák üzemzavara esetén szükségessé váló biztonsági lefuvatás céljára külön lefuvató rendszerek és fáklyák létesültek. Ezek a fáklyák koncentrált pontszerű légszennyező forrást jelentenek. A környezetbe kerülő gázok mennyisége és összetétele az éppen termelő kutak számától és jellegétől függ.

A szén-dioxidos gyűjtőállomások közelében települtek a művelés gáz- és vízigényét besajtolással biztosító elosztó vagy *besajtoló központok*, amelyek zárt rendszerben üzemelnek. A besajtoló központokban üzemszerűen nem történik lefuvatás, csak biztonsági céllal, a lefuvató nem égő fáklya, időszakos pontszerű szennyezőforrás.

A tankállomásokon a hőellátás és a vízellátás biztosítására, valamint egyéb üzemviteli célok ellátására különféle egységek települtek. Ezek környezetszennyező hatása csekély. Időszakos légszennyező források az összes csőkötés, a szerelvények, és a tömszelencék, amelyeknek tömítettségéből adódóan gázszivárgások léphetnek fel, ekkor enyhe kén-hidrogén-szag érezhető a berendezések közelében.

A gyűjtőállomások csurgalékolajait és egyéb elfolyó szennyvizeit összegyűjtik, és további kezelés végett tárolótartályba nyomatják be.

d. Lovászi kiszolgáló ipartelep

Az *ipartelepen* található az üzemfenntartási célokra és a termelő tevékenység kiszolgálására létesült egységek, műhelyek. A kazántelep és vízlágyító egysége nem képeznek jelentős légszennyező forrást, a kazántisztítás és a vízlágyítás során keletkező iszapot összegyűjtik és elszállítják, majd felhasználásra vagy szikkasztásra kerülnek.

A telep iparivíz-szükségletét a muraszemenyei vízműtől kapott és a vízlágyítóműben kezelt vízből biztosítják. A meszes vízlágyítási technológiának magas mészszeptartalmú szennyvize van. A szennyvíziszapot nyitott tárolóba vezetik, majd ülepítik, szikkasztják. A mészszeptapot mezőgazdasági felhasználásra elszállítják.

A telepen a gépkocsik, traktorok és egyéb munkagépek mosásakor keletkező magas szilárd-ságtartalmú, olajos szennyvizek, valamint az egyéb ipari tevékenységből (műhelyek, laboratóriumok, stb.) származó szennyvizek és a szociális létesítmények szennyvizei jelenleg tisztíthatatlanul folynak el a Lovászi árkon át a Kerka patakba. Ez a környezetszennyezés szempontjából kedvezőtlen helyzet 1979. év végével mérséklődik, ekkor ugyanis üzembehelyezik a gépkocsimosó szennyvizét zárt rendszerben keringető, tisztító berendezést. Végül 1981-ben várhatóan elkészül az ipartelepi, valamint a lakótelepi szóróvízszennyvizek és szociális szennyvizek gyűjtésére, kezelésére szolgáló csatornarendszer, valamint egy teljes oxidációs rendszerű, iszapszikkasztással kombinált, biológiai szennyvíztisztítómű.

e. Lakótelep

Az üzemi *lakótelepen* a környezetvédelem szempontjából jelenleg a szennyvizek elhelyezése, gyűjtése a legnagyobb gond, mivel a szennyvíz tisztíthatatlanul távozik a felszíni befogadóba, 1981-től azonban az ipartelepi szennyvizekkel együtt gyűjtik, kezelik ezeket a szennyvizeket is.

f. Ortaházai gyűjtőállomás

Az ortaházai *olaj- és gázgyűjtő állomás* a Lovászi üzem részét képezi. Feladata az itt leemlélyített olaj- és gáztermelő kutak termelvényének fogadása, kezelése és szállításra való előkészítése.

Az olajtechnológián a beérkező kutáramból a kísérő gázt kétfázisú szeparátorokkal választják le. A gázt mérőrendszeren át az égő üzemi fáklyára vezetik. A gáz kén-hidrogén-tartalma 0,006–0,0015 m³/m³ értékek között változik. Az elégséskor kén-dioxid keletkezik. A fáklya állandó, pontszerű légszennyező forrást jelent. A folyadékot tartályokba fogadják, emulzióbontó vegyszerekkel kezelik, majd mennyiségének mérése után távvezetéken a bázakerettyei fűgyűjtőre szállítják. Az olajrendszer zárt, folyadékleengedés a tartályokból nem történik. Üzemzavar esetén a folyadékot egy perlitess és egy Schell-API típusú lemezes olajfogón át engedik el a telep melletti árokba. A tartályok nyitott légzőnyílásai kismértékű, állandó diffúz szennyezőforrássá tekinthetők.

A gáztechnológián a beérkező gázáramok fogadására, a termelt gáz mérésére, szállítási előkészítésére néhány szeparátor és metanoladagoló rendszer létesült. Üzemzavar esetén az olajtechnológia égő fáklyáján át fuvatják le az egyes szakaszokat vagy az egész rendszert. Az előszeparált földgáz a pusztadericsi földalatti gázvisszatároló egységeihez kerül elszállításra vezetékén át. Szennyezőforrás az előbbieken említett égő lefuvatófáklya, továbbá a különféle szivárgások és tömítetlenségek.

2.1.2. A FELTÁRÁS SZENNYEZŐFORRÁSAI

A feltárás tevékenységi körébe tartozik a kutató és feltáró fúrások leemlélyítése, a kutak termelésre alkalmassá tétele és a kutjavítások.

A fúrás folyamatának vázlata:

terepelőkészítés → a torony és a technológiai egységek felszerelése → fúrás → elvonulás → kútbefejezés → tereprendezés. A kutatás és a feltárás során különféle környezetkárosítások léphetnek fel.

A *terep előkészítése* során a geofizikai mérésekkel meghatározott fúrási pont megközelítése és a munkák elvégzése érdekében mindenek előtt utat kell építeni. Ha ez a pont erdőben van, a fákat ki kell vágni, illetve az állományt meg kell bontani. Ilyenkor a buldózerek készítik el az útalapot, amelyre vasbeton lapokat raknak. A fúrótorony alapjának elkészítéséhez dombos területen hatalmas földmunkát kell végezni, ami a domborzatban igen drasztikus beavatkozást jelent.

A *tereprendezés* és a torony alapjának elkészítése után szerelik fel a tornyot, és más technológiai egységeket, valamint a szociális létesítményeket. A súlyos szállító járművek erősen tömörítik a talajt.

A fúráshoz használt fúróiszapot fémtartályokban tárolják a fúrási körzetben. Az elhasznált, szilárdított iszapot, ami jelentős mennyiségű közettörmelék is tartalmaz, földgáttal körülvett tartalékiszapgödörökben tárolják és szikkasztják, amelyek egymást követve bukógátrendszerrel vannak ellátva. A bennük lévő iszap folyadékfázisa elpárolog, a szilárd anyagtartalmát pedig betöményedés után elszállítják. Kedvezőtlen esetben (pl. esőzések) az iszapgödörökből olajtartalmú iszapos szennyvíz juthat a környezetbe, illetve a talajba való beszivárgás útján a talajvízbe. A fúrás folyamán a mélyben is károsodások léphetnek fel. A harántolt rétegek eltérő nyomásvi-szonyai, gáztartalma, üreghálózata következtében nem megfelelő bélésű cementezés vagy más kedvezőtlen hatás esetén gázátfejtődés léphet fel, illetve rétegvíz kerülhet a felszínközeli talajvízbe.

A fúrás befejezése után a tornyot lebontják, a technológiai egységeket leszerelik és elszállítják. A kút termelésre való előkészítését a kútbefejező egység végzi a kútjavításhoz hasonló szerelvényekkel. A kút *befejezése*, az ún. „karácsonyfa” felszerelése után a terepről valamennyi egység elvonul, maga után hagyva a többé-kevésbé elegyengetett, sebzett tájat.

A már termelő kutak időszakos *javítására* főleg a Dél-zalai részen van szükség, ahol a termelt olaj a tároló közetből homokot sodor magával, nagyobb kopásnak téve ki az egyes alkatrészeket, dugattyúkat. A kútjavítás célja lehet a régóta működésben lévő kutak fődarabjainak cseréje is, hogy megakadályozzák az anyagkifáradásból adódó meghibásodásokat, töréseket. A javítások kapcsán a nehéz szállító járművek a talaj tömörítésével és a növényzet letaposásával okoznak kárt. A próbaüzemeléskor a tartályok mellett gondatlanságból gyakran jelentős mennyiségű olaj juthat felszínre, szennyezve a környezet talaját. Végül ez az olaj a csapadékvízzel a talajvízbe, illetve a felszíni vízfolyásokba is bejuthat.

2.1.3. A SZÉNHYDROGÉNÁNYAGYOK KÖRNYEZETSZENNYEZŐ HATÁSAINAK CSÖKKENTÉSÉRE HOZOTT INTÉZKEDÉSEK

2.1.3.1. A levegő tisztaságának védelme, a levegőszennyezés elhárítása

A légtér szennyezése szempontjából a KfV üzeménél a 2.1.1. alattiak nyomán a következő *légszennyező források* vehetők figyelembe:

- A magas (3 tf %-nál nagyobb) kéntartalmú fűtőolajjal működő kazánok kéményei (SO_2 és szilárd szennyezők)
- Az olajkísérő gáz égő fáklyán elimináló tankállomási fáklyák (SO_2 -szennyezés)
- A CO_2 -os másodlagos művelés során a kőolajjal kitermelt és a gyűjtőállomásokon leválasztott magas CO_2 és H_2S tartalmú vegyes kísérőgázok lefúvatására szolgáló, nem égő üzemi és biztonsági fáklyák (H_2S -szennyezés)

- d. A CO_2 - és vízbesajtoló központok biztonsági lefuvató fáklyái (H_2S -szennyezés)
- e. A főgyújtókon telepített kezelő- és tárolótartályok légzési vesztesége (H_2S -szennyezés)
- f. A földgáztermelési-, előkészítési és -szállítási technológiáknál a tömítetlenségből adódó esetleges szivárgások (szénhidrogén-szennyezés)

Megjegyezzük, hogy az e. és f. pontok alatt említett légszennyező hatás az eddigi adatok alapján jelentéktelen mértékű.

A légszennyező források felszámolására illetve a légszennyezés mértékének csökkentésére hozott *intézkedések* a következők:

a. A nagy kéntartalmú fűtőolajjal üzemelő kazánokat 1976. év végétől a jelenlegi helyükről fokozatosan leszerelték és áttelepítették. Ismételt üzembehelyezésük előtt a kazánokat földgázüzemre állították át és gazdaságos égési hatásfokú, automata TÜKI-égővel szerelték fel.

b. A szén-dioxidos technológia üzemi és biztonsági lefuvató fáklyáit a megengedett immissziós határértékeknek megfelelően alakították ki (a légszennyező anyagok jó elkeveredését, felhígulását biztosító, megfelelő magasságú lefuvató fáklyák építése, az üzemmenet által megengedett mértékű és az uralkodó meteorológiai viszonyok figyelembevétele mellett végzett, szabályozott ütemű lefuvatás biztosítása, stb.).

c. A kitermelt CO_2 -os kísérőgázoknak a művelés során besajtolásra való ismételt felhasználása, tehát „forgatása” vagy más irányú (pl. energetikai célú) hasznosítása – dúsítás vagy egyéb kezelés után – lehetővé teszi a légszennyezés mértékének csökkentését az érintett területeken.

d. A légszennyező források környezetében rendszeresen végzik a kibocsátott légszennyező anyagok koncentrációjának (emisszió) mérését. A KfV-nél vett levegőmintákat a laboratóriumban gázkromatográffal elemzik.

e. A KfV-nél légszennyezési (immisszió) értékeket szénhidrogénekre, továbbá CO_2 -, CO -, H_2S - és NH_3 -gázra Dräger-szondákkal vizsgálják. Ezekkel rendszeresen mérik és ellenőrzik a MAK értéket) a munkahelyi légtérben tartósan jelentkező és megengedett szennyezettségi koncentrációkat). A mérések tájékoztató jellegű adatokat adnak a szennyezettségre vonatkozóan.

f. Az olaj- és gáztechnológiák környezetében jelentkező levegőszennyezettség pontos meghatározása céljából 1974-ben a KfV a NAKI-t bízta meg a légszennyező anyagok immissziós értékeinek meghatározásával. A méréseket folyamatosan jelenleg is végzik, – kezdetben az összes főbb légszennyező forrás körzetében, 1975-től elsősorban a CO_2 -os művelési technológiák körzetében – a H_2S -szennyezettség meghatározására. Önálló, a légkör szennyezettségének figyelésére szolgáló vizsgálati módszer kidolgozásával vagy mérőregisztráló műszer kifejlesztésével a KfV nem foglalkozik.

g. Az előírt légszennyezési normák betartásának üzemeltetés közbeni állandó megfigyelésével, valamint az időjárási tényezők folyamatos észlelésével összehangoltan történő szennyezőanyag-kibocsátás szabályozásával igyekeznek a légszennyeződést az előírt határértékek alatt tartani.

2.1.3.2. A vizek tisztaságának védelme, a vízszennyeződés elhárítása

A számításba vehető *szennyezőforrások* a KfV-nél a 2.1.1. fejezet alapján a következők:

a. Ipartelepi gépkocsimosók, műhelyek olajos szennyvizei (olaj és nagy iszaptartalmú szennyvizek)

b. Szociális rendszerek szennyvizei (detergenseteket, zsírokat és lebegőanyagot tartalmazó szennyvizek)

c. A kőolajkiemeléssel, szállítással, előkészítéssel kapcsolatos tevékenység során keletkező szennyvizek (rétegvizek).

A szennyeződések és a szennyezőhatás kiküszöbölésére ill. megakadályozására hozott *intézkedések* az alábbiak:

a. Az a. és b. pontok alatt említett szennyezőforrások vízszennyezései az egyes üzemrészek tevékenységéből természetszerűen adódnak. A gellénházi, bázakerettyei és lovászi üzemek ipari, és szociális szennyvizeinek tisztítását, kezelését megfelelő tisztító, szűrő, ülepítő berendezések (olajiszapfogók stb.) beépítésével és a csatornahálózatok korszerűsítésével kívánják megoldani.

A bázakerettyei és gellénházi üzemekben már korszerűsítették az egyes elfolyásoknál az egyedi olajfogó és szűrőberendezéseket. Gellénházán átépítették a meglévő traktormosót, és új gépkocsimosó is létesült. Az üzem területén keletkező ipari és kommunális szennyvizet ülepítés után egy átemelő egységgel a mélyszinti rétegbe sajtolják be. Bázakerettyén az üzemi szennyvizek és gépkocsimosók szennyvizeinek elvezetésére, gyűjtésére és előtisztítására vonatkozóan kiviteli tervekkel rendelkeznek. A megvalósítás 1980-ra várható.

A szociális szennyvizek tisztítására toronycsepegtetőtestes, utófertőtlenítővel összekapcsolt biológiai szennyvízderítőművek szolgálnak.

A lovászi üzem lakó- és ipartelepén keletkező ipari és szociális szennyvizek megfelelő kezelésének érdekében egyedi olaj- és iszapfogókat létesítenek, valamint átépítik a meglévő csatornahálózatot. Az üzemből távozó ipari eredetű szennyvizek, valamint az ipartelepi és lakótelepi kommunális szennyvizek gyűjtését és kezelését Lovászi község szennyvizével együtt valósítják meg. A modern, teljes oxidációs biológiai szennyvíztisztítórendszert utófertőtlenítővel, iszapsűrítő- és szikkasztó egységekkel építik meg.

Az ipartelepi gépkocsimosó (Lovászi) szennyvizének tisztítására recirkulációs rendszerű, kevés szennyvizet kibocsájtó modern tisztítási technológia épül. Üzembehelyezése 1979. év végén várható.

b. A vízelőkészítés (lágyítás) során Lovászipan és Budafán keletkező magas mészsizaptartalmú szennyvizek nem kerülnek közvetlenül a befogadó felszíni vízfolyásokba, itt ugyanis megépültek a megfelelő iszapvisszatartást, szűrést biztosító ülepítők, tározók, amelyeknek működése megfelelő. Az üzemek kezelésében lévő szennyvíztisztító berendezésekből távozó előkezelt vagy teljes mértékben tisztított szennyvizek részben a mélyszinti, nem termelő rétegekbe kerülnek visszasajtolásra (Gellénházi üzem), részben a felszíni vízfolyásokba nyernek kibocsájtást a mezőkben lévő vízlevezető árkokon keresztül.

A felszíni és felszín alatti élővizek (állóvizek, természetes vízfolyások), közcélú vizilétesítmények védelme érdekében a szennyvízkibocsátásoknál rendszeresen ellenőrzik a szennyvizek minőségi jellemzőit, az erre kidolgozott programok által előírt gyakorisággal. (Az elfolyó szennyvizek összes sótartalmát, olaj- és lebegőanyag-tartalmát, pH-ját, NH_3 -értékét, aktív klór tartalmát, oxigénfogyasztását ellenőrzik.) Ezzel lehetővé válik, hogy az esetleges megelőző intézkedéseket kellő időben megtehesék.

Az üzemzavarok és a váratlan meghibásodások következményeként a szabadba kikerülő szénhidrogén-szennyeződések élő vízfolyásokba jutásának megakadályozására vagy a közvetlenül veszélyeztetett élővizek minőségének helyreállítására védelmi tervet dolgoztak ki. (Vízminőségvédelmi-Kárelhárítási Terv). A szennyeződés elhárítása és vízvédelmi valamint helyreállítási munkák végzése ezen terv alapján történik.

c. Az ipari jellegű szennyvizek jelentős részét képező, a szénhidrogénmezők leművelése során a felszínre kerülő termelvényből leválasztott nagy sótartalmú, rétegeredetű szennyvizek az élő vízfolyásokat nem szennyezik. Ezeket ugyanis 1976-tól a művelés során ismételtelen felhasznál-

ják és termelőrétegekbe sajtolják vissza, vagy — ahol erre az újrahasznosításra nincs igény — a már nem termelő céllal üzemelő kutakon át a mélyszerinti rétegekbe sajtolják vissza. (Gellénháza üzem)

Az egyes mezőrészekből kitermelt magas hőmérsékletű rétegvizek energetikai célú hasznosítása is számításba jöhet, a hulladék-hőenergiát ugyanis növényhajtató házak és baromfinevelőtelepek fűtésére lehet felhasználni. A vállalat kezelésében lévő szénhidrogén mezők közül a nagylengyeli mezőben végeztek felmérést és adatgyűjtést a rendelkezésre álló hőenergia nagyságára és a hasznosítás módjára vonatkozóan.

2.1.3.3. Iszap és egyéb olajos szennyezőanyagok okozta szennyeződés elleni védelem

A fúrási és bányászati tevékenység során keletkező *olajos iszapok* és egyéb *olajos szennyezőanyagok* (szénhidrogénnel szennyezett föld, homok, stb.) gyűjtése és üzemenkénti (mezőnkénti) tárolása megoldott, illetve folyamatosan megvalósítás alatt áll. Egyes helyeken a községszeméltároló közelében létesítettek gyűjtőtárolóhelyet, ahol az összegyűlt szennyezőanyagokat égetéssel semmisítik meg, máshol ezeket új kisajátítású területen, a megközelítés szempontjából is optimális helyre telepítik.

A fúráskor keletkező hulladékot, amely főleg fúróiszapból és furadékból áll, a fúrási műveletek ideje alatt a munkakörzetben kialakított *iszapgödörökben* tárolják. Ezeket a földgáttal körülvett iszapgödöröket több lépcsőben alakítják ki, egymással bukógátrendszeren át vannak összeköttetésben. Az olajos szuszpenzió vízfázisa idővel elszikkad vagy elpárolog, a visszamaradt és fokozatosan betöményedő iszapot és szilárd anyagot (gödörüledék) lehetőség szerint elszállítják vagy a gödör tartalmát földdel rétegesen feltöltve rekultiválják a területet. Ez a munka igen hosszadalmas, mivel a bentonit tartalmú kolloid kiszáradása igen lassú, és a mai technológiai módszerekkel nem is gyorsítható.

Folyamatosan végzik a *rekultivációhoz* kapcsolódva ezen iszapok mezőgazdasági célú hasznosítására vonatkozó vizsgálatokat illetve munkákat. Elsősorban az olajjal szennyezett ipari hulladékok alkotóinak és talajtani kihatásainak vizsgálatát tűzték ki célul. Ehhez kapcsolódva tájékoznak az olajjal szennyezett talajok termőképességének helyreállítására, regenerálására irányuló kísérletek eredményeiről. Az Alföldön részben laboratóriumi körülmények között, részben a szabadban végzett vizsgálatok azt mutatták, hogy a szénhidrogénbontó mikroszervezetekkel beoltott szennyezett talajokon az olajszennyeződések mikrobiológiai lebontása kedvezően alakult, az ilyen talajkultúrákra telepített ipari növények megfelelően fejlődtek. Az olajos iszapok ipari hasznosításának lehetőségére is itt utalunk: az Alföldön a brikettgyártáshoz való felhasználásukra végeztek kísérleteket. Ennek megvalósulásával jelentős mennyiségű értékes bitument lehetne megtakarítani a közvetlen hasznosítás szempontjából értéktelen és tárolási-megsemmisítési problémákat okozó hulladék alkalmazásával.

2.1.3.4. A talaj védelme, talajszennyeződés-elhárítás

A talajvédelem érdekében elsősorban arra törekszenek, hogy a szénhidrogénbányászati tevékenység során kultúrterületet, mezőgazdasági, vagy egyéb célra hasznosítható földterületet kevéssé vegyenek igénybe, illetve a lehető legkisebb mértékű talajkárosodást okozzák. A lemélyítésre tervezett fúráspontok kitűzésekor, a berendezések (fúró-kútcarbantartó berendezések és termelőegységek) telepítésekor kis területek igénybevétele törekszenek. Rendszeresen felülvizsgálják az olajmezőkön végzendő munkálatok (rétegyomásmérések, olaj-vízhatár mérések,

folyadéknívó meghatározás, közlőműcserék, valamint a fúrási pontokon és kutakon végzett különféle munkálatok) területigényét, továbbá az okozott károkat, és ezek csökkentésére törekcsenek. Az olajbányászati munkálatok végzése céljából felvonuló berendezések, gépjárművek által okozott bányakárok megelőzésére és helyreállítására hatékony intézkedéseket dolgoztak ki. Megfelelő összegeket biztosítanak a tájrendezési és rekultivációs feladatok megvalósításához. Itt jegyezzük meg azonban azt, hogy a szénhidrogén bányászat speciálisan „mezőben telepített” létesítményekkel és termelőegységekkel rendelkező iparág, ahol a területfelhasználás általában nagymértékű, és óriási anyagi ráfordításokat igényel a felhagyott mezősrészek kútjainak és egyéb feleslegessé váló létesítményeinek, a meddő kutaknak és fúrási pontoknak, valamint azok környezetének felszámolása és rekultivációja. (Ötéves időszakra vetítve ez az összeg többszáz millió forintot jelent).

2.1.3.5. Váratlan meghibásodások és üzemzavarok által okozott környezetkárosodások kiküszöbölése, illetve felszámolása

Katasztrófális kútkitörések, felszínalatti gázátfejtődések felszíni és felszín alatti termelő-, gyűjtő és szállító rendszerek váratlan meghibásodásai, üzemzavarai igen jelentős környezeti károsodást okozhatnak. Ezek megelőzését célozzák a zárt rendszerű, gyűjtés, tárolás és szállítás kialakítására, a fúrási és cementezési technológiák javítására, a gáztömöröző csatlakozások kialakítására irányuló tevékenységek. Megelőzési és elhárítási feladatokat egyaránt ellátnak a vállalat üremeiben alakult üzemzavar-elhárítási komplex készenléti csoportok és a „Kútkitörés-elhárítási mentőszervezet” dunántúli mentőcsapatai. Ezen csoportok feladatkörébe tartozik az üzemzavarok következtében szükségessé vált víz- és talajvédelmi kárelhárítás és a rekultivációs tevékenység is.

2.1.4. KORSZERŰ MŰVELÉSI MÓDSZEREK (SZÉN-DIOXIDOS MÁSODLAGOS MŰVELÉS) KÖRNYEZETRE GYAKOROLT HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA

A szén-dioxidos másodlagos művelés során a legjelentősebb környezetkárosító tényező a *légszennyezés*, amely kisebb-nagyobb mértékben állandóan fennáll. A légszennyezést elsősorban a műveléshez felhasznált, mélyszerű kutakból termelt CO_2 gáz magas $0,0032 \text{ m}^3/\text{m}^3$ körüli H_2S -tartalma, valamint a művelés során a termelvényből leválasztott kísérőgáz viszonylag magas $0,0004\text{--}0,0019 \text{ m}^3/\text{m}^3$ közötti H_2S -tartalma okozza.

A szennyezőforrások a műveléshez telepített technológiai létesítmények különböző helyein jelentkeznek.

2.1.4.1. Állandó szennyezőforrások

A CO_2 -os reagáló rendszerek (kutak, kútvezetékek, gyűjtőállomások) üzemi *lefúvató fáklyái* állandó koncentrált pontszerű légszennyező forrást képeznek. A folyadékkal kitermelt és szeparátorral leválasztott kísérőgázok nagy CO_2 - és nem csekély H_2S tartalmuk miatt nem kerülnek hasznosításra, hanem mennyiségük mérése után 30 m magas lefúvató fáklyákon keresztül égetés nélkül kerülnek a környező légtérbe lefúvatásra. A lefúvatás mértékét az adott technológiai paraméterektől függően a kialakult meteorológiai helyzetnek megfelelően szabályozni

lehet. A szabályozott ütemű lefúvatással elősegíthető a szennyezőkomponensek megfelelő elkeveredése és hígulása a környező légtérben.

A környező légtér szennyezettsége a kibocsátott (emittált) gázok mennyiségének és szennyezőanyag-tartalmának függvényében a meteorológiai és domborzati viszonyok kölcsönhatásának megfelelően alakul. Az emittált gázok összetétele és szennyezőanyag-tartalma az éppen termelő kutak számától és a termelvény gáz-olaj viszonyától függ.

A termelvények kezelésére, mérésére és gyűjtésére létesített *tartályok légzőnyílásain* át a folyadékba szeparálás után még bent maradt oldott gázok utólagos kiválása miatt szintén állandóan távoznak a levegőbe légszennyező anyagok (H_2S , szénhidrogének stb.) Ezek állandó diffúz szennyezőforrást képeznek, de az általuk okozott légszennyezés jelentéktelen mértékű.

2.1.4.2. Időszakos szennyezőforrások

A CO_2 -os gáztermelő kutak és gázélelőkészítési technológiák, a CO_2 - és vízbesajtolóközpontok, a CO_2 -besajtoló kutak *biztonsági lefúvató fáklyái* időszakos pontszerű szennyezőforrást jelentenek. Üzemzavarok, javítások, karbantartások esetén ezeken a nem égő, 30 m magas biztonsági fáklyákon kerülnek lefúvatásra a CO_2 -os gázok. A légtérbe kijuttatott gázok mennyisége a lefúvatási szakaszok hosszától és a berendezések kapacitásától függ, összetétele pedig közel azonos a kitermelt CO_2 -os gázéval.

A kútfejszerelvényeknél, csőcsatlakozásoknál időnként és esetenként jelentkező *tömitetlenség* (diffúz szennyezőforrások) következtében is kerülhet H_2S , CO_2 és szénhidrogéngáz a környezetbe. Ennek mennyisége és környezetszennyező hatása jelentéktelen, inkább csak a kellemetlen szaghatás miatt kell megemlíteni. (Az egyénenként érzékelhető szagküszöb ugyanis H_2S -re 0,037–0,15 mg/m³, mely kb. 4,6–18-szor nagyobb, mint a védett területi kategóriára megengedett immissziós koncentráció). Ezt a légszennyező hatást rendszeres karbantartással és ellenőrzéssel meg lehet szüntetni.

Üzemzavarok, váratlan *meghibásodások* esetén időszakos szennyezőforrások keletkeznek. Ezek környezetkárosító hatása a meghibásodás mértékétől és az elhárítási munkálatoktól függően igen jelentős lehet.

2.1.4.3. A szén-dioxidos kísérőgázok által okozott légszennyezés ellenőrzése

A KfV-nél 1974. évtől folyamatosan vizsgálják és ellenőrzik (Dräger-szondás, valamint egyéb műszeres mérésekkel) a kénhidrogén- és a szénhidrogén- immissziót, azaz a kibocsátott gáz szennyezőanyag-tartalma által okozott környezeti légszennyezettség mértékét. Különböző meteorológiai viszonyok között maximális fáklyaterhelések, valamint a technológiák által megengedett szabályozott ütemű gázlefuatások esetében vizsgálták a gázkibocsátás és immisszió alakulását és kölcsönhatását. Az immissziómérések helyeit úgy határozták meg, hogy a mérési eredmények az ipartelepi és az ipartelephez közeli környezetszennyezettségi állapotára vonatkozóan reális képet adjanak.

A több éves mérési eredmények alapján megállapítható, hogy a CO_2 -os művelés során kibocsátott gázok által okozott légszennyezés, a munkahelyi légtérben tartósan jelentkező kénhidrogén- és szénhidrogén- koncentráció nem haladja meg a megengedett MAK-értékeket, illetve az 1/1979. (I. 9.) sz. MT. rendeletben a különböző védettségű területi kategóriákra előírt normákat. (Dräger-szondás mérésekkel az érintett területeken regisztrált H_2S -immisszió legnagyobb értéke $7 \cdot 10^{-6}$ m³/m³ alatt volt).

A Nagynyomású Kísérleti Intézet által a Budafai mezőben 1974. évtől végzett H_2S -immissziós mérések átlagértékei 1975. évtől csökkenő tendenciát mutatnak. Ezt a 2.1–1. táblázat mutatja.

A kén-hidrogén-koncentráció alakulása a budafai szén-dioxidos-gázos művelés környezetében

Évek	1974.	1975.	1976.	1977.	1978.
H ₂ S-koncentráció, max., mg/m ³	0,0188	0,12	0,056	0,041	0,042
H ₂ S-koncentráció, átlag, mg/m ³	0,0079	0,056	0,022	0,015	0,014

Különösen nagy figyelmet fordítanak a budafai mezőben lévő Budafapusztai arborétum védettségének biztosítására a levegőszennyeződés szempontjából. Ezen a területen gyakrabban, általában 5–6 napon át folyamatosan regisztráló mérőműszerekkel ellenőrzik a légtér H₂S-szennyezettségi állapotát. A mérési eredmények értékelése során azonnal intézkednek a környéken telepített létesítmények üzemeltetésének változtatásáról, vagy – esetenként – bizonyos egységek áttelepítéséről. Az intézkedéseket természetesen összehangolják a termelés üzemmenetével.

A lovászi mező keleti és nyugati területén létesített CO₂-os technológiai létesítmények H₂S immissziós értékeit 1976. évtől regisztrálják. A technológiai létesítmények és a környező lakott településének, közutak körzetében mért maximális H₂S-koncentrációk 0,16–0,019 mg/m³ között, az átlagos H₂S-koncentrációk pedig 0,067–0,0043 mg/m³ értékek között változnak.

A fáklyakörzetekben mért immissziós értékek feldolgozásakor, illetve értékelésekor az összehasonlítás módszerét alkalmazzák. Az eredményeket egyrészt az előző mérések adataival hasonlítják össze, másrészt az átlagértékeket a 2008/71. sz. (III. 1.) Kormányhatározatban az 1/1973. (I. 9.) sz. MT-rendeletben és a KfV-t érintő egyéb rendelkezésekben szereplő levegőminőségi normákkal (ÁBEÖ, SZOT, GMBSZ, stb.). valamint a MAK (a munkahely légtérében tartósan jelentkező és megengedett szennyezési koncentráció)-értékekre vonatkozó előírásokkal vetik össze.

Az 1/1973. (I. 9.) MT. sz. rendeletben előírt megengedett levegőminőségi normaértékek H₂S-re vonatkozóan a következők:

- Védett területi kategóriájú helyen telepített létesítmények esetén: 0,008 mg/m³ (ez a napi átlag és a megengedett maximális érték is egyben).
- Egyéb területi kategóriába sorolt helyeken: 0,15 mg/m³ a napi átlagos és 0,3 mg/m³ a megengedett maximális érték.

A kialakuló szennyezettségi állapot jelentős mértékben függ a technológiai létesítményeket körülvevő terület domborzati viszonyaitól, valamint az ott érvényesülő meteorológiai, légköri viszonyoktól (szélsebesség, szélirány, hőmérséklet, páratartalom, légmozgások, stb.).

Tartós légszennyező hatás esetén vagy gyakori szennyezésnek kitett területeken egyes érzékeny növényfajtáknál (akácfa) károsodás figyelhető meg. Néhány helyen a lefuvató fáklya közelében csúcscsáradt egyedeket lehet megfigyelni, a száradás mértéke a fáklyától távolodva, valamint a telepszint emelkedésével csökken. Más növények vagy fák esetében nem volt ilyen hatás észlelhető.

2.1.4.4. A légszennyezés és egyéb környezetkárosító hatások csökkentése

A kedvezőtlen hatások csökkentésére különféle *aktív és passzív* védekezési módszerek jöhetnek számításba.

a. Aktív védekezés

Alapja az emisszió (szennyezőanyag-kibocsátás) megszüntetése a H_2S -tartalom leválasztása, a kéntartalom hasznosítása révén vagy a kísérőgáz CO_2 -os művelésben való technológiai célú, ismételt felhasználása révén.

A másodlagos termeltetéshez felhasznált nagy CO_2 -tartalmú gázok H_2S -tartalmának csökkentésével vagy leválasztásával korróziós és környezetvédelmi problémák miatt foglalkoznak. A budafai mezőben ilyen céllal adszorpciós kéntelenítési kísérleteket korábban kisüzemi körülmények között végeztek, de ezek nem jártak megfelelő eredménnyel. Iparági szinten kemoszorpciós eljárás alkalmazásával foglalkoznak.

A CO_2 -os olajkísérő gázok H_2S -mentesítése és a szénhidrogén komponensek leválasztása elsősorban azok energetikai célú hasznosításakor válik szükségessé. A nagy CO_2 -tartalmú kísérőgázok energetikai célú vagy műveléstechnológiai célra történő felhasználásának lehetősége jelenleg vizsgálat és tervezés tárgyát képezi, konkrét megvalósítása más termelő vállalatoknál lévő lehetőségek felülvizsgálatával iparági szinten összehangolt döntés alapján várható csak. Dunántúli viszonylatban ezek a gázok előreláthatóan a CO_2 -os művelésnél kerülnek hasznosításra a rétegenergia növelését célzó, nagy nyomáson történő besajtolás révén.

A CO_2 -os művelés során leválasztott kísérőgázok zárt rendszerű gyűjtésére és nyomásfokozással való műveléstechnológiai felhasználására, nemcsak a környezetvédelem miatt van szükség, hanem azt az ásványvagyonnal való takarékoskodás is megköveteli. Ezáltal csökkenének a mélyszíni rétegekből kitermelt CO_2 -gáz felhasználását. A műveléstechnológiai célú hasznosíthatóság függ a kísérőgáz CO_2 -tartalmától is. (Ebből a célból a kedvező CO_2 -tartalom min. 0,56–0,60 m^3/m^3 .) A kísérő gázok ily módon történő leválasztására programszerű tervek készültek. A kísérőgázok mezőrészek között zárt rendszerű gyűjtésének és a nyomásfokozó kompresszortelepek megvalósításának költségigénye rendkívül nagy, mintegy 20 Mft.

b. Passzív védekezés

Az emisszió hatása csökkenthető a H_2S -immisszió gyakori mérésén és a meteorológiai paraméterek folyamatos észlelésén keresztül, az előbbiekkal összehangoltan szabályozott lefuvatás biztosításával. (Az immissziós koncentráció értékét a fáklyák lefuvató keresztmetszetének csökkentése is kedvezően befolyásolta, ekkor ugyanis a „látszólagos kéménymagasság” növeléséhez hasonló hatás jelentkezett). Kerülik – lehetőség szerint – az inverziós viszonyok között, szélcsendes, párás és ködös időben történő nagymértékű gázlefuvatásokat.

Zárt lefuvató, illetve gyűjtő-lefuvató vezeték létesítésével, továbbá a táj- és a levegőtisztaságvédelem szempontjából megfelelő domborzati viszonyú területre telepített központi lefuvatással csökkenthető a szennyezettségi állapot, és jobban figyelemmel kísérhetők a kialakult szennyezettségi viszonyok. (A budafai mezőrészben ezt 1979-től valósították meg).

Előnyös hatású végül a védőfásítás is, elsősorban H_2S -tűrő növények telepítésére kell törekedni.

HIVATKOZOTT IRODALOM

- (1) Tarján G., Horváth L.: Tanulmány a gellénházai, bázakerettyei és lovászi üzemek olajipari rétegeredetű szennyvizeinek tisztíthatóságáról. Miskolc, 1970.
- (2) Horváth L.: Tanulmány a dunántúli olajmezők rétegvizeinek folyamatos szűréssel történő tisztításáról, Miskolc, 1970.
- (3) Sdráwich J., Bódás S.: Budafai rétegvízisztító berendezés programszintű tanulmányterve, Budapest, 1973.
- (4) —: 25 éves a Nagylengyeli olajmező, Vállalati kiadvány, Gellénháza, 1976.
- (5) —: Dunántúli Kőolaj és Földgáztermelő Vállalat Vállalati kiadvány, Gellénháza, 1977.
- (6) Lancsák L.: A zalai olajvidék környezetvédelmi problémái, Diplomaterv, Sopron, 1977.
- (7) Vállalati jelentések, levelek, utasítások.

3. A SZÉNHIDROGÉN–FELDOLGOZÁS KÖRNYEZETVÉDELME

3.1. Munkahelyi légszennyezettség-mérés, új módszerek és műszerek az ellenőrzésre

A nyersanyagok és erőforrások fokozódó kiaknázása nyomán, valamint az iparosítás és motorizálás rohamos növekedése kapcsán környezetünk természetes egyensúlya veszélybe került, a környezet – s ebben a talaj és a víz mellett a levegő is – észrevehetően szennyeződött.

A levegő tisztaságának védelmét, a levegő szennyezettségének korlátozását világszerte jogi és műszaki intézkedésekkel próbálják biztosítani. A levegő *minőségére* (immisszió), valamint a szennyezők *kibocsátására* (emisszió) vonatkozó előírásokat és határértékeket hazánkban is rendeletek szabályozzák (1), és ezek ellenőrzésére a megfelelő mérőhálózat hazánkban is kialakult (2). A jogi és műszaki intézkedések kulcsát minden esetben a légszennyezettség mérésére alkalmas vizsgálati módszerek és mérőműszerek képezik, amelyek – immisszió és emisszió esetében – viszonylag gyorsan kialakultak és megvalósultak s igen változatos elemzési alapa támaszkodnak (3).

3.1.1. A MUNKAHELYI LÉGSZENNYEZETTSÉG ÉS MÉRÉSE

A munkahelyi légszennyezettség-mérés az immissziós és emissziós szennyezettségellenőrzéshez képest elhanyagolt terület, az ipari munkahelyek légtérének vizsgálata – beleértve a szénhidrogének termelésével, feldolgozásával és felhasználásával kapcsolatos ipart is – eddig háttérbe szorult. A légszennyezők ipari munkahelyeken megengedett maximális koncentrációit – nálunk az ún. *MAK-értékeket* – világszerte munkaegészségügyi, illetve biztonságtechnikai előírások szabályozzák (4), az előírt határértékek a szokásos immissziós és emissziós értéktartományok közé, döntő többségükben a $10^0 \dots 10^3$ mg/m³ koncentrációszakaszba esnek. Az előírások és az ipari munkahelyeken dolgozókat érintő nem jelentéktelen terhelések ellenére a munkahelyi légszennyezettségmérés módszertani alapja és műszeres ellátottsága meglehetősen hiányos.

A légszennyezettség ipari munkahelyeken sajátos környezetvédelmi kategória, amely nemcsak a koncentrációhatárok tekintetében esik az immissziós és az emissziós légszennyezettség fogalomköré közé. Az épületben vagy szabadban végzett anyagfeldolgozás vagy -tárolás különböző mértékű légszennyezéssel jár, amely a munkahelyeken dolgozók egészsége és biztonsága szempontjából levegőminőségi kérdés (munkahelyi immisszió), a munkahely környezete szempontjából pedig meghatározatlan terjedelmű kibocsátás (diffúz emisszió). Méréstechnikai követelményeiben immissziós és emissziós méréstechnikai elemek is találhatók.

A munkahelyi légszennyezettség-mérés egyik jellegzetessége, hogy – az emisszióhoz hasonlóan – a légszennyező minősége az alkalmazott technológiából és a használt anyagokból következően általában ismert. További jellegzetessége, hogy – az emissziótól eltérően – viszonylag kis koncentrációhatárokig terjedő érzékenységet igényel. Mindezek alapján az ipari – egyebek között szénhidrogénipari – munkahelyek légszennyezettségének mérésére olyan módszerek és műszerek szükségesek, amelyek *nem* feltétlenül *specifikusak*, de legalább *mérsékelten érzékenyek*, emellett *egyszerű és gyors* ellenőrzésre alkalmasak (5, 6, 7).

Az ipari munkahelyek légtérének szennyeződésére vonatkozó előírások a fejlett ipari országokban általában többszáz komponensre kiterjednek, a szénhidrogénekkel kapcsolatos iparágakat ezek közül szennyezőforrásként mintegy 50...100 anyag érinti. A 3.1–1. és a 3.1–2.

*Az üzemek légterében megengedhető legnagyobb töménység
(MAK-érték) mg/m^3 -ben egyes szénhidrogénekre és szénhidrogénipari anyagokra*

Anyag	Hazai előírás (4)	Külföldi előírások (7, 8)
Ammónia	20	SU-20; D-35
Benzin	300	SU-100; D-500
Benzol	20	SU-5
Butadién	—	SU-100; D-2250
Ciklohexán	—	SU-80; D-1050
Dietilén-glikol	—	D-480
Difil (difenil és difenil-oxid)	10	SU-10; D-1,3
Etil-benzol	—	D-440
Etil-merkaptán	—	SU-1,0; D-1,3
Etilén-glikol	—	USA, DK, S, N-370; D-740
Fenol	5,0	SU-0,3; D-20
Heptán	—	D-2080
Kén-dioxid	10	SU-10; D-13
Kén-hidrogén	10	SU-10; D-14
Kénsav és kén-trioxid	1,0	SU-1,0; D-1,0
Krezol	5,0	D-22
Kumol (izopropil-benzol)	—	SU-50; D-250
Metil-etil-keton	200	SU-200; USA, D, DK, S-580
Metil-izobutil-keton	—	S-200; USA, D, DK, N-400
Naftalin	20	SU-20; D-53
Ólom-tetraetil	0,005	SU-0,005; D-0,13
Petróleum	—	SU-300
Szén-monoxid	30	SU-20; D-58
Sztirol	50	SU-5,0; D-432
Toluol	50	SU-50; USA, DK, N-375; D, S-750
Xilol	50	SU-50; USA, DK, N, S-435; D-850

SU — Szovjetunió, USA — Egyesült Államok, D — Német Szövetségi Köztársaság, GB — Anglia,
S — Svédország, DK — Dánia, N — Norvégia

*Az üzemek légtérében megengedhető legnagyobb töménység
(MAK-érték) mg/m³-ben egyes közvetlen szénhidrogénszármazékokra
és vegyipari anyagokra*

Anyag	Hazai előírás (4)	Külföldi előírások (7, 8)
Acetaldehid	-	SU-5,0; D-360
Aceton	200	SU-200; GB-960; USA, D, DK, N-2400
Anilin	5,0	SU-3,0; D-19
Butilalkohol	200	SU-10; USA, D, DK, S-300
Ciklohexanon	-	SU-10; USA, D, DK, N-200
Diklór-benzol	20	SU-20; D-305
Diklór-etán	20	SU-10; D-81
Dimetil-formamid	-	SU, GB-10; USA, D-60
Etil-acetát	200	SU-200; DK-700; USA, D, S, N-1400
Etilalkohol	1000	SU-1000; USA, D, DK, S, N-1900
Etil-klorid	-	SU-50; D-5300
Etilén-oxid	-	SU-1,0; D-90
Formaldehid	1,0	SU-0,5; D-1,3
Ftálsavanhidrid	-	SU-1,0; D-5,0
Furfurol	10	SU-10; D-20
Hangyasav	-	SU-1,0; D-10
Klór	1,0	SU-1,0; D-1,5
Klór-benzol	50	SU-50; D-234
Maleinsavanhidrid	-	SU-1,0; D-2,0
Metilalkohol	50	SU-50; D-266
Metil-klorid	20	SU-5,0; D-105
Nitrózus gázok	5,0	SU-5,0; D-9,5
Piridin	5,0	SU-5,0; D-16
Propilalkohol	200	SU-10; USA, N-500; D, DK-1000
Sósavgáz	10	SU-5,0; D-7,6
Szén-diszulfid	20	SU-1,0; D-63
Szén-tetraklorid	20	SU-20; D-64
Tetraklór-etilén	50	SU-10; D-688
Triklór-etilén	50	SU-10; D-270
Vinil-klorid	50	SU-30; D-260

SU — Szovjetunió, USA — Egyesült Államok, D — Német Szövetségi Köztársaság, GB — Anglia,

S — Svédország, DK — Dánia, N — Norvégia

táblázatban a termelés, a feldolgozás és a felhasználás területén, valamint a rokoniparágakban előforduló anyagok MAK-értékeit foglaltuk össze a hazai és egyes külföldi előírások alapján. A táblázat adatai világosan mutatják a magyar és a szovjet munkaegészségügyi, illetve biztonságtechnikai előírások szigorúságát, de utalnak az előírásokban rejlő, esetenként feltűnően nagy eltérésekre is (pl. acetaldehid, az etil-klorid vagy a propilalkohol esetében).

3.1.1.1. Mérési módszerek és mérőműszerek

A légszennyezettség mérése a szennyezőkomponensektől függetlenül, mintavétellel összekapcsolt, rendszerint szakaszos, *laboratóriumi módszerekre* vagy többnyire folyamatos, *kézi, illetve hordozható műszere* vagy folyamatos, *egy- és többcsatornás monitorokra* vagy teljes adatfeldolgozást végző *teljes elemzőrendszerekre* támaszkodik. A mérések alapjául szolgáló módszerek felölelik az analitika csaknem egész területét, de legelterjedtebbek az optikai és az elektrokémiai módszerek. Az egyes módszerek immissziós, emissziós mérésre való alkalmassága alapvetően érzékenységtől, szelektivitástól és különféle gyakorlati szempontoktól (megvalósíthatóság, kezelhetőség, gyorsaság, egyszerűség) függ (3, 9, 10, 11, 12).

A szénhidrogéniparban és rokoniparokban előforduló szerves és szervetlen légszennyezők vizsgálatára bevezetett, illetve használatos módszereket a 3.1–3, 3.1–4. táblázat foglalja össze. A táblázatokban néhány műszert is felsoroltunk, amelyek az elmúlt 10 évben a megadott vizsgálati módszerek alapján kereskedelmi forgalomba kerültek (15, 16). Bár a munkahelyi légszennyezettség mérésére az immissziós és emissziós módszerek jórészt alkalmazhatók, mégis ilyen célra csaknem kizárólag a kolorimetriás alapon megvalósított Dräger-csőves és egyéb hasonló elven alapuló elemzést használják (7, 16).

Az optikai jellegű légszennyezettség-vizsgálati módszerek közül az *infravörös-abszorpció* főleg csak emissziós koncentrációmérésekre szolgál. A módszer lényegében a szennyezőkomponensek közvetlen infravörös elnyelésén és az elnyelés vizuális vagy akusztikus, illetve analóg vagy digitális jellel alakításán alapszik (pl. 17, 18). Infravörös sugárzás elnyelésére támaszkodva – egyebek mellett – acetont, benzolt, toluolt, triklór-etilt, ammóniát, cián-hidrogént, kén-dioxidot, nitrogén-oxidot, szén-monoxidot, és szén-diszulfidot levegőben való mennyiségi meghatározása lehetséges. Az infravörös abszorpcióra kézi vagy hordozható műszerek és egy vagy többcsatornás monitorok is épülnek.

A *fotometriás és kolorimetriás* mérőmódszerek a szennyezőkomponens és valamely alkalmas reagens specifikus és érzékeny színreakcióján alapulnak, ezek a reakciók az abszorbancia meghatározásán vagy a színintenzitás összehasonlításán keresztül teszik a koncentrációmérést lehetővé (pl. 10, 13, 19). Néhány szennyezőanyag meghatározására szolgáló alapreakciót a 3.1–5. táblázat foglal össze. A fotometriás és kolorimetriás módszerek érzékenysége immissziós és emissziós vizsgálatokra egyaránt lehetőséget ad, az utóbbiak egyszerűen kivitelezett változatban, mérsékelt érzékenységgel kifejezetten munkahelyi légszennyezettség-ellenőrzésére is használhatók (Dräger-csővek). A fotometriás mérési elvet jórészt laboratóriumi vizsgálatokban és monitorokban, a kolorimetriás megoldást inkább kézi vagy hordozható mérőeszközökben és monitorokban alkalmazzák.

A *lángfotometriás* módszerek a gázkromatográfiában bevezetett szelektív detektorok mérési elvére épülnek és a vizsgálandó szennyező komponensek alapelemeinek hidrogénlángban kibocsátott – általában ultrabolya – fényintenzitását használják (pl. 20, 21). Közvetlen lángfotometriás detektorokat immissziós és emissziós mérésekhez, elsősorban nitrogén-oxidokra és kénvegyületekre, főleg monitorok céljára fejlesztettek ki.

*Vizsgálati módszerek és mérőeszközök
egyres szerves légszennyezők koncentrációjának mérésére*

Légszennyező komponens	Analitikai módszer (3, 9, 10, 11, 12)	Egyes, kereskedelmi forgalomban lévő mérőeszközök (13, 14, 15)
Aceton	IR-abszorpció Kolorimetria Gázkromatográfia	URAS–2T (Hartmann–Braun) Dräger 100/b (Drägerwerk)
Benzin (v. egyéb szénhidrogének) és földgáz (v. metán)	Kat. égetés Lángionizáció Gázkromatográfia	Evameter (Ges. f. Gerätebau) M216, 415 (Scott Env.); M370 (Carlo Erba) MSH 202 (Meloy), QVA 88, 98 (Century) U–180 (Siemens)
Benzol	IR–abszorpció Fotometria Kolorimetria Gázkromatográfia	URAS–2T (Hartmann–Braun) Dräger 0,05 (Drägerwerk)
Ciklohexanon	Gázkromatográfia	
Fenol	Fotometria Kolorimetria	Dräger 5/a (Drägerwerk)
Formaldehid	Fotometria Kolorimetria	Dräger 0,002 (Drägerwerk)
Metilalkohol	Fotometria Kolorimetria Gázkromatográfia	Dräger 100/a (Drägerwerk)
Sztirol	Kolorimetria Gázkromatográfia	Dräger 50/a (Drägerwerk)
Toluol	IR–abszorpció Kolorimetria Gázkromatográfia	URAS–2T (Hartmann–Braun) Dräger 5/a, 25/a, (Drägerwerk)
Triklór-etilén	IR–abszorpció Kolorimetria Gázkromatográfia	URAS–2T (Hartmann–Braun) Dräger 10/a (Drägerwerk)
Xilol	Kolorimetria Gázkromatográfia	Dräger 25/a (Drägerwerk)

Vizsgálati módszerek és mérőeszközök egyes szervesetlen légszennyezők koncentrációjának mérésére

1	2	3
Légszennyező komponens	Analitikai módszer (3, 9, 10, 11, 12)	Egyes kereskedelmi forgalomban lévő mérőeszközök (13, 14, 15)
Ammónia	IR-abszorpció Fotometria Kolorimetria Konduktometria Potenciometria	URAS-2T (Hartmann-Braun) FL 5501 (SU) Dräger 5/a, 25/a (Drägerwerk) Ultras 3, 4, 5, (Wösthoff); Ionoflux (Hartmann-Braun)
Cián-hidrogén	IR-abszorpció Fotometria Kolorimetria Konduktometria Potenciometria	URAS-2T (Hartmann-Braun) Dräger 2/a (Drägerwerk) Ionoflux (Hartmann-Braun)
Fluorhidrogén	Kolorimetria Potenciometria	Dräger 0,5/a (Drägerwerk); Contiflo (Labor MIM)
Kén-dioxid	IR-abszorpció Fotometria és lángfotometria Kolorimetria Coulometria Konduktometria Potenciometria Hővezetőképesség-mérés	URAS-2T, 7N (Hartmann-Braun); Infralyt-4 (VEB Junkalor) FSA 190, SA185, SH202 (Meloy); 270 HA (Tracor) Dräger 1/a, 20/a, (Drägerwerk); Contiflo (Labor MIM); Technicon (Soc. Technicon) PW 9700 (Philips); M906A (Beckman) Ultras 3, 4, 5 (Wösthoff); Picoflux 2T (Hartmann-Braun) OH-604 (Radelkis) Caldos 4T (Hartmann-Braun)
Kén-hidrogén	Fotometria és lángfotometria Coulometria Voltammetria Konduktometria Potenciometria	FL 5501 (SU); SA185 (Meloy) Hipster M600 és Ecolyser 7000 (Kontron) Picos (Hartmann-Braun) Ultras 3, 4, 5 (Wösthoff), Ionoflux (Hartmann-Braun)

1	2	3
Klór	Fotometria Kolorimetria Coulometria Potenciometria	FL-5501 (SU) Dräger 0,1/a, 50/a, (Drägerwerk); Contiflo (Labor MIM) OH-602 (Radelkis)
Nitrogén-oxidok	IR-abszorpció Fotometria és lángfotometria Kolorimetria Kemilumineszcencia. Coulometria Voltammetria	URAS-2T (Hartmann-Braun) FL5501 (SU): NA500, 510, 520 (Meloyn) Dräger 0,5/a, 2/a, 100/c (Drägerwerk); Contiflo Labor MIM) Monitor (Bendix); M125, 325 (Scott Env.); M844 (Kontron); M10A, 12A, 14A (Nucletron) PW 9760, 9765 (Philips); Ecolyser 7000 (Kontron) Picos (Hartmann-Braun)
Por (v. szilárd szennyezők)	Radiometria Gravimetria Optikai módszer	FH 62A, 62C (Frieseke- -Hoepfner) OC-901 (H); T702 (Ringsted) Fumotest (H)
Sósavgáz	Fotometria Kolorimetria Coulometria Konduktometria Potenciometria Hővezetőképesség-mérés	Dräger 1/a (Drägerwerk) Ultragas 3, 4, 5 (Wösthoff); Ionoflux (Hartmann-Braun)
Szén-monoxid	IR-abszorpció Fotometria Kolorimetria Coulometria Konduktometria Kat. égetés	URAS 2T, 7N (Hartmann-Braun); GMK-3, (SU); Elkon 8205 (H); Infralyt 8 (VEB Junkolor) Dräger 5/c, 10a, 10/b (Drägerwerk) Ecolyser 2000, 3100 (Kontron) Ultragas 3, 4, 5 (Wösthoff)
Szén-diszulfid	IR-abszorpció Fotometria Konduktometria	URAS 2T (Hartmann-Braun) Ultragas 3, 4, 5 (Wösthoff); Ionoflux (Hartmann-Braun)

SU – Szovjetunió; H – Magyarország

Reakciók egyes légszennyezők fotometriás vagy kolorimetriás meghatározásához

Légszennyező komponens	Reagens és reakciótermék (3, 16, 19)	Színreakció
1	2	3
Aceton	2,4-Dinitro-fenil-hidrazin → hidrazon	Sárga
Ammónia	Sav és brómfenolkék (indikátor) Naftil-amin + nátrium-nitrit + sósav → azofesték Higany (I)-nitrát → Millon-bázis nitrátja + + higany Nátrium-hipoklorit, kálium-jodid és keményítő → jód	Lila Barna Szürke Kék
Benzol	Jód-pentoxid és kénsav → jód Formaldehid és kénsav → kinoidszerkezet	Barna Vörösbarna
Cián-hidrogén	Higany (II)-klorid és metilvörös (indikátor)	Vörös
Fenol	2,6-Dibrómkinon-klórimid → indofenon-festék Amino-antipirin + kálium-hexa- cianoferát (III) → fenolvörös	Kék Vörös
Fluor-hidrogén	Cirkon-kinalizarin → → kinalizarin Cirkonil-nitrát + eriókróm- cianin →	Rózsaszín Rózsaszín
Formaldehid	Xilol és kénsav → kinoid- szerkezet Metil-benzotiazolon-hidrazon → → tetraazapentametin- cianin-színezék	Rózsaszín Kék
Kén-dioxid	Dinátrium-tetrakloro-merkurát + +p-rozanilin-hidroklorid → → komplex Bárium-klóranilát + hidrogén- peroxid → színes reakciótermék Jód és keményítő → hidrogén-jodid	Biborvörös Vörös Elszíntelenedés

1	2	3
Kén-hidrogén	Fukszin + formaldehid + kén-sav $\longrightarrow$ színes reakciótermék Ólomvegyület $\longrightarrow$ ólom-szulfid Ammónium-molibdát $\longrightarrow$ molibdén-komplex Jód és keményítő $\longrightarrow$ hidrogén-jodid p-Amino-dimetil-anilin + vas(III)-klorid $\longrightarrow$ metilénkék	Lilászvörös Barna Liláskék Elszíntelenedés Kék
Klór	o-Toluidin $\longrightarrow$ kinoidszerkezet Metilorange (indikátor)	Sárga Elszíntelenedés
Nitrózus gázok	Króm(VI) vegyület + N,N'-difenilbenzidin $\longrightarrow$ kinoidszerkezet Króm(VI) vegyület + dianizidin $\longrightarrow$ kinoidszerkezet Szulfanilsav + N-naftil-1-etilén-diammónium-diklorid $\longrightarrow$ azo-festék	Kékesszürke Vörösbarna Rózsaszín
Sósav	Brómfenolkék (indikátor)	Sárga
Sztirol	Kénsav $\longrightarrow$ Polimer	Sárga
Szén-monoxid	Jód-pentoxid + szelén-dioxid + füst. kénsav $\longrightarrow$ jód	Zöldebarna
Szén-diszulfid	Alkilamin + réz(II) vegyület $\longrightarrow$ réz(II)-dialkil-ditiokarbamát	Zöldebarna
Toluol	Jód-pentoxid + kénsav $\longrightarrow$ jód	Barna
Triklór-etilén	Kálium-permanganát + o-toluidin $\longrightarrow$ kinoidszerkezet	Narancssárga
Xilol	Jód-pentoxid + kénsav $\longrightarrow$ jód	Barna

A nitrozus gázok és komponenseik mennyiségi meghatározására levegőben a *kemilumineszcenciás* módszert mind emisszió, mind immisszió vizsgálatokor elterjedten alkalmazzák. A módszer alapja a nitrogén-oxid és az ózon fénykibocsátással járó reakciója és a fényintenzitás mérése, amelyhez ózont külön ozonizátor, a nitrogén-dioxid redukcióját külön termikus konverter biztosítja (pl. 18, 22). Ilyen mérőkészülékek döntően autóiipari kipufogógáz-vizsgálatok céljára, laboratóriumi elemzéseknél vagy monitorokban használatosak.

A szűrésen vagy folyadékos elnyelésen és gravimetriás vagy radiometriás mennyiségmérésen alapuló portartalom- és koromtartalom-mérésen kívül optikai módszer a por-, illetve a koromtartalom vizsgálatára a szűrőn felfogott üledék *fényelnyelésének* vagy *fényvisszaverésének*, továbbá az elnyeléssel kapott szuszpenzió *fényszórásának* vagy *fénydepolarizációjának* a meghatározása (pl. 13, 23). Az optikai por- és korommérők a légszennyezettség-mérés minden szintjén szerepet kaptak.

Az elektrokémiai vizsgálati módszerek között *coulometriás* úton – egyebek mellett – a kén-dioxidot, a kén-hidrogént, a klórt, a sósavgázt, a nitrogén-oxidokat és a szénmonoxidot elemzik, immissziós és emissziós koncentrációtartományokban is. Ennél a módszernél az elnyelt komponenssel végbemenő reakció valamelyik résztvevőjének előállítása elektrolízissel, az anyagmennyiség-mérés pedig töltésmennyiség-méréssel történik (pl. 24). A coulometriás módszerek laboratóriumi vizsgálatokra és folyamatos monitoros ellenőrzésre is alkalmasak.

A *konduktometriás* módszerek, reakcióképes légszennyező gázkomponensek esetében, a levegővel érintkező reagens-elektrolitoldat vezetőképességének megváltozására épülnek (pl. 24, 25). Konduktometriás elemzéseket ammóniára, cián-hidrogénre, kén-dioxidra, kén-hidrogénre, klórra, sósavgázra, szén-diszulfidra és más gázkomponensre végeznek, a módszereket érzékenységi és szelektivitásuk immissziós vizsgálatokra is használhatóvá teszi. Az elektromos vezetőképesség változását hasznosító módszerek a kézi, illetve hordozható műszereken kívül elsősorban az egy és többcsatornás monitorokban váltak be.

Az elektródpotenciál, illetve az elektromotoros erő mérése az alapja a *potenciometriás* módszereknek, amelyeket a légszennyező elnyelése után jórészt ionszelektív elektródokkal valósítanak meg (pl. 24, 26). Közvetlen potenciometria a legtöbb szokásos szervesetlen légszennyező esetében alkalmazható, a módszerek főleg emissziós koncentrációkra és laboratóriumi, valamint kézi, illetve hordozhatókészülékekkel végzett vizsgálatokra használatosak. Az elektrokémiai megoldásokhoz sorolhatók a *voltammetriás*, illetve *polarográfiás* gázanalizátorok is.

A szerves légszennyezők mérésére elterjedt módszer az abszorpción vagy a fázisok közötti megoszláson alapuló *gázkromatográfia* (pl. 5, 18, 21). A gázkromatográfiás elemzések mind immissziós, mind emissziós koncentrációtartályokban lehetségesek és alkalmazhatók munkahelyi légszennyezettség-mérésre is. A gázkromatográfok – a monitorjelleggel használható folyamat-gázkromatográfoktól eltekintve – elsősorban laboratóriumi vizsgálatokra valók.

A gázkromatográfiás detektorként bevált megoldások közül – a lángfotometriás detektoron kívül – a *hővezetőképesség* és a *lángionizáció* közvetlen mérése is alkalmas a légszennyezettség vizsgálatára (pl. 18, 27). Az előbbi esetben a légszennyezéstartalmú levegő hővezetőképességének változása mérsékeltén érzékeny elemzésre, az utóbbi esetben a hidrogénlángban a szennyeződésként eredő ionizáció igen érzékeny elemzésre ad lehetőséget. A módszerek hasznosításával kézi és hordozható műszerek és monitorok is létesültek, illetve működnek.

A légszennyezettség-mérésre leginkább használatos módszerek között megemlíthető még a *katalitikus égetésen* alapuló elemzés, ez a módszer a végbemenő folyamat vagy a kapott végtermék valamely jellemzője alapján méri szennyezett levegő szénhidrogén- vagy szén-monoxid-tartalmát (pl. 13). Ilyen területen elsősorban kézi vagy hordozható műszerként megvalósított módszerváltozatok ismeretesek.

3.1.1.2. Elemzési lehetőségek szénhidrogének és kénvegyületek esetén

A kőolajtermelés, a szénhidrogén-feldolgozás és a termékfelhasználás munkahelyi légszennyeződését elsősorban illékony szénhidrogének (benzin, benzol, toluol stb.) és szénhidrogén-származékok (oldószerek, stb.), valamint a kénvegyületek (kén-hidrogén, kén-dioxid, tiolok) okozzák. Ezek vizsgálatára bevezetett vagy alkalmazott, különféle célú és szintű néhány megoldásba a 3.1–3. és 3.1–4. táblázat már nyújtott betekintést, a továbbiakban a munkahelyi légszennyezettség-mérés lehetőségeit a benzol, illetve a kén-dioxid elemzésére kialakult módszerek átfogóbb áttekintésével vizsgáljuk meg.

A munkahelyi légtérben megengedett max. 20 mg/m^3 koncentrációjú, illetve gyakorlatilag a $0,1 \dots 100 \text{ mg/m}^3$ közötti vizsgálati koncentrációtartományban jelenlevő *benzol* elvileg az alábbi módszerekkel határozható meg (3, 13, 28):

- közvetlen infravörös-abszorpcióval vagy infravörös-spektrofotometriával a benzol szelektív infravörös-abszorpciója alapján (pl. 3033, 1479, 1036 és 672 cm^{-1} hullámszámnál)

- közvetlen ultraibolya-abszorpcióval vagy ultraibolya-spektrofotometriával a benzol és az egygyűrűs aromások szelektív abszorpciója alapján (pl. elsősorban 200 nm -nél)

- Dräger-csöves vagy Nessler-csöves kolorimetriával, esetleg fotometriás vagy spektrofotometriás úton az elnyelt benzol és a jód-pentoxid kénsavas reakciója nyomán kiváló és barnászöld oldatot adó jód szelektív abszorpciója alapján

- Dräger-csöves vagy Nessler-csöves kolorimetriával, esetleg szintén fotometriás vagy spektrofotometriás módszerrel az elnyelt benzol és a formaldehid kénsavas reakciója során kapott vörösbarna kinoidszármazék szelektív abszorpciója révén

- tömegspektrometria segítségével, a benzolra jellemző molekulaion alapján ($m/e=78$)

- gázkromatográfiás elemzéssel, poláros vagy apoláros állófázissal ellátott töltet vagy kapilláris segítségével, a benzolra vonatkozó eltérő retenciók sajátosságokat hasznosítva (hővezetőképességi vagy lángionizációs detektorral)

- közvetlen lángionizációval, a benzol és az egyéb szerves légszennyezők hidrogénláng elektromos vezetőképességét növelő hatása alapján

- katalitikus égetéssel és a termelt hőmennyiséggel összefüggő hőmérsékletemelkedés vagy az összetételváltozással párhuzamos hővezetőképesség-változás mérése útján.

Könnyen megállapítható, hogy egyszerű és gyors munkahelyi légszennyezettség-mérési lehetőséget, benzol esetében, a felsorolt módszerek közül csak a kolorimetriás módszerek, valamint a lángionizáció és a katalitikus égetésen alapuló módszerek képviselnek.

A *kén-dioxid* maximális légtérkoncentrációjára megszabott 10 mg/m^3 határérték a munkahelyeken a $0,1 \dots 100 \text{ mg/m}^3$ közötti, esetleg $1 \dots 50 \text{ mg/m}^3$ közötti koncentrációtartomány egyszerűen és gyorsan kivitelezhető vizsgálatának igényét jelenti. A szennyezőkomponens elemzésére sokféle módszer jöhet számításba (3, 13, 29), valamennyi ismert módszer alapja a kén-dioxid elnyelése:

- acidi-alkalimetria segítségével, a levegőben levő kén-dioxid hidrogén-peroxid-oldatban való elnyelése után, nátrium-karbonát, nátrium-hidroxid vagy bárium-perklorát-mérőoldattal titrálva

- jodimetriás úton, a nátrium-hidroxid-oldatban elnyelt kén-dioxid jódoldatos titrálásával vagy a kálium-jodid/jód-oldatos elnyelés után a fölös jód visszatitrálásával

- gravimetriával, a kén-dioxid kálium-karbonát-oldatban való elnyelése, oxidációja és bárium-kloridos lecsapása után

- kemiszorpció és gravimetria kombinációjával, a szennyezett levegőt ólom-dioxiddal impregnált felületen átvetve és a képződött ólom-szulfátot szódaoldatos reagenseltávolítás és szárítás után mérve

- fotometriával vagy kolorimetriával, esetleg fotometriás titrálással, a kén-dioxid hidrogén-peroxid-oldatos elnyelése után thorin-indikátor és bárium-perklorát jelenlétében

– fotometriás vagy kolorimetriás úton a keményítőtartalmú kálium-jodid/jód-oldatban, elnyeléskor kapott színintenzitás-csökkenés mérésével

– fotometriás vagy kolorimetriás módszerrel a nátrium-tetrakloromerkurátban elnyelt kén-dioxid formaldehides és p-rozanilines reakciója alapján (West-Gaeke-reakció)

– fotometria vagy kolorimetria segítségével glicerines nátronlugban való elnyelés, valamint kénsav, formaldehid és fukszin hozzáadása után (Steigman-reakció)

– fotometria vagy spektrofotometria révén, a vizes hidrogén-peroxidban elnyelt kén-dioxid alkoholos bárium-klóraniláttal végbemenő reakciójával

– adszorpció és fotometria kombinálásával a levegőben levő kén-dioxid szilikagéses megkötése, deszorpciója és katalitikus redukciója után, ammónium-molibdát és kénsav jelenlétében, molibdátkomplex alakjában (Stratmann-módszer)

– konduktometriával, a szennyezett levegővel érintkező kénsavas/hidrogén-peroxidos-oldat vezetőképességének változása alapján

– polarográfiával, a glicerines nátrium-hidroxid-oldatban elnyelt kén-dioxidról felvett polarogram segítségével

– coulometriás úton, a kén-dioxid bromid/brom-oldatos elnyelésével és a reagensbrom elektrolízises generálásával

– potenciometria segítségével, a brom/bromid-arány elnyeléskor végbemenő változásának figyelemmel kísérése útján, az elektródpotenciál mérése révén.

A módszerek áttekintése alapján látható, hogy a nagyszámú elemzészváltozat közül, kén-dioxidra kézi vagy hordozható műszer kialakítására csak egyes kolorimetriás és elektrokémiai módszerek jöhetnek (vagy jöttek) számításba. Az is látható, hogy kémiai, illetve elektrokémiai jellegű, valamint folyadékmozgatásra vonatkozó igényük miatt ezek egyike sem tartozik a munkahelyi légszennyezettség-vizsgálatokon megkívánható gyors és egyszerű elemzési megoldások közé.

3.1.2. IONIZÁCIÓN ALAPULÓ, ÚJ LÉGSZENNYEZETTSÉG-MÉRŐ MŰSZEREK

A munkahelyi légszennyezettség mérésére alkalmas módszerek és műszerek hiánya vagy csekély száma miatt olyan vizsgálati elveket és konstrukciós megoldásokat kerestünk, amelyek a munkahelyi légterek szennyezőkomponens-tartalmának meghatározására – a kialakult szempontok és követelmények mellett – felhasználhatók. A mérési elvek és szerkezeti megoldások kialakításakor az alábbi szempontokat és követelményeket tartottuk szem előtt (pl. 30):

– feleljenek meg, a szénhidrogének termelésével, feldolgozásával és felhasználásával kapcsolatos iparágakon kívül, más munkaterületek (pl. vegyipar és rokoniparok) igényeinek is,

– legyenek alkalmasak, a munkahelyi légszennyezettség-mérés mellett, emissziós, esetleg immissziós koncentráció-mérésekre, tovább technológiai ellenőrzővizsgálatokra (pl. szivárgás-jelzésre) is,

– tegyék lehetővé a tetszőleges körülmények közötti vizsgálatokat, azaz kis méretű és súlyú továbbá autonóm ellátású legyen (hordozható készülékek),

– rendelkezzenek, a kimutatás és mérés lehetőségén kívül, a légszennyezők koncentrációjának regisztrálására és a technológiai szabályozásra való kifejlesztés lehetőségével is (teleptett regisztráló és szabályozó készülékek),

– adjanak módot, a légszennyezők mérésére széles minőségi tartományban való nemszelektív alkalmazás mellett, egyes, illetve más légszennyezők szelektív vizsgálatára,

– mérési tartományuk lehetőleg egy-két nagyságrenddel fogja körül a légszennyezők koncentrációjára megengedett legnagyobb, illetve a megadott értékeket,

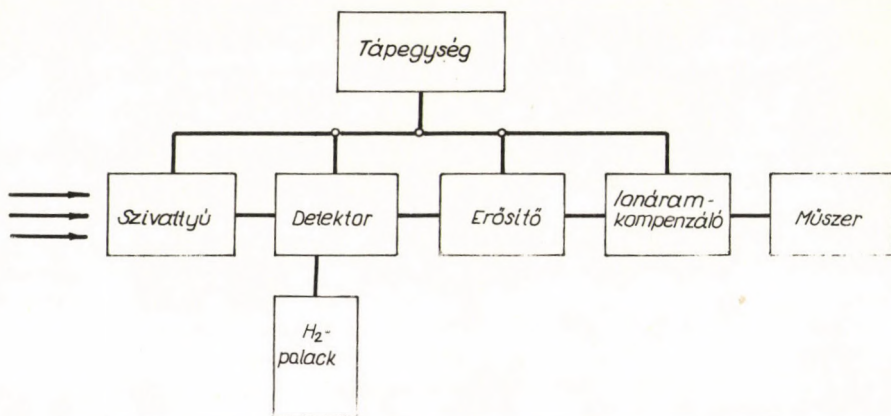
- működésmódjuk és kivitelük *egyszerű és üzembiztos* legyen, kezelésük és használatuk legyen eleget az *üzemi biztonsági előírásoknak*.

A kívánalmaknak a szerves légszennyezők vizsgálata területén az ionizációs jelenségek körébe tartozó *lángionizáció*, a kénvegyületek vizsgálata terén pedig a szintén ionizációs jelenségnek tekinthető *elektronbefogás* felel meg leginkább. A gázkromatográfiás elemzési technikában mindkét jelenséget alkalmazzák, és közvetlen légszennyezettség-mérésre alkalmas lángionizációs detektorok is — tökéletes gyártóművektől — kerültek már kereskedelmi forgalomba. A légszennyező kénvegyületekre közvetlenül használható elektronbefogásos detektorok azonban — hazai vagy külföldi kereskedelembe — nem voltak ismertek. Munkánk a lángionizáción és az elektronbefogáson alapuló légszennyezettségmérési módszerek és elemzőműszerek kifejlesztésére irányult.

3.1.2.1. Lángionizáción alapuló műszer család

A gázkromatográfiából ismert lángionizációs detektorok elvileg közvetlenül is felhasználhatók szerves légszennyezők koncentrációjának mérésére (31), annak alapján, hogy a hidrogénláng okozta csekély ionizációt a lángba vezetett, C—H kötést tartalmazó, légszennyező szerves vegyületek — koncentrációjukkal összefüggésben — jelentősen fokozzák. A lángionizációra épülő módszer és műszer kidolgozása azonban — a sokoldalú követelmények miatt — a gyakorlatban igen nehéz feladatot jelent, amelyet az ismert készülékek nem tudtak maradéktalanul megoldani. A *lángionizációs műszer családuknk* kialakításakor először szerves légszennyezők munkahelyi vizsgálatára alkalmas egyszerű hordozható készüléket, majd az alkalmazási kör kiterjesztésével, illetve a szelektivitás növelésével bővített, hordozható készülékváltozatokat, végül további kiegészítésekkel, telepített regisztráló-szabályozó készülékváltozatot fejlesztettünk ki a követelmények messzemenő figyelembevételével (32, 33).

Hordozható lángionizációs alapkészülékünk (*Carbodet-készülék*) blokkvázlatát szerves légszennyezők munkahelyi koncentrációjának mérésére a 3.1—1. ábra mutatja be.



3.1—1. ábra A Carbodet-készülék blokkvázlat.

Az összeállított hordozható műszerben a szerves gáz- vagy gőzkomponensekkel szennyezett levegő szívószondán keresztül *membránszivattyú* segítségével a lángionizációs detektorba jut, majd ennek a *hidrogénpalackból* táplált lángjával érintkezve az *anódtelep* segítségével a szerves légszennyező koncentrációjával arányos ionáramot hoz létre. Ezt az ionáramot a műveleti erősítő segítségével és a logaritmáló kapcsolás révén, a logaritmikus skálával ellátott *mérőműszeren* olvashatjuk le. A készülék elektromos táplálását az *akkumulátoregység* látja el. A detektor üzembehelyezése és nullázása szerves szennyezőktől mentes levegőben történik egy *kompenzálóegység* segítségével.

A készülék detektorának hengeres testében teflon *szigetelőn* keresztül rögzítettük a hidrogénláng *fűvókáját*, amelyre egyúttal az anódtelep pozitív feszültsége is csatlakozik. A különleges kiképzésű *gyűjtőelektródot* ugyancsak teflon szigetelők tartják. A gyűjtőelektród árama a csatlakozón keresztül vezethető a műveleti erősítőhöz. Az égéstermékek a fedéllel leszorított *lángféken* át távoznak. A fedélbe csatlakoztatható a *gyújtóspirál*. Az elemzendő levegőt a furaton át a *membránszivattyú* táplálja be.

A szokásos kivitelű lángionizációs detektorok üzembiztonságot rontó üzemzavarai elsősorban a gyűjtőelektród szigetelésének leromlása következtében léphetnek fel, amelynek oka elsősorban a szigetelőkön lejátszódó kondenzáció és égéstermék-lerakódás. E zavaró jelenségeket készülékünkben a detektor megfelelő konstrukciójával küszöböltük ki, amely lehetővé tette, hogy az égéstermékek nem kerülnek érintkezésbe a csatlakozóval. Az alkalmazott konstrukció folytán a csatlakozó szigetelésén, kondenzáció következtében zavaró áramok nem léphetnek fel, másrészt a gyűjtőelektródon keresztül távozó levegő nem hül harmatpontja alá.

A detektort körülvevő hőszigetelés, valamint teflon hőszigetelők alkalmazásával a detektort elhagyó levegő hőmérséklete nagyobb, mint a távozó levegő harmatpontja (kb. 50 °C), de kisebb annál a hőmérsékletnél, amely fölött a teflon elektromos szigetelőképessége károsodást szenved.

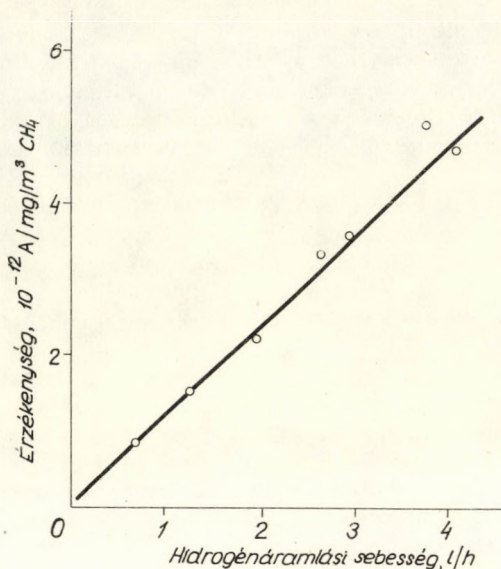
A detektor optimális működésének beállításához vizsgáltuk a különféle tényezőknek, egyebek között a hidrogén és a levegő áramlási sebességének hatását a detektor érzékenységre. A 3.1–2. ábra bemutatja a detektor érzékenységet a *hidrogénáramlási sebesség* függvényében. Látható, hogy a hidrogén növekvő mennyiségével a detektor érzékenysége nő, ugyanakkor azonban a láng stabilitása romlik. Az érzékenység és a levegő áramlási sebessége közötti összefüggés a 3.1–3. ábrán látható. Az érzékenység eszerint a levegő áramlási sebességének fokozásával is nő, de az áramlás turbulenciájának fokozódásával egyidejűleg a láng stabilitása is romlik. A végzett mérések alapján, a készülék érzékenységének megfelelő szinten való tartása mellett, meghatározható volt a hidrogénláng stabil égésének tartománya.

A Carbodet-készülék a szerves légszennyezők munkahelyi koncentrációjának mérését a kis koncentrációk széles tartományában (0,1 mg/m³ körül éppúgy, mint 1000 mg/m³ körül) lehetővé teszi. Ez a mérési tartomány az emissziós és részben az immissziós koncentrációértékeket is magába zárja, így a detektor emissziós és immissziós vizsgálatokra is alkalmas. Végül a készülék jól bevált technológiai ellenőrzőműszerként, elsősorban anyagtermelő vagy anyagszállító egységek, különösen gázvezetékhalózati, illetve távvezeték szivárgásellenőrzésére.

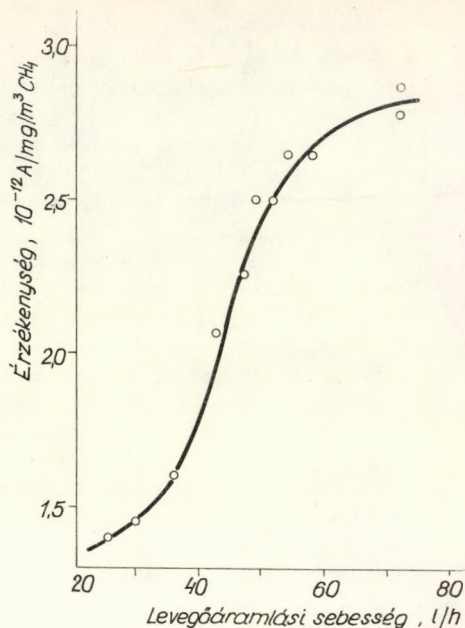
A kifejlesztett kísérleti gázszivárgásjelző műszaki adatait foglalja össze a 3.1–6. táblázat.

A szerves légszennyezők koncentrációmérésére kidolgozott lángionizációs módszert, illetve műszert metánra és benzolra hitelesítettük, de tetszőleges szerves szennyezőkomponensre beállítható. Gyártásbaadásának feltételeit 1973-ban megteremtettük, gyártása 1974–1976 között a Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára Nagytétényi Gyáregységénél folyt, gyártásbevezetés továbbfejlesztett kivitelben jelenleg más gyártóműnél folyik.

A lángionizációs légszennyezettség-vizsgálati módszer *alkalmazáskiterjesztésének*, illetve



3.1-2. ábra



3.1-3. ábra

A lángionizációs detektor érzékenysége a hidrogénáramlási sebesség függvényében

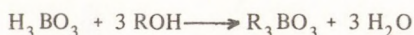
A lángionizációs detektor érzékenysége a levegőáramlási sebesség függvényében

szelektivitásfokozásának alapja az a lehetőség volt, hogy gyors és szelektív kémiai reakciók felhasználásával egyes légszennyező komponensek vagy komponenscsoportok a vizsgálandó levegőáramból kivonhatók és a keresett koncentrációra az ionáramcsökkenésből következtetni lehet. A felhasználható kémiai reakcióval szemben az alábbi követelményeket kellett támasztani:

- A reagens és a reakciótermék a detektorban *ne adjon jelet*;
- Az alkalmazott körülmények (hőmérséklet, koncentráció, kontaktidő) között a reakció teljes mértékben lejátszódjék vagy részleges lejátszódás esetén a konverzió a vizsgálati körülmények alkalmazott tartományában a paraméterektől kevésbé függjön.

A vizsgálatokat egyszerű, buborékolgató *előtétédény* bekötésével végeztük, amelyen a vizsgálandó szennyező a detektorbalépés előtt áthalad. A megvizsgált nagyszámú reakció alapján néhány szelektív vizsgálati módszert dolgoztunk ki alkoholgőzök, aldehidgőzök, illetve anilín-gőzszenyeződés mérésére (Módosított Carbodet-készülékek).

Alkoholgőzökkel (metilalkohol, etilalkohol stb.) szennyezett levegő elemzésére bórsavoldatot tartalmazó előtétédényt alkalmaztunk. Az előnyösen 50 g/l koncentrációjú bórsavoldatban a levegőt szennyező alkoholgőzökkel a fenti feltételeknek megfelelő reakció megy végbe:



A módszer beállításához, az abszorbens optimális koncentrációjának és mennyiségének meghatározásához, valamint az előtétédénnyel kiegészített műszer ellenőrzéséhez és hitelesítéséhez

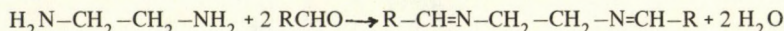
*A kifejlesztett kísérleti gázszivárgásjelző
műszaki adatai*

Mérési tartomány: (négy tartomány átkapcsolással)	0... 10, 0... 100, 0... 1000 és 0... 10000 mg/m ³
Membránszivattyú feszültsége:	6 V=
Membránszivattyú teljesítménye:	1,4 l/min
Hidrogénláng gyújtófeszültsége:	6 V
Kamrafeszültség:	30 V
H ₂ -palack térfogata:	0,11 l
H ₂ -palack próbanyomása:	30 MPa (~ 300 att)
H ₂ -palack maximális töltőnyomása	20 MPa (~ 200 att)
Hidrogén-munkanyomás:	0,3 MPa (~ 3 att)
Hidrogénáramlási sebesség:	33 ml/min
A mérőegység mérete:	250 x 200 x 100 mm
A mérőegység súlya:	80 N (~ 8 kp)
Folyamatos használat üzemideje:	6 h
Melegítési idő:	10 min
Kimutatási határ:	0,1 mg/m ³ CH ₄
Válaszidő:	5 s

különféle ismert alkoholkoncentrációjú levegővel és különféle borsavoldatokkal dolgozunk, a meghatározás során a levegőt a detektorhoz *egyrészt közvetlenül, másrészt a buborékoltatón keresztül* vezettük.

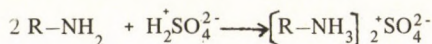
A kísérletek szerint a kidolgozott körülmények között az elnyelés határfoka több ezer mg/m^3 alkoholgőz-koncentrációig 100 %, a különbségi ionáram alkoholtartalomra hitelesíthető. Az előtétédényben elhelyezhető 4 ml-nyi reagensmennyiség elvileg többszáz üzemórára elegendő, az oldat gyakori cseréje azonban fokozott elemzési biztonságot nyújt. A módszer érzékenysége az alpmódszerét megközelítő nagyságrendűnek bizonyult.

A levegőt szennyező *aldehidgőzök* (formaldehid, acetaldehid, butiraldehid stb.) koncentrációjának mérésére — számos szubtraktív reakció vizsgálata alapján — az aminokkal végbemenő Schiff-kondenzációt, közelebbről az *etilén-diaminos* reakciót találtuk a legmegfelelőbbnek:



A beállítás során optimális abszorbenskoncentrációnak az 1:1 térfogatarányú vizes hígítás, célszerű mennyiségnek az előtétédénybe töltött 4 ml folyadékelegy bizonyult. A módszer ez esetben is a közvetlen bevezetéssel, illetve az előtétédényen keresztül kapott különbségi ionáram és az aldehidkoncentráció összefüggésén alapszik, az előtétédény egy-két ezer mg/m^3 aldehidgőz-koncentrációig terhelhető. Az elérhető érzékenység a mg/m^3 koncentrációsint alá szorítható. Egyetlen reagenstöltés kapacitása a munkahelyen megengedett maximális koncentrációk tartományában (néhány mg/m^3) sokszáz üzemórára kiterjed, biztonságos üzemeléshez azonban gyakoribb abszorbenscserére van szükség.

Anilngőzök vagy más illékony aminok levegőt szennyező mennyiségének meghatározására lángionizációs detektálást kiegészítő szubtraktív reakció felhasználásával mérési módszert dolgoztunk ki. A reakció az aminok bázisos jellegén és savakkal való sóképzésén alapszik, a kénsav abszorbenssel végbemenő reakció pl. az alábbiak szerint írható le:

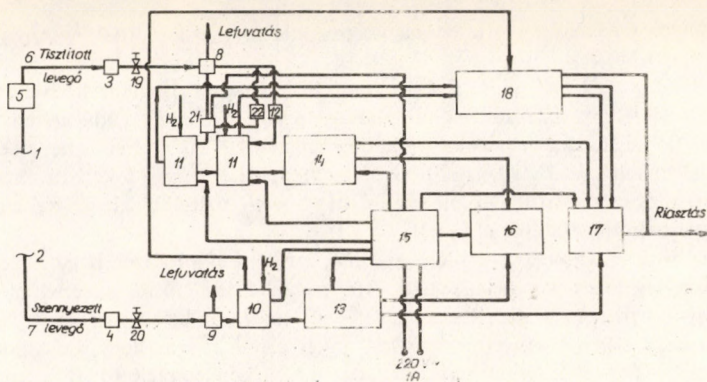


A módszer beállítására irányuló kísérletek során 4 ml 10 %-os kénsavoldattal tartós üzemben 100 %-os elnyelési határfokot lehetett elérni, az előtét és előtét nélküli ionáramok különbségére az anilin-, illetve az aminkoncentráció egyértelműen hitelesíthető volt. Az alkalmazott reagenstöltés ebben az esetben is tartós üzemre elegendő, az érzékenység aminokra tized mg/m^3 nagyságrendűnek bizonyult, az elemezhetőség a kialakított körülmények között (abszorbens áramlási sebesség, előtétédény-geometria) egy-kétezer mg/m^3 határig biztosítható.

Munkahelyen, technológiai berendezések közelében kialakuló *diffúz, szerves légszennyezés* ellenőrzésére vagy éppen a szerves légszennyezők megsemmisítésére kidolgozott és bevezetett technológiák pl. *katalitikus oxidációs üzem* ellenőrzésére a lángionizációs detektáláson alapuló hálózati műszer látszik a legalkalmasabb megoldásnak (Carboreg-készülék).

Carboreg-készülékünk elsősorban katalitikus levegőtisztítási technológia céljára mérő, jelző regisztráló, esetleg szabályozó feladatokat ellátó műszerként dolgoztuk ki.

A készülék — amely két részből, a katalitikus légtisztító mellé telepített *mintavevőből* és a *tulajdonképpeni Carboreg-készülékből* áll — vázlatos összeállítása a 3.1–4. ábrán látható. A katalitikus légtisztítóba lépő levegőt vibrációs pumpa mintavevő szondán szívja be és csővezetékén át továbbítja a 20 ... 50 m távolságban levő, a mérőszobában elhelyezett Carboreg-készülékhez. A katalitikus légtisztítóból kilépő gáz ugyancsak mintavevő szondán, gáztisztítón (H_2O^- , esetleg HCl -megkötés) és másik vibrációs pumpa segítségével csővezetékén át ugyancsak a mérőkészülékhez jut.



3.1–4. ábra A Carboreg-készülék működési vázlata

- | | |
|---------------------------------|---------------------------|
| 1, 2 mintavevő szondák | 13, 14 FET-erősítők |
| 3, 4 vibrációs szivattyúk | 15 tápegység |
| 5 gáztisztító | 16 regisztráló |
| 6, 7 mintavezeték | 17 határértékkapcsoló |
| 8, 9 nyomásszabályozók | 18 ellenőrző automatika |
| 10, 11 lángionizációs detektor | 19, 20 áramlásszabályozók |
| 12, 22 adszorpciós légtisztítók | 21 mágnesszelep |

A szennyezett levegő áramlásszabályozó szelepen és nyomásszabályozón keresztül a lángionizációs detektorba lép, a detektor áramát FET-erősítő a többszínű által regisztrálható értékre hozza. A tisztított levegő szelepen és nyomásszabályozón át, részben közvetlenül a kettős lángionizációs detektor egyik felébe jut vagy mágnesszelep átváltásával (nullázáskor) az adszorpciós tisztítón át jut oda, részben a további adszorpciós tisztítón keresztül a másik detektor részbe. A kettős detektor különbségi áramát szintén FET-erősítőn át vezetjük a regisztrálóra. A határértékkapcsoló az előre beállított koncentrációsintek túllépése esetén kapcsolja a külső hangjelzést; ugyanez történik, ha az ellenőrző automatika a detektorok lángjának kialvását jelzi. Az ellenőrző automatika lámpáin a riasztás oka állapítható meg.

A készülék *gázrendszerének* feladata, hogy a lángionizációs detektorok pontos működtetéséhez szükséges levegőt és hidrogént a kívánt áramlási sebességgel szolgáltatassa. Ennek érdekében a H_2 -palack reduktora után kapillárisokkal állítottuk be az egyes detektorok működéséhez szükséges áramlási sebességet (3,4...4 l/h), ugyanakkor a levegőellátást higanyos lefuvatók után alkalmazott fojtásokkal stabilizáltuk; ennek a megoldásnak az az előnye, hogy a lefuvatott levegővel csökken a készülék reakálási ideje. Az adszorpciós tisztítókkal és a mágnesszeleppel biztosítható az a feltétel, hogy a tisztított levegő szennyezettségét mérő kettős detektor egyik fele állandóan igen tiszta levegőt kapjon, ugyanakkor a detektor másik fele csak a készülék nullázásakor. A H_2 /levegő-arány állandósága biztosítja a detektorok begyűjthetőségét és stabil működését.

A készülék *lángionizációs detektorai* 60 °C-on temperált dobozban foglalnak helyet a termikus zavaróhatások kiküszöbölése végett. Ugyancsak a detektor érzékenységét befolyásoló tényezők semlegesítését szolgálja a kettős detektor alkalmazása is, amelynél az ellentétes polaritású detektorfeszültség nemcsak az alapáramokat, hanem annak változásait is messzemenően kompenzálja. A detektorok konstrukciója és működtetésének paraméterei álló hanghullámok kialakulásának kedveznek (azaz a detektor működés közben fűtülő hangot hallat), ennek követ-

keztében a detektor érzékenysége kb. egy nagyságrenddel növekszik ($2,8 \cdot 10^{-12}$ A/ppm CH_4 -ról $18,3 \cdot 10^{-12}$ A/ppm CH_4 -re).

Az erősítő mind a tisztított, mind a szennyezett levegőt mérő lángionizációs detektorokra külön megépült. Mivel a szennyezett levegő detektorán 10^{-9} A nagyságrendű áramok folynak, így erősítője 10^9 ohm munkaellenállással működő, minimálisan 10^{11} ohm bemeneti ellenállású erősítő. A közel állandó relatív elemzési hiba biztosítására logaritmáló fokozatot iktattunk be az erősítő után; a logaritmálást újabb lineáris erősítés követi, ez utóbbi jele illesztő ellenálláson át a hatszínirő párosszámú csatornáira kerül.

Az ikerdetektorok erősítője az előbbihez hasonló, azzal a különbséggel, hogy a megkövetelt nagyobb érzékenység miatt a munkaellenállás 10^{11} ohm, és az erősítő is ennek megfelelően lényegesen nagyobb bemeneti ellenállással rendelkezik. Ennek az erősítőnek, de egyben az automatikának is része már a *komparátor-áramkör*, amely alkalmas arra, hogy a tisztított levegőre tetszőlegesen beállítható koncentrációsint, azaz a határkoncentráció túllépése esetén a készülék fény- és hangjelzést adjon.

A detektorok megfelelő működését ellenőrzik a következő áramkörök. A *lángkialvást jelző* jelét a detektorban elhelyezett termoelemtől kapja; amennyiben a termoelem nem ad kellő feszültséget, fény- és hangjelzést ad a készülék, egyidejűleg rákapcsolja a detektor gyűjtőszálára a feszültséget. Amennyiben a *gyűjtőszál szakadt*, a megfelelő ellenőrző áramkör hatására szintén kiváltódnak az előbbi riasztó jelzések.

Carboreg-készülékünk 1978 óta üzemi körülmények között dolgozik, néhány műszaki adatát a 3.1–7. táblázat foglalja össze. A készülék különböző csatornaszámra, különböző szennyezőkomponensekre hitelesítve és különböző funkciókra beállítva is kialakítható.

3.1–7. táblázat

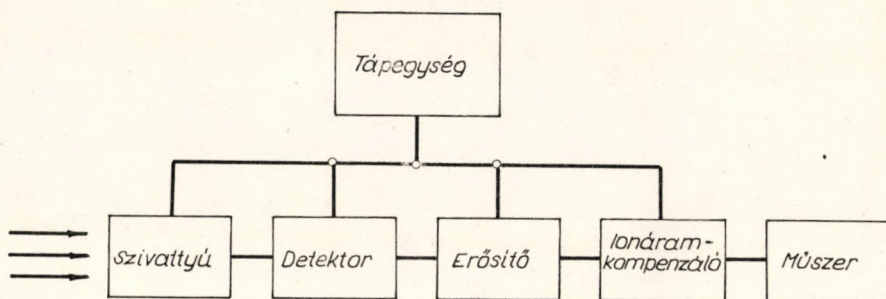
A telepített Carboreg-készülék műszaki adatai

Méréshatár szennyezett levegőre (diklór-fenolra)	0... 2000 mg/m ³
Méréshatár tisztított levegőre (diklór-fenolra)	0... 2 mg/m ³
Érzékenység	$2,15 \cdot 10^{-12}$ A/mg DKF/m ³
Regisztráló skálája (mindkét csatornára)	logaritmikus
Relatív hiba	5... 10 %
Jelzési határkoncentráció	0... 2 mg/m ³ között beállítható
Hidrogén fogyasztás	kb. 12 l/h
Áramfelvétel	220 V, kb. 2 A
Súlya	300 N (~ 30 kp)
Méretei	1060 x 635 x 550 mm

3.1.2.2. Elektronbefogáson alapuló műszercsalád

Az elektronbefogáson alapuló gázkromatográfiás detektorok lehetőséget kínálnak az elektronbefogásra hajlamos komponensek, illetve elektronbefogási hajlamú aeroszollokká alakítható komponensek koncentrációjának mérésére (31) a levegőben, ha valamely ionizációs alapáramot pl. radioaktív sugárforrással biztosítunk. A közvetlen elektronbefogást hasznosító, légszennyezett-ségmérő detektorok kidolgozásának és gyártásának nincs előzménye, a konstrukciókialakítás-ban korábbi ismeretekre vagy tapasztalatokra nem lehetett támaszkodni. Az *elektronbefogásos műszereink* esetében a módszerfejlesztés először kéntartalmú légszennyezők munkahelyi koncentrációmérésére használható, egyszerű, hordozható készülék kidolgozására irányult, amelyet az alkalmazási kör kiterjesztésére és a szelektivitás növelésére vonatkozó program, majd telepített, regisztrálásra-szabályozásra is alkalmas készülékváltozat tervezése követett (34, 35).

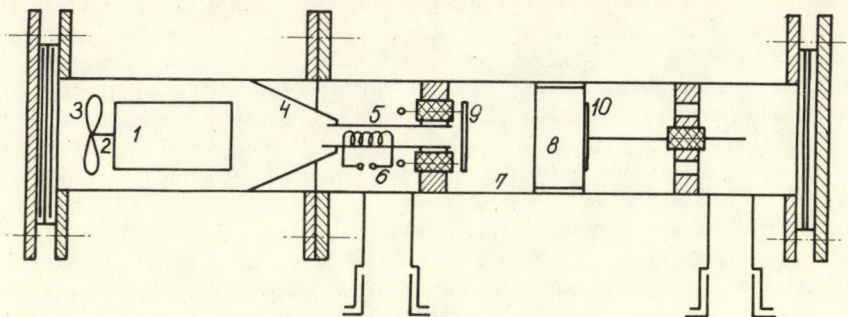
A hordozható elektronbefogásos alapkészülék (Sulphodet-készülék) blokkvázlatát kéntartal-mú légszennyezők munkahelyi koncentrációmérésére a 3.1–5. ábra mutatja be.



3.1–5. ábra A Sulphodet-készülék blokkvázlata

A kéntartalmú légszennyezőket (H_2S , SO_2 , CS_2 , RSH , $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$, stb.) tartalmazó levegő szivattyú segítségével az elektronbefogásos *detektorba* jut, ahol a légszennyező a koncentráció-jával arányos ionáramcsökkenést hoz létre. Ez az ionáramcsökkenés – megfelelő *erősítővel* való erősítése után – skálával ellátott *mérőműszeren* olvasható le. A készülék elektromos táplálását a kisméretű *akkumulátorokból* álló tápegység látja el. A készülék elektronikus egy-ségei integrált áramkörökből épülnek fel. A mérés előtti nullázásra az *ionáram-kompenzáló egység* szolgál. A légszennyezettségi koncentráció mérésekor a szennyezettségi szintet közvet-le-nül a műszer kitéréséből, a MAK-egységekben vagy mg/m^3 -ben hitelesített skálán olvashatjuk le.

A detektor szerkezetét és működését a 3.1–6. ábra teszi érthetővé. Az ionkeltő sugárforrás



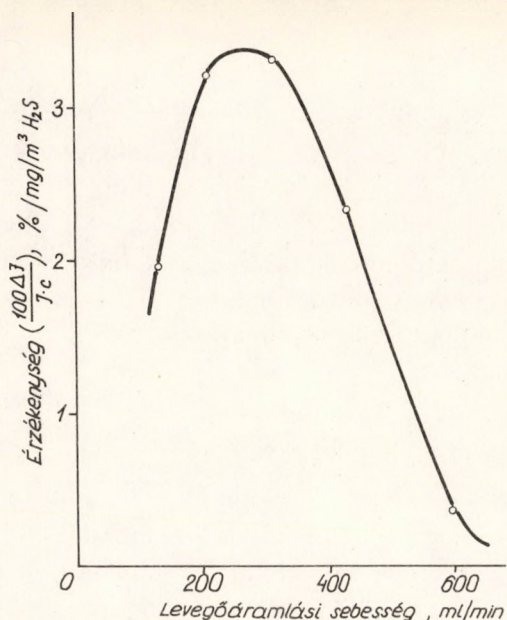
3.1–6. ábra A Sulphodet-készülék elektronbefogásos detektorának vázlata

- | | |
|----------------------|-------------------------------|
| 1 szivattyú | 6 platina spirál |
| 2 ventilátor tengely | 7 ionizációs kamra |
| 3 ventilátorlapát | 8 ^{14}C sugárforrás |
| 4 tölcéses toldalék | 9 anód |
| 5 reaktor | 10 gyűjtőelektrod (katód) |

hatására képződő ionok és elektronok az elektródok között uralkodó elektromos térben a megfelelő elektródokhoz vándorolnak. A készülékbe épített kb. $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os hőmérsékletre izzított platinaszálon a kéntartalmú légszennyezők oxigén jelenlétében kén-trioxiddá alakulnak, amely erős nedvszívó tulajdonsága révén a levegőben mindenkor jelenlevő vízgőzzel kolloid méretű vízcseppeket, aeroszolt képez. Ezek a kolloid részecskék befogják a gázban jelenlevő szabad elektronokat, emiatt lassú mozgású és negatív töltésű kolloid rendszer képződik, amelynek részecskéi nagy valószínűséggel rekombinálódnak a rendszer pozitív ionjaival. Ennek eredménye végül is az ionizációs áram csökkenése a kéntartalmú légszennyezők koncentrációjától függően.

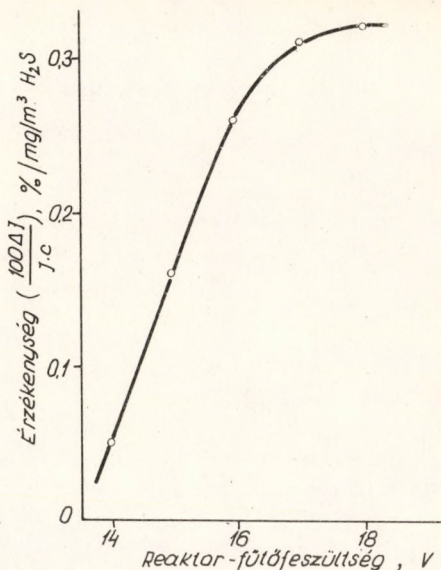
A detektort a működtetés optimális körülményeinek meghatározása céljából sokoldalú vizsgálatnak vetettük alá. Olyan paraméterek befolyását vettük figyelembe, mint az ionizációs kamra feszültsége, a gáz áramlási sebessége, a reaktor hőmérséklete, a szennyeződés koncentrációja stb. Vizsgálataink alapján, a különböző paraméterek között megállapított összefüggések közül a 3.1–7. ábra a levegő áramlási sebessége és a detektor érzékenysége közötti összefüggést, a 3.1–8. ábra a reaktor hőmérséklete (ill. fűtőfeszültsége) és a detektor érzékenysége közötti összefüggést mutatja be. Ezek alapján mind az áramlási sebességnek, mind a reaktorhőmérsékletnek az optimumát meghatározhattuk.

A Sulphodet-készülékkel a kéntartalmú légszennyezők munkahelyi koncentrációja $0 \dots 100\text{ mg kén-hidrogén/m}^3$, illetve $0 \dots 300\text{ mg kén-dioxid/m}^3$ koncentrációtartományban $1 \dots 3\text{ mg/m}^3$ körüli alsó detektálási határral meghatározható. A készülék, érzékenysége alapján, emissziós koncentrációmérésekre, valamint technológiai ellenőrzővizsgálatokra is alkalmas.



3.1-7. ábra

Az aeroszoldetektor érzékenysége a levegőáramlási sebesség függvényében



3.1-8. ábra

Az aeroszoldetektor érzékenysége a reaktorhőmérséklet függvényében

A mérési módszert és műszert elsősorban H_2S és SO_2 légszennyezőkre állítottuk be, de más kén-tartalmú szennyezőkomponensek meghatározására is hitelesíthető. Gyártásbavétel hordozható műszerként a Chinoin Gyógyszer- és Vegyészeti Termékek Gyára Nagytétényi Gyáregységénél megtörtént, gyártása 1974 óta folyik.

Az elektronbefogáson alapuló koncentrációmérési módszer alapján — különféle módosítások vagy kiegészítések biztosításával, mód nyílt az alkalmazási kör kiterjesztésére, illetve a szelektivitás fokozására. Az előzőekben leírt megoldásban ugyanis a mérések egyrészt csak aeroszolmentes (por-, korom-, és füstmentes) levegőben hajthatók zavarmentesen végre, másrészt az aeroszollá alakítható kénvegyületek összmenyiségét adják. A zavaró aeroszolrészecskéket eltávolítására az elektronbefogásos detektorhoz kapcsolható elektrosztatikus szűrőt alkalmaztunk, a különféle légszennyezők mérésére, a szelektivitás fokozására pedig a mérési módszert aeroszolképzéssel járó szelektív kémiai reakciókon alapuló módszerekkel egészítettük ki.

A füstös-poros-kormos levegő aeroszol-légszennyezői megfelelően szerkesztett nagyfeszültségű elektrosztatikus mikroszűrő segítségével 100 %-os hatásfokkal eltávolítható, ezzel az ilyen levegő kén-tartalmú légszennyezői, elsősorban a füstgázok kén-dioxid-tartalma mérhetővé vált.

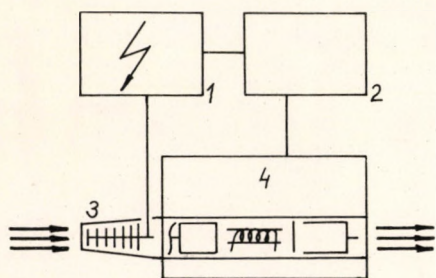
A munkahelyi légszennyezettség-mérésre kidolgozott hordozható műszer adatai a 3.1–8. táblázatban találhatók.

3.1–8. táblázat

*A kéntartalmú légszennyezők munkahelyi koncentrációjának
mérésére gyártott és egyéb környezetvédelmi elemzésre
is alkalmas hordozható Sulphodet-készülék műszaki adatai*

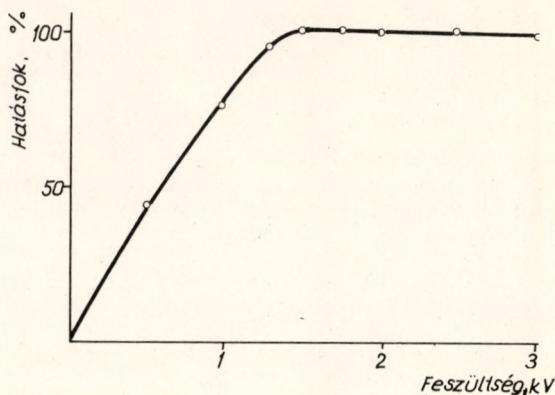
Mérési tartomány (tipikus érték)	0...100 mg H ₂ S/m ³ (0...10 MAK) 0...300 mg SO ₂ /m ³ (0...30 MAK)
Skála	Logaritmikus
Zaj	± 0,05 MAK (H ₂ S)
Alsó detektálási határ	1 mg H ₂ S/m ³ , ill. 0,1 MAK 3 mg SO ₂ /m ³ , ill. 0,3 MAK
Melegedési idő	10 min
Nullapont-vándorlás	0,1 MAK (H ₂ S)/30 min
Tápegység	4 db AE-12 típ. ezüst-cink akkumulátor 6 db 4,5 V-os laposelem
Az analizáló egység mérete	250 x 200 x 100 mm
Az analizáló egység súlya	55 N (~ 5,5 kp)
A tápegység mérete	250 x 100 x 130 mm
A tápegység súlya	40 N (~ 4 kp)
A vizsgálandó levegő adagolása	Folyamatos, ventilátor segítségével 600 ml/min
Nullázás	Mérés előtt, a légszennyezésmentes levegőben

A szűrő és a kísérleti készülék illesztését vázlatosan a 3.1–9. ábra mutatja. A szűrő egyik végét körkörösön beszívó nyílásokkal láttuk el, másik végét a detektorfejhez menetesen csatlakoztattuk. Az elektródrendszer teflonszigetelők rögzítik, az elektródok megfelelően elválasztott rézhálókörongokból állnak. Az elektrosztatikus mikroszűrő hatékonyságát és működési optimumát 0...3 kV között, folyamatosan állítható nagyfeszültségű tápegységgel mértük ki. A szűrő hatásfokát az *elektród feszültség* függvényében a 3.1–10. ábra szemlélteti. A vizsgálati eredmények kb. 0,2 μm részecskeméretű aeroszolra (füstre) vonatkoznak. Az elektrosztatikus szűrő működtetéséhez akkumulátorról táplálható, 1,5 kV egyenáramú nagyfeszültséget adó tápegységet is terveztünk.



3.1–9. ábra

Az elektrosztatikus szűrővel ellátott Sulphodet-készülék működési vázlata



3.1–10. ábra

A szűrő hatásfoka az elektród feszültség függvényében

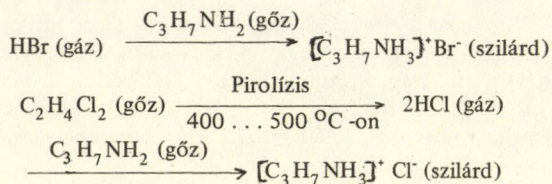
- 1 nagyfeszültségű transzverter
- 2 tápegység
- 3 elektrosztatikus szűrő
- 4 analitikai egység

Az aeroszolszennyezettségű levegő kéntartalmú szennyezőkomponenseinek mérésére kialakított módszer és műszer az alpmódszerhez és alpműszerhez hasonló koncentrációtartományban, illetve érzékenységgel alkalmazható.

Szelektív kémiai reakció alkalmazásával más, aeroszollá alakítható levegőszennyező komponensek mérésére, illetve egyes komponensek vagy komponenscsoportok vizsgálatára is alkalmazható tenni az elektronbefogásos elemzési módszert. Savas karakterű vagy hőbontással savas jellegű bomlásterméket adó légszennyezők vizsgálatára olyan *előtétédényt* alkalmaztunk, amelybe illékony (fp: 49 °C) izopropil-amint mértünk be.

A vizsgálandó levegő a detektor felé áramolva, az előtétédényből kevés izopropil-amint visz magával, amely a légszennyező *savkomponensekkel* (pl. HCl, HBr, HNO₃, NO_x stb.) aeroszolt képez s elektronbefogás révén – kikapcsolt reaktor esetén – a mérendő légszennyező koncentrációjával arányosan csökkent ionáramot ad. *Halogénezett szénhidrogénekkel* (klór-benzol, metil-klorid, szén-tetraklorid, diklór-etán stb.) szennyezett levegő vizsgálatokor a platinareaktor hőmérsékletét 400...500 °C-ra beállítva, sósavképződéssel járó pirolízis megy végbe, amelynek következményeként az izopropil-amin ielenlétében ugyancsak a szennyezőkom-

ponens koncentrációjával arányos koncentrációjú aeroszol képződik. A végbemenő folyamatokat az alábbi reakcióegyenletek szemléltetik:



Az ellenőrző kísérletek a kidolgozott módszer, a kialakított előtétedény alkalmasságát igazolták. Az előtétes elektronbefogásos detektorra épülő vizsgálati módszer kimutatási határa 0,1 mg/m³ sósav-koncentráció, illetve 1 mg/m³ diklórbenzol-koncentráció volt.

A Carboreg-készülékhez hasonló rendszerben a kéntartalmú vagy egyéb légszennyezők vizsgálatára alkalmas elektronbefogásos detektorra is kidolgoztunk hálózati-telepített készülékváltozatot. A *Sulphoreg*-készülék, amely jelenleg megvalósítás alatt áll, munkahelyek és technológiai légterek folyamatos ellenőrzésére, valamint energiaipari létesítmények kibocsátott füstgázában levő kéntartalom folyamatos mérésére és egyéb légszennyezettség-mérési feladatok elvégzésére alkalmas.

- (1) Az 1976. évi III. törvény az emberi környezet védelméről, továbbá az 1/1973. (I. 9.) MT rendelet a levegőminőségi határértékekről és a 19/1974. (XII. 27.) ÉVM rendelet a kibocsátási határértékekről.
- (2) Tízéves a levegőtisztaság-védelem. Építésügyi Tájékoztatási Központ, Budapest, 1978.
- (3) Stern, A. C.: Air Pollution, Acad. Press, New York, London, 1968.
- (4) Általános balesetelhárító és egészségvédő óvórendszabály. Táncsics Könyvkiadó, Budapest, 1966.
- (5) Sprecher, D.: Z. ges. Hyg., 11, 361 (1965).
- (6) Bálint T., Iglewski St., Kerényi E.: MÁFKI Közl., 15, 43 (1974).
- (7) Hódsági I. né: Gépgyártástechnológia, 47, 171 (1977).
- (8) Hommel, G.: Veszélyes anyagok. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1977.
- (9) Kertész M.: Magy. Kém. Lapja, 31, 133 (1976).
- (10) Henschler, D.: Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. Band 1. Luftanalysen. Verlag Chemie, Weinheim, 1976.
- (11) OMFB-tanulmány, 20-7502-T; Budapest, 1978.
- (12) Székely T., Basa I.: Gép, 30, 207 (1978).
- (13) Chovin, P.: Bull. Soc. Chim. France, (5) 2191 (1968).
- (14) Anal. Chem. 43 (5) 1 R (1971); 45 (5) 1 R (1973); 47 (5) 1 R (1975); 49 (5) 1 R (1977).
- (15) Műszer- és mérőeszköz-prospektusok.
- (16) Dräger: Prüfröhrchen-Taschenbuch, Lübeck, 1976.
- (17) Korablev, I. V., Loszickij, I. T., Macnev, V. M., Melamed, A. G., Rülov, V. A.: Zs. Vsesz. Him. Obscs., (5) 537 (1970).
- (18) Patterson, D. J., Henein, N. A.: Emission from combustion engines and their control. Ann. Arbor. Sci. Publ., 1972.
- (19) Ljainin, I. A.: Zs. Vsesz. Him. Obscs., (5) 520 (1970).
- (20) Brody, S. S., Chaney, J. E.: J. Gas Chromatogr., 4, 42 (1966).
- (21) Stevens, R. K., O'Keeffe, A. E.: Anal. Chem., 42, (2) 143 A (1970).
- (22) Gajnullina, E. T., Hurmuhametov, R. N.: Zs. Vsesz. Him. Obscs., (5) 506 (1970).
- (23) Maley, L. E.: Measurement and Control, 5, (1) 3 (1972).
- (24) Aljperin, V. Z., Szajfi, R. N.: Zs. Vsesz. Him. Obscs., (5) 500 (1970).
- (25) Hartmann-Braun: Analysatoren und Messwertgeber für Gase und Flüssigkeiten, Frankfurt/M., 1973.
- (26) —: Wasser, Luft und Betrieb, 20, 530 (1976).
- (27) Lovelock, J. E.: Anal. Chem., 33, 162 (1961).
- (28) Guerrant, G. O.: Anal. Chem., 37, 516 (1965).
- (29) Polgár I.: A levegőtisztaság védelme. OMKDK—kiadvány, Budapest, 1973.
- (30) Károlyi J., Péter I.: Kőolaj és Földgáz, 106, 374 (1973).
- (31) Jentzsch, D., Otte, E.: Detektoren in der Gas-Chromatographie. Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M., 1970.
- (32) Magy. Szab. 171.792.
- (33) Bálint T., Iglewski St., Kerényi E., Stumpfhauser J., Molnár T., Kerényi Gy.: Vegyipari Szennyvizek és Levegőszennyezés, 8, 145 (1975).
- (34) Magy. Szab. 167.484.
- (35) Bálint T., Kerényi E.: Mérés és Automatika, 26, 462 (1978).

3.2. Levegőt-szennyező technológiai gázok tisztítása katalitikus oxidációval

Az élő és élettelen természetre káros légszennyező anyagok az ipari termelés növelésével arányban egyre nagyobb tömegben jutnak a légterbe. Károsító hatásuk kémiai és fizikai tulajdonságaiktól függően eltérő. Napjainkban különböző előírások, szabványok jelentek meg az egész világon — de elsősorban az iparilag fejlett országokban — a szennyeződés további fokozódásának megállítására, illetve csökkentésére.

A feladat megoldására szerte a világon kutatóintézetek, kutatóhelyek alakultak, amelyek az alapkutatótól a megvalósításig foglalkoznak a szennyezőanyagok megsemmisítésével, átalakításával. Jelenleg Magyarországon is egyre szélesebb körű tevékenység bontakozik ki az életfeltételek biztosítására irányuló feladatok megoldására.

A légterben lévő szennyező anyagok mennyiségének csökkentése két úton érhető el: egyrészt zárt, *hulladékmentes technológiák* kialakításával, amelyeknél nem kerül szennyezőanyag a környezetbe, illetve a fellépő szennyezőanyagok mennyisége a megengedhető határ alatt van, másrészt a szennyezésként megjelenő anyagok *utólagos eltávolításával*.

A levegőt szennyező anyagok típusai a következők:

- szilárd szemcsék, porok
- szerves gázok
- szerves gőzök és gázok
- aerodiszperz rendszerek

A *szilárd szemcsék és porok* kicsapátása a vegyipari technológiákra és üzemekre nem jellemző, bár különféle kristályos és poralakú anyagok előállítására számos üzemben folyik. Szerveslen porokat elsődlegesen a szilikátipari üzemek bocsátanak ki.

A vegyipari technológiák kapcsán kibocsátott *szerveslen gázok* körébe a nitrogén-oxidok, a kén-oxidok, a szén-monoxid, az ammonia, a kén-hidrogén, a klór, a hidrogén-klór, a hidrogén-fluorid stb. tartozik. A szerveslen gázok közül a kén-oxidok és a szén-monoxid — egyéb forrásokon kívül — elsősorban energetikai berendezések révén, főleg szilárd és folyékony tüzelőanyagok elégetése vagy tökéletlen égése során kerülnek a környezetbe.

A *szerves gázok és gőzök* főként a szerves anyagok gyártásakor (pl. oldószeres technológiák esetén), szállításkor és tárolásakor kerülnek a levegőbe.

Különösen jelentős a szénhidrogénipar okozta gáz- illetve gőzhalmazállapotú szénhidrogén szennyezés, amely a különböző technológiai műveletek kapcsán, továbbá a szállítás és a tárolás során jut a légterbe. Az egyes szerves gázok és gőzök másodlagos szennyezőanyagként is megjelenhetnek az atmoszférában, ha a képződésükhöz szükséges fotokémiai és egyéb reakciók feltételei adottak.

A járművek elterjedése is jelentősen hozzájárul a környezeti szennyeződés fokozásához. A szennyeződés részben szénhidrogénekből, részben pedig a légterbe jutó ólom vegyületekből áll. A szénhidrogénalapú szennyezések csökkentése az üzemelő motorok helyes beállításával, másrészt új motor-konstrukciók kialakításával érhető el. Az ólomszennyezés az adalékok minőségi változtatásával csökkenthető.

Az *aerodiszperz rendszerek közege gáznemű, a diszperz részecskéik szilárd (füst), vagy folyékony (köd)* halmazállapotúak. Képződhetnek diszperziós és kondenzációs aerosolok, képződésükkel az ipar legkülönbözőbb területein számolni kell.

Az aerosolok leggyakoribb képviselői: a korom, a fémoxid- és sódiszperziók, az olajos és kátrányos ködök, a savködök.

Az emissziót csökkenteni olyan eljárásokkal lehet, amelyek az egyes szennyezést okozó anyagokra hatékonyak (1–8).

Az üzemekből kikerülő szennyező anyagokat még ma is gyakran vezetik a magasabb légterekbe, ez azonban csak lokális megoldás és az esetek nagy hányadában tisztítást nem jelent. Ugyanakkor már előírások kötelezik a kibocsátókat, hogy a kéménybe való bevezetés előtt megfelelő tisztítási technológiákkal az emissziót szüntessék meg vagy olyan mértékben csökkentsék, hogy az környezeti károsodást ne okozzon.

Különböző eljárásokat alakítottak ki a szilárd és porszerű anyagok eltávolítására, valamint aerodiszperz rendszerek megszüntetésére. Ilyen célra szűrőket, mosókat, ciklonokat, elektromos leválasztókat stb. alkalmaznak.

A légszennyező gázok és gőzök eltávolítására, elsősorban a szerves gázok és gőzök kivonására azok típusától függően különféle módszerek ismereteseek: az *adszorpció*s és *abszorpció*s tisztítás, a *termikus* és *katalitikus égetés*, valamint a *kombinált eljárások*.

3.2.1.1. Adszorpció s tisztítás

Megfelelő adszorbensek segítségével a gáz-, illetve a gőzszennyezések megköthetők. Az adszorbensek porusos anyagok, rendkívül nagy, aktív mikropórusosfelülettel rendelkeznek. A megkötés a felületen történik, fizikai és/vagy kémiai adszorpció révén.

A legjelentősebb adszorbensek: az aktívszén, az alumínium-oxid, a molekulaszűrők, a szilikagél stb.

Az adszorpció s folyamat két összekapcsolódó technológiai lépésből áll, az adszorpcióból és a deszorpcióból. A tisztítási eljáráshoz mindkét lépés egyidejű megoldása szükséges (4, 5, 8).

3.2.1.2. Abszorpció s tisztítás

A gázáramok szilárd szennyeződésein kívül a gáz- és gőzhalmazállapotú szennyező anyagok is elkülöníthetők, ha a gázáramot megfelelő mosófolyadékkal intenzív érintkezésbe hozzuk. Az abszorpció s folyamatban a fizikailag oldott gáz a mosófolyadékkal, vagy mosófolyadékban oldott anyaggal, – esetleg valamely egyidejűleg oldott másik gázzal – kémiai reakcióba is léphet.

A lejátszódó kémiai reakció az abszorpció s lefolyását elősegíti, azaz az abszorpció s hatásfokot, illetve a folyadékfázis abszorpció s kapacitását növeli. Az ipar az abszorpció s folyamatokhoz számos készüléktípust alkalmaz. Az abszorpció s eljárások esetén minden esetben figyelemmel kell lenni arra, hogy a megkötődött komponensek visszanyerésekor azokat környezeti szennyezés nélkül távolítsuk el.

3.2.1.3. Termikus égetés

Egyes eljárásoknál keletkeznek olyan gáznemű melléktermékek, amelyeket nem érdemes visszanyerni (7–10, 12, 14, 16). Ezek a gáznemű melléktermékek azonban ártalmasak lehetnek az egészségre, tűzveszélyesek lehetnek, vagy kellemetlen szaghatást okozhatnak. Abban az esetben, ha ezek a gáznemű anyagok – esetleg számottevő koncentrációban – éghető komponenseket

tartalmaznak, eltávolítási lehetőséget jelent a termikus égetés, amikor is az éghető anyagok (mind a gázok, mind pedig az esetleges kondenzált részecskék) szén-dioxidra és vízre, a kén-tartalmú vegyületek pedig kén-dioxidra alakulnak.

A legtöbb szennyezett levegőáram vagy technológiai véggázáram esetében az éghető anyagok koncentrációja a gázáramban az alsó éghetőségi határ alatt van. Ezekben az esetekben kiegészítő fűtőanyagok elégetésével kell az elégetendő gázokat a teljes elégetéshez szükséges magas hőmérsékletre, kellő ideig felhevíteni. Egyébként ugyanis a gázáramban parciális oxidációval hasonlóképpen megengedhetetlen termékek keletkezhetnek. Megfelelő körülmények között a termikus égetés hatásos módszer az éghető gázok és aeroszolok eltávolítására a gázáramokból (8, 13, 19).

A legtöbb esetben az eltávolítás hatásossága nagyobb, mint 90 %. Az égető tér hőmérséklete számottevően változik a gázáramból eltávolítandó komponens minőségétől függően. Az égető berendezések általában 850–1200 °C hőmérséklettartományban működnek. Az égetés hatásossága a megfelelő oxigénellátás, az elégetendő gáz és a láng tökéletes keveredésétől, az égető tér hőmérsékletének helyes megválasztásától és a tartózkodási időtől függ.

A fő műveleti költséget a tüzelőanyag költsége jelenti. A nagyméretű égető berendezések számottevő hőhasznosítással működnek.

3.2.1.4. Katalitikus oxidáció

Sok szennyezett gázáram tartalmaz éghető komponenseket kis koncentrációban, ezek jelentős mennyiségű hő hozzáadása nélkül, közvetlenül nem égethetők el. Ezeknek a gázáramoknak a szerves komponensei gyakran nem is teljesen ismertek, így eltávolításukra a kemisorpció sem használható. Ilyen esetekben a katalitikus oxidáció az a módszer, amely elfogadható reakciókörülmények mellett ezeket a komponenseket szén-dioxidra és vízre tudja átalakítani (8, 11, 15, 26, 30).

Az eljárás leggyakrabban állóágas katalitikus reaktorokban kerül megvalósításra. A szilárd anyagok által katalizált gázfázisú reakciók a szilárd anyag felületén mennek végbe.

A gázfázisban levő komponensek katalitikus átalakítása valamely katalitikus hatású felületen (katalizátoron) a következő mechanizmus szerinti lépésekben megy végbe:

- a reagensek tömegátadása a gázáramból a katalizátor felületére,
- a reagensek aktivált adszorpciója a katalizátor aktív centrumaiban,
- abszorbeált terméket eredményező felületi reakció,
- a termikus deszorpciója az aktív centrumokról
- a reakciótermékek tömegátadása a katalizátor felületéről a fluidumba.

Az egyes lépések fontossága a bruttó átalakulás szempontjából igen különböző:

- A reagensek tömegátadása a fluidumból a katalizátor felületére és a reakciótermékek a katalizátor felületéről a fluidumba nagyon gyors kémiai reakciók, valamint kedvezőtlen áramlási viszonyok esetén jelentős. Magas hőmérséklet alkalmazásakor ez különösen számottevővé válik, mivel a reakció sebessége nagy mértékben megnő anélkül, hogy ez a tömegátadás sebességét számottevően befolyásolná.
- A reagensek és a reakciótermékek tömegátadása a katalizátor pórusaiban, olyankor jelentős, ha a viszonylag nagyméretű katalizátorrészecskék korlátozott pórusméretű nagy aktív belső felülettel rendelkeznek.
- A kémiai jelenségek, ideértve az aktivált adszorpciót és a különböző kémiai reakciólépéseket is, melyek a bruttó kémiai átalakulást eredményezik, a hőmérsékletre nagyon érzékenyek; egyes reakciólépések sebessége nagyon eltérő lehet.

A katalitikus reakciókat csoportosítani lehet a reakciók jellege és a felhasznált katalizátorok tí-

pusai szerint. Ilyen csoportosítást mutat be a 3.2–1. táblázat. Ipari jelentősége négy fő reakció-típusnak van: a szén-szén kötésnél végbemenő reakcióknak, a hidrogénezési-dehidrogénezési reakcióknak, az oxidációnak és a hidratálási-dehidratálási reakcióknak.

A szén-szén-kötést érintő reakciókban a láncszakadást, a láncépülést és az átrendeződési reakciókat a savas típusú katalizátorok gyorsítják. A felhasznált katalizátorok savak, savas tulajdonságú fémoxidok vagy peroxidok. A hidrogénezési-dehidrogénezési reakciókat bizonyos fémek, fémoxidok és fémszulfidok katalizálják. Oxidációra nemesfémeket vagy fémoxidokat használnak katalizátorként. A hidratálási reakciók katalizálására alumínium-oxidot alumínium-szilikátokat és szilikagélt használnak. Az említett anyagokat esetenként más fémekkel vagy fémoxidokkal kombinálva használják. A dehidratálással történő butadiéngyártás esetén pl. a tantált és cirkóniumot vagy csak tantált tartalmazó szilikagél a legjobb katalizátor.

Környezetvédelmi feladatok megoldásához elsősorban az oxidációs reakciók, néha egyéb reakciók megvalósítására kerül sor. Katalitikus redukciót alkalmaznak például a nitrogén-oxidok megsemmisítésére, redukáló gázként itt metánt vagy hidrogént használnak. Hasonló típusú a kén-hidrogén dehidrogénezése ill. parciális oxidációja, amikor is hidrogén és kén ill. vízgőz és kén keletkezik.

3.2.1.5. A katalitikus és termikus égetés összehasonlítása

Éghető szennyezéseket tartalmazó levegő tisztítására az iparban : főleg a termikus égetést vagy a katalitikus eljárást használják. A katalitikus égetéses eljárás csaknem minden olyan esetben alkalmas a káros szennyezések megsemmisítésére, ahol a termikus égetés használható. A katalitikus eljárás is lényegében termikus átalakítás, amely a katalizátor jelenlétében kisebb hőmérsékleten megy végbe, mint katalizátor nélkül. (8, 9) A katalitikus eljárás különösen *előnyös* a termikus égetéssel szemben kis koncentrációjú szennyezések megsemmisítésére, továbbá olyan esetben, amikor a tisztítandó gáz kis mennyisége vagy egyéb okok miatt hatásos hővisszanyerés nem valósítható meg. A katalitikus eljárás kisebb üzemi hőmérséklete miatt az üzemeltetési költség lényegesen kisebb, mint a termikus eljárás esetén. A termikus eljárás viszont érzéketlen a szennyezések (katalizátormérgek) minőségével és koncentrációjuk ingadozásával szemben.

A kétféle eljárás között választás egyértelműen csak az adott feladat ismeretében és gazdasági számítások alapján végezhető (17).

Az alábbiakban néhány irodalmi adatot mutatunk be a termikus és katalitikus eljárás gazdaságosságának összehasonlítására (22–28).

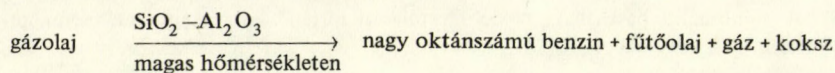
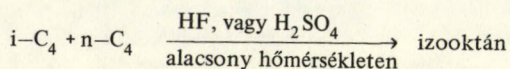
Valamely 22 000 Nm³/h teljesítményű festékszárító gázáramának tisztítási költségeire pl. a következő adatokat ismertették:

	Katalitikus eljárás (400 °C)	Termikus eljárás (850 °C)
Katalizátorpótlás	5 000 \$ év	—
Üzemköltség hőhasznosítás nélkül	42 000 \$/év	169 000 \$/év
Üzemköltség hőhasznosítással	11 000 \$/év	84 100 \$/év

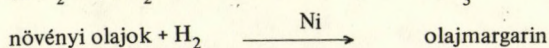
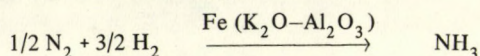
Feltételezték és a számításokor figyelembe vették, hogy a katalitikus berendezés hőmérsékletét évenként 15 °C-kal kell növelni, továbbá, hogy a katalizátort két év után ki kell cserélni. A gázáram éghetőanyag-tartalma mindkét esetben az alsó robbanási határ 20 %-a volt.

A katalitikus reakciók csoportosítása

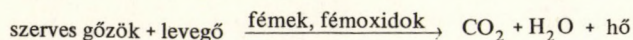
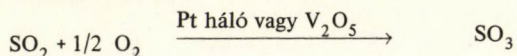
a. A szén-szén kötésnél végbemenő reakciók:



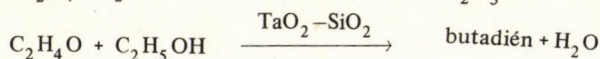
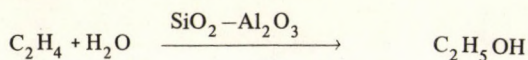
b. Hidrogénezési-dehidrogénezési reakciók:



c. Oxidációs reakciók:



d. Hidratálási-dehidratálási reakciók:



3.2-2. táblázat

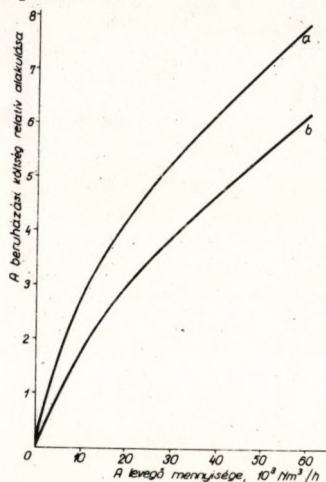
A termikus és katalitikus égetési eljárás berendezéseinek beruházási költségei

	Termikus		Katalitikus	
	Költség,%	Középérték,%	Költség,%	Középérték,%
Égő és beégető	25-20	22	6-2	3
Szabályozás	11-7	8	5-3	4
Szerelvények	7-5	6	10-4	5
Falazatszigetelés	7-4	5	7-4	5
Csővezetékek	10-5	7	6-3	4
Ventillátorok	5-3	4	4-4	3
Hőcserélő	45-35	39	35-20	25
Katalizátor	—	—	60-40	45
Szerelés	15-7	9	10-5	6

A rendelkezésre álló irodalmi adatok szerint, a katalitikus és a termikus égető berendezések beruházási költsége gyakorlatilag megegyezik, egyes esetekben a katalitikus eljárásé, a katalizátor költségétől függően kisebb is lehet.

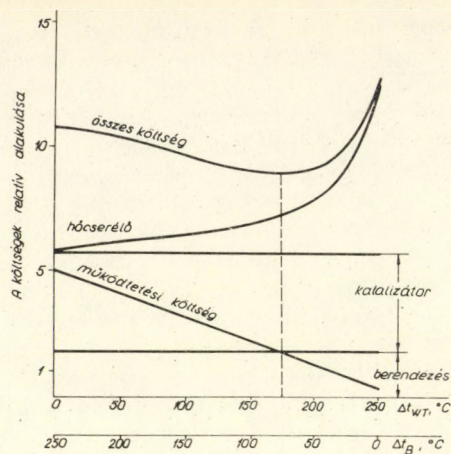
Hőcserélők alkalmazása nélkül véggáztisztító berendezést nem gazdaságos építeni, ezért mindkét technológiai eljárásnál a beruházási költségek szempontjából a hőcserélők beépítését figyelembe kell venni. A rendelkezésünkre álló adatok szerint a beruházási költségek megoszlása a kétféle eljárásnál körülbelül a 3.2–2. táblázat szerint alakul. Látható, hogy a legnagyobb beruházási tételt a termikus berendezéseknél a hőcserélő, a katalitikus égető berendezéseknél pedig a katalizátor jelenti. Megjegyezzük, hogy ezek az árak, illetve arányok nemesfém katalizátorokra vonatkoznak, a fénoxid katalizátorok ára ezeknél jóval kisebb, ezeknek kb. egytizede. Ezért fénoxid katalizátorok alkalmazásakor a berendezés beruházási költsége alatta van a termikusénak.

A 3.2–1. ábra a hőcserélőt alkalmazó termikus és a hőcserélő nélküli katalitikus berendezések árát hasonlítja össze különböző mennyiségű tisztítandó levegőre. A tisztítandó levegő mennyiségének növelésével a hőcserélő ára fokozatosan nő, és ez meghatározza a beruházás szempontjából optimális berendezés kapacitását.

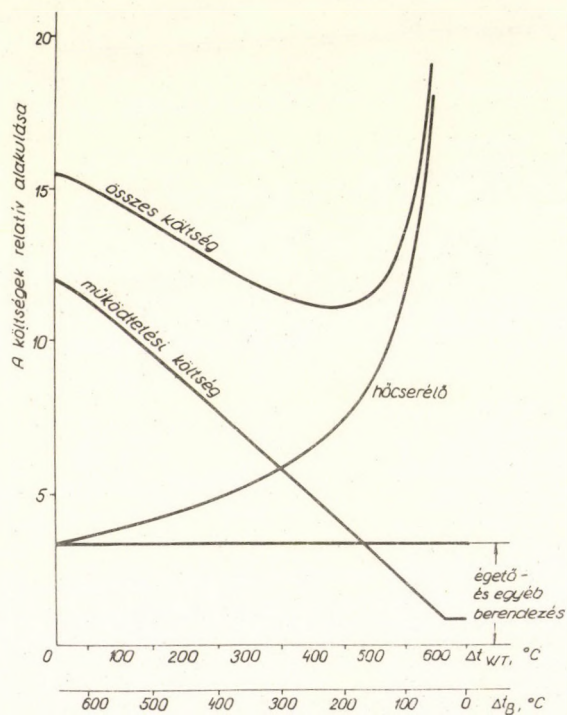


3.2–1. ábra Termikus és katalitikus levegőtisztító berendezések beruházási költsége a tisztítandó levegő mennyiségének függvényében
a – termikus égető, előmelegítővel
b – katalitikus égető előmelegítő nélkül

A 3.2–2. és 3.2–3. ábra a katalitikus és a termikus véggáztisztítás teljes évi üzemköltségét mutatja $41,9 \text{ kJ/Nm}^3$ hőértékű gázra és $10\,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ kapacitású üzemre, a hőcserélőben elért Δt_{WT} hőmérsékletváltozás és a külső hőenergia közlésével elért Δt_{B} hőmérsékletemelkedés függvényében. A 150°C hőmérsékletű tisztítandó gázokra vonatkozó ábrákból a következők láthatók: A katalitikus gáztisztító eljárásoknál az üzemi hőmérséklet 400°C körül van, ennek megfelelően az optimális összes üzemköltség kb. $\Delta t_{\text{WT}} = 175^\circ\text{C}$ és $\Delta t_{\text{B}} = 75^\circ\text{C}$ hőmérsékletemelkedéssel biztosítható. Ezzel szemben a termikus eljárások reakció hőmérséklete 800°C körüli érték, az optimális összes üzemköltséghez pedig kb. $\Delta t_{\text{WT}} = 230^\circ\text{C}$ és $\Delta t_{\text{B}} = 225^\circ\text{C}$ hőmérsékletemelkedés tartozik.

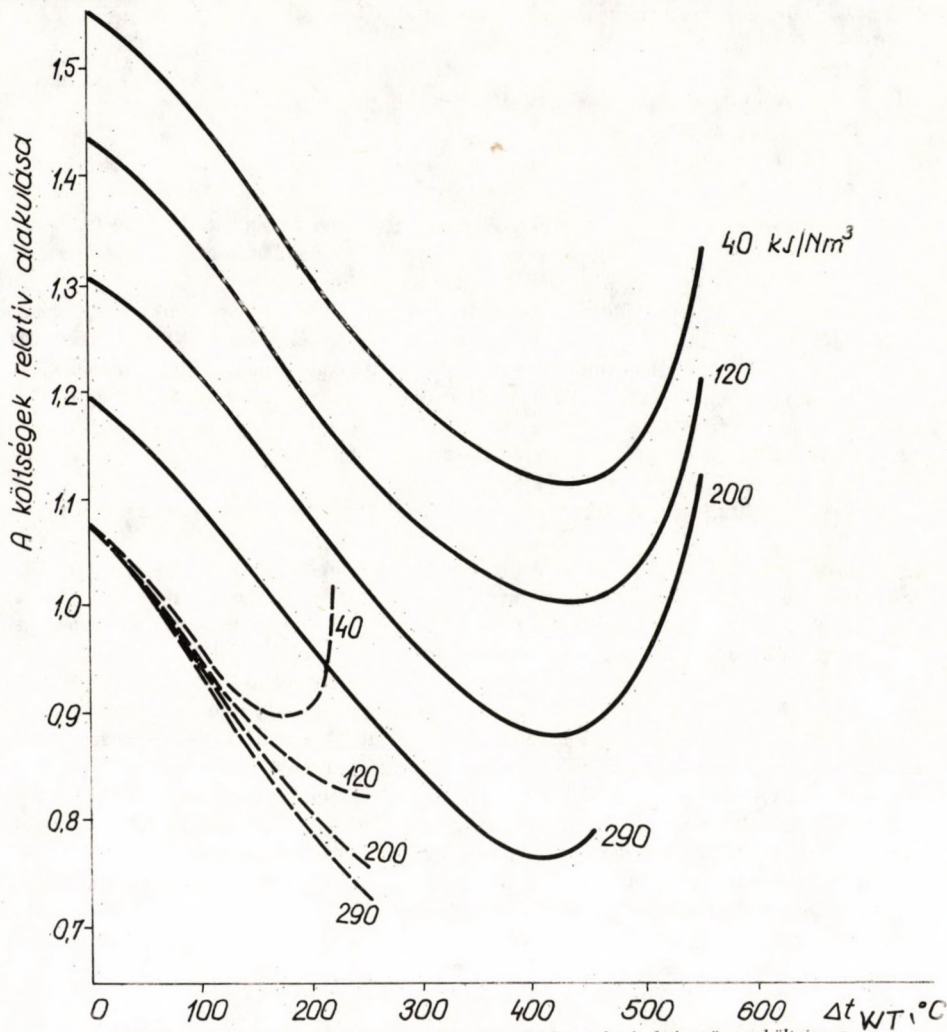


3.2-2. ábra A katalitikus levegőtisztítás éves üzemköltsége a hőcserével történő előmelegítés és a pótlólagos energiaköltség függvényében
(Kapacitás: $10\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$; a tisztítandó gáz fűtőértéke $41,9\text{ kJ/Nm}^3$)



3.2-3. ábra A termikus levegőtisztítás éves üzemköltsége a hőcserével történő előmelegítés és a pótlólagos energiaköltség függvényében
(Kapacitás: $10\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$; a tisztítandó gáz fűtőértéke $41,9\text{ kJ/Nm}^3$)

A 3.2–4. ábra a termikus és a katalitikus véggáztisztítás éves üzemköltségét mutatja be a tisztítandó gáz fűtőértéke és a Δt_{WT} függvényében. Az ábrán látható összefüggésekkel kapcsolatban megjegyezzük, hogy ha a tisztítandó gáz szobahőmérsékleten folyékony szénhidrogéneket is tartalmaz, ezeket energiatakarékossági okok miatt célszerű előzetesen leválasztani, a visszararadt kis fűtőértékű gázt pedig — az ábra tanúsága szerint — katalitikus eljárással tisztítani.



3.2–4. ábra A termikus és katalitikus levegőtisztító berendezések éves összes költsége a hőcserével történő előmelegítés és a tisztítandó gáz fűtőértéke függvényében

(Kapacitás: 10 000 Nm³/h; véggáz hőmérséklet: 150 °C; reakcióhőmérséklet: 800 °C (termikus) és 400 °C (katalitikus); évi üzemóra: 6 000 h) — termikus; - - - katalitikus
Adatok: fűtőértékek, kJ/Nm³

3.2.1.6. A katalitikus oxidációs légtisztítás katalizátorai

Megfelelő katalizátorok alkalmazásával elérhető, hogy viszonylagos kis üzemköltségek mellett is teljes tisztítás biztosítható katalitikus, láng nélküli, felületi égetéssel. A katalitikus égetésnél döntő szerepe a katalizátornak van, mely különböző típusú lehet (21, 26, 29).

Az *aktív réteg és a hordozó anyag* fajtája szerint a főbb katalizátorcsoportok a következők:

- aktív fém fémhordozón
- aktív fém oxidhordozón
- fémoxid oxidhordozón
- fémoxid fémhordozón

Az első csoportban különböző formákra kiképzett (háló, fémforgács stb.) hőálló fém a hordozó, az aktív fém platina, palládium vagy ezeknek más fémekkel alkotott ötvöze. Az oxidhordozós katalizátorok hordozója alumínium-oxid vagy kerámia.

A hordozón kialakított fémoxidok a réz, a króm, a vanádium, a mangán, a nikkel, a kobalt és a vas oxidjai, amelyek általában keverékként formájában kerülnek felhasználásra. Gyakran hordozó nélküli aktív anyagból előállított katalizátorokat is alkalmaznak. A szénhidrogének egy-máshoz viszonyított *oxidálhatóságára* néhány általános érvényű szabály állapítható meg:

- az elágazó láncú szénhidrogének könnyebben oxidálhatók, mint az egyenes láncúak;
- legkönnyebben az acetilén, majd az olefinek, majd a telített szénhidrogének oxidálhatók;
- a szénszám növekedésével a vegyületek oxidációja könnyebb;
- az alifás szénhidrogének könnyebben, az aliciklusos és aromás szénhidrogének nehezebben oxidálhatók.

Mivel az általános szabályok nem veszik figyelembe a különböző katalizátorokon az oxidáció esetleg eltérő mechanizmusát, ezeket csak kvalitatív érvényűeknek kell elfogadnunk.

A katalizátorok készítése módjának változtatásával, különböző katalizátorkomponensek jellemző kombinálásával a katalitikus tulajdonságok optimalizálhatók.

A *katalizátorok kiválasztására* ma még nem léteznek univerzális kiválasztási szabályok, amelyek logikai előfeltételek alapján lehetővé tennék az egyes termodinamikailag lehetséges reakciókhoz szükséges katalizátorok előjelzését. Jelenleg csak olyan közelítő összefüggések ismeretesek, amelyek az egyes katalizátorcsoportokra és reakciókra érvényesek.

A környezetvédelmi feladatra szolgáló, eddig ismert katalitikus berendezések fém és fémoxid katalizátorokkal működnek, melyek oxigén jelenlétében nagyon aktívak és ellenállóak, hőstabilitásuk és katalizátormérgekkel szemben tanúsított ellenállóképességük jó.

A *kereskedelemben* nagyon sokféle formájú katalizátor kapható, ezek közül a következő típusok a legelterjedtebbek:

1. Drótháló, amelyet fémmel vonnak be (Ezt a hálót rendszerint szabálytalan elrendezésben helyezik a gázáram útjába.)
2. Fémrudak, amelyeknek felületére az aktív fémet leválasztják.
3. Golyók vagy szemcsék (tabletta, Raschig-gyűrű)
4. Méhsejtformájú hordozók, amelyekre leválasztják a fém és fémoxid katalizátort
5. A katalizátor anyagából kialakított különböző formájú katalizátorok

Az utóbbi években alkalmazott méhsejtszerű hordozók használatának a kis nyomásesés, a teljes gázmenyiségnek a katalizátor egész felületén történő jó elosztása, a könnyű kezelhetőség, nagy térsebesség és a kitűnő hőstabilitás a legfőbb előnyei.

Kifejezetten környezetvédelmi feladatokra kereskedelmi forgalomban katalizátor nem kapható, katalizátor csak az eljárással, ill. berendezéssel együtt kerül forgalmazásra.

3.2.1.7. A katalitikus oxidációs eljárás alkalmazási területei

Az alábbiakban röviden összefoglaljuk azokat a vegyülettípusokat és felhasználási területeket, amelyekre a katalitikus oxidációs eljárások saját vizsgálataink szerint és irodalmi adatok alapján hatásosan alkalmazhatók.

a. Oxidálható vegyületek

- Normál alkének, izoalkének, cikloalkének
- Alkadiének, cikloalkének
- Aromás szénhidrogének
- Alkohokok
- Merkaptánok, diszulfidok
- Aminok
- Indol, szkatol
- Szén-monoxid
- Ammónia
- Kén-hidrogén
- Karbonil-szulfid stb.

b. Alkalmazási területek

- Általános alkalmazások:
 - Textilkészítő műveletek gőzei
 - Nyomdafestékek szárítása
 - Nyomdai berendezések gőzei
 - Derítők, szennyvíztelepek szaganyagai
 - Szén-monoxid konverziója
 - Nukleáris erőművek forróvízes reaktorának primer ciklusában keletkező hidrogén oxidálása
 - Műtők elszívott gáza
 - Üzemi konyhák, vendéglátóipari létesítmények elszívott gáza
- Vegyipar:
 - Intermedierek gyártása
 - Petrolkémiai műveletek véggázai
 - Aminok gyártásának véggáza
 - Etilén-oxid-mosás utáni véggáz
 - Ftálsavanhidrid gyártás véggáza
 - Festékgyártási gőzök
 - Műanyag, ragasztóanyagok gyártása, hőkezelése
 - Műanyaglágyítók gyártása

Műszál és műbörgyártás véggázai

Gyógyszeripar:

Fermentációs eljárások véggáza

Porlasztásos szárítók gáza

Kén- és nitrogéntartalmú vegyületek szintézise során keletkező gázok

Állati szervekből (pl. máj) hatóanyagot kinyerő eljárások

Biológiai gyártási folyamatok

Szennyvízkezelő és derítő rendszerekből felszabaduló bűzös gázok

Katalizátorok regenerálásakor keletkező gázok

Növényvédőszer-gyártás során keletkező véggázok

Kőolaj- és földgázipar:

Parafinviaszok gyártása

Kőolajfinomítók, kokszkemencék, valamint a földgáztisztítás véggázából kén-hidrogén-el-távolítás

Bitumenoxidációs véggázok tisztítása

Élelmiszeripar:

Mogyorópörkölő véggáza

Kávépörkölő véggáza

Konzervdobozok litografálása, lakkozása,

Oldószergőzök, festékek bomlástermékei

Húsfeldolgozó üzemek, füstölők gázai

Növényolajgyár: olaj szagmentesítése

Vágóhidak faggyúolvasztó és zsírfőző berendezései

Hagymaszárítók véggáza

Állati maradványokat feldolgozó üzemek

Fermentációs takarmányélesztő-gyártás

Szeszgyártás

Papíripar:

Cellulózgyártás gázai

Gumiipar:

Gyártási eljárásokban (hőkezelés, bevonás) keletkező gázok és oldószergőzök

Gépipar, gépjárműgyártás:

Fémfelületek tisztítására és festésére használt oldószerek gőzeinek megsemmisítése (szén-hidrogének, klórozott szénhidrogének, oxigéntartalmú vegyületek)

Festékek beégetésére használt kemencék gáza

Huzalok lakkozása

Litografáló kemencék gázai

Varnish-lakkok gyártása és leegeresztése

Műszeripar:

Oldószerek levegőben

Felületek tisztítása és zsírtalanítása

3.2.2. ELJÁRÁS- ÉS KATALIZÁTOR KUTATÁS KATALITIKUS VÉGGAZTISZTÍTÁSRA

A Magyar Ásványolaj- és Földgázkísérleti Intézetben folyó kutatómunka elsődlegesen a technológiai véggázokban lévő szénhidrogén-szennyeződések eltávolítására irányul. Mint az előzők is mutatják, az energiatakarékosságot figyelembe véve az a megoldás célszerű, ahol — ha szükséges — kombinált eljárással a szénhidrogének kondenzálható, illetve ad és abszorbeálható részeit előzetesen leválasztjuk és a visszamaradó komponenseket katalitikus úton alakítjuk át az emberi környezetre nem ártalmas szagtalan anyagokká.

A kombinált eljárások alkalmazása az egész világon egyre inkább előtérbe kerül, mivel a viszszanyert oldószerek, szénhidrogének közvetlenül vagy tisztítással a technológiákban felhasználhatók.

A katalitikus oxidáció során az oxidációra hajlamos anyagok a szükséges oxigén jelenlétében viszonylag alacsony hőmérsékleten kevés energia felhasználásával olyan oxidációs terméké alakíthatók, amelyek könnyen megköthetők (vizes mosással) vagy megkötés nélkül a levegőben kibocsáthatók anélkül, hogy környezeti ártalmat okoznának.

Az Intézetben folyó kutató munkában *fém- és fémoxidalapú katalizátorok* kifejlesztésével is foglalkoztunk. Jelenleg mindkét típusú katalizátort szabadalom védi és a kapcsolatos gyártási háttér is biztosított.

3.2.2.1. Fémkatalizátorok

A katalitikus oxidációs gáztisztítási eljárásokban általában nagy fajlagos felületű és kis áramlási ellenállású, szilárd hordozóra réteg formájában felvitt katalitikus aktivitású fém- vagy fémvegyületet tartalmazó katalizátorokat használnak. A fém felvitele a hordozó felületre oldatból vagy szuszpenzióból történhet impregnálással, adszorpcióval vagy ioncserével, lecsapással vagy elektrolitikus módon a hordozó előzetes kezelése mellett. A felvitelt rendszerint szárítás, majd redukció követi.

A katalizátorok gyártására alkalmazott eljárásokban a katalitikus aktivitású anyag jelentős része a reagáló anyagok számára hozzáférhetetlen vagy nehezen hozzáférhető. Így például pasztillák, szemcsék, fémhuzalok, huzalszövetek esetében vagy a szokásos hordozókra a szokásos eljárásokkal felvive az aktív anyag nehezen szabályozható, változó vastagságú rétegekbe kerül. Ezek a katalizátorok az összetételtől kezdve a készítmény módig számtalan eltérést mutatnak, de az közös bennük, hogy valamely többé-kevésbé iners hordozó felületén, egymástól különböző mértékben elválasztott fémrészecskékből állnak.

A katalitikus aktivitású anyag felvitele a hordozóra gondosan szabályozott körülmények között úgy végzendő, hogy a hordozón egyenletes, vékony, a feladattól függően megválasztható sajátságú katalitikus aktivitású réteg alakuljon ki. (15, 18, 29.)

Az Intézetben kifejlesztett MPS-jelű katalizátorok hatóanyaga fémtartalmú mikrokristályokból álló vékonyréteg — a konkrét feladatnak megfelelően megválasztott fémből vagy különböző fémekből, beleértve a nemesfémeket is — amelyet tetszés szerinti alapanyagú és formájú hordozó felületre visznek fel.

A nagy mechanikai szilárdságú, kitűnő hőlkésállóságú, hordozós katalizátor számos időn keresztül ismételtén képes károsodás nélkül 800–1000 °C körüli hőmérsékletet elviselni. A katalizátor műszaki adatait a 3.2–3. táblázat tartalmazza.

A katalizátorfejlesztéssel kapcsolatos vizsgálatokat gázkromatográfiás mikroreaktorban végeztük. A gázkromatográf-mikroreaktor rendszer kapcsolási rajzát a 3.2–5. ábra szemlélteti. A reaktor mellékáramban csatlakozott a gázkromatográfhoz, melybe a reaktorba belépő, ill. távozó gázelegyből a rendszer megbontása, ill. a kísérleti körülmények megváltoztatása nélkül tudtunk mintát bemérni.

Az általunk kifejlesztett katalizátorokkal különféle szennyezéseket tartalmazó levegő tisztítására meghatároztuk a konverzióértékeket a hőmérséklet, a szennyezőanyag koncentráció és a tartózkodási idő függvényében. Ezeket a méréseket a 3.2–4. táblázatban felsorolt anyagokra végeztük el.

A 3.2–6. ábrán példaképpen bemutatjuk a 35g/m³ metanolt tartalmazó metanol – levegő elegy konverzió-idő mérési adatait különböző hőmérsékletekre

A 3.2–7. ábrán néhány modellanyag konverzió-hőmérséklet görbét ábrázoltuk.

A kifejlesztett eljárás elvi kapcsolási vázlatát a 3.2–8. ábrán mutatjuk be.

A tisztítandó gázáramot az 1 ventilátor az 5 hőcserélőn keresztül juttatja a 2 előmelegítőbe, ahol azt közvetlen gáz vagy olajtüzeléssel, elektromos fűtéssel stb. a szennyező komponensek minőségétől és koncentrációjától függően 80–500 °C, általában 100–300 °C hőmérsékletre melegítjük. A 3 katalitikus reaktorban elhelyezett MPS-jelű fémkatalizátorral bensőségesen érintkezve a szerves szennyeződések szén-dioxiddá és vízzé, a heteroatomokat tartalmazó vegyületek pedig kén-dioxiddá és nitrogénné alakulnak. A gázáram közvetlenül vagy a 2 előmelegítőn keresztül, hőcsere után a 4 kéménye át a szabadba távozik.

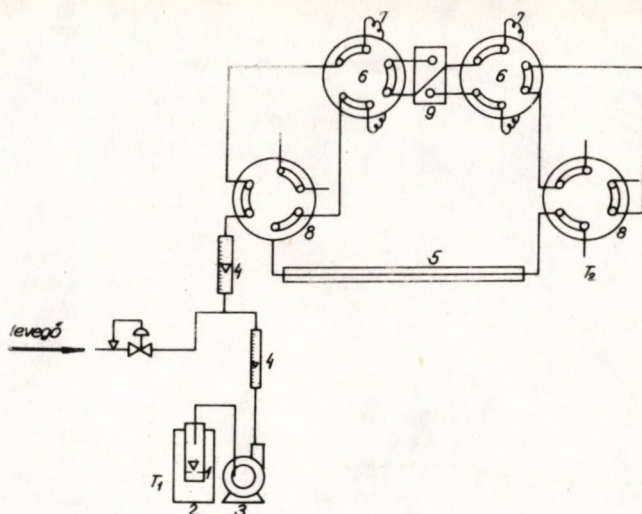
3.2–3. táblázat

A katalizátorok műszaki adatai

Forma	Raschig	Lemez	Golyó	Monolit (méhsejt)*
Méret	5–35 mm	max. 1800 mm	5–25 mm	
Litersúly	0,8 kg	0,7 kg	1,0 kg	0,9 kg
Szabadtérfogat	50 %	60 %	60 %	30 %
Felső hőmérséklet	1000 °C	450 °C	800 °C	900 °C
Üzemi hőmérséklet	180–450 °C	180–350 °C	180–450 °C	180–450 °C
Térsebesség	10–50 000 h ⁻¹	20–50 000 h ⁻¹	20–100 000 h ⁻¹	20–200 000 h ⁻¹

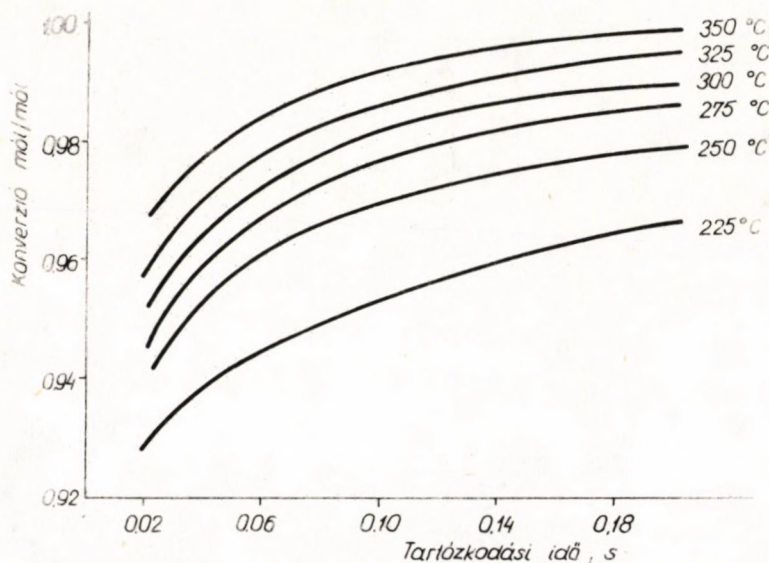
Élettartam: 10 000 üzemórát az eredeti aktivitás 98 %-a.

*A hordozó hazai gyártása jelenleg megoldatlan.

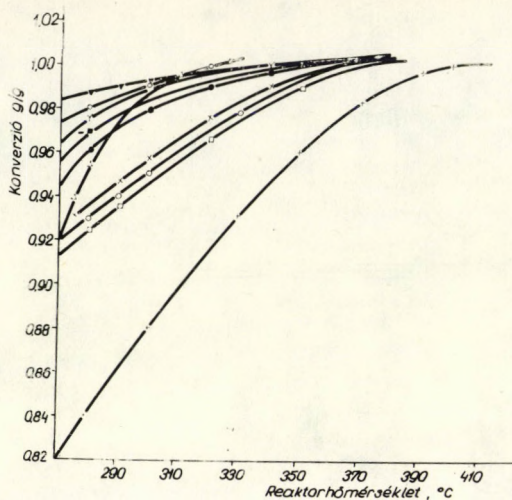


3.2-5 ábra A katalizátorfejlesztésben alkalmazott gázkromatográf-mikroreaktor rendszer vázlata

1 – modellanyag, 2 – termosztát, 3 – ventilátor, 4 – rotaméter, 5 – mikroreaktor, 6 – bemérőcsap, 7 – mintatérfogó, 8 – öblítőcsap, 9 – gázkromatográf

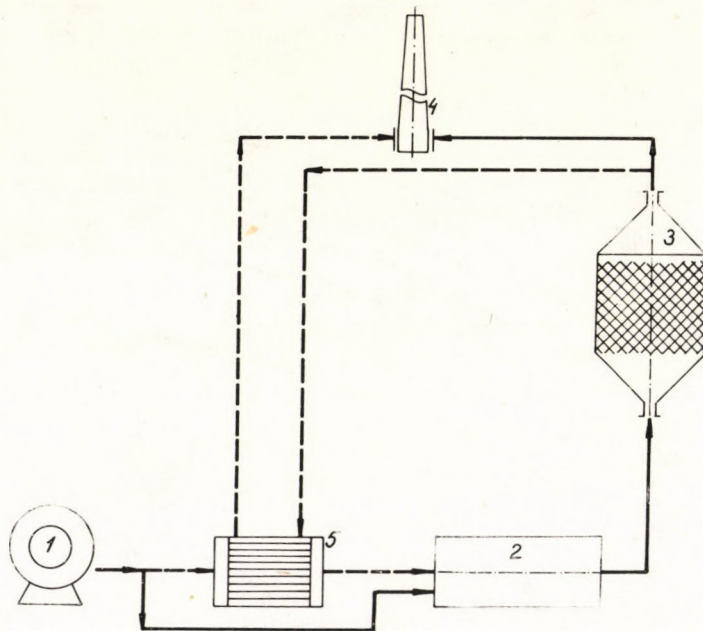


3.2-6 ábra A metanol konverziója a tartózkodási idő függvényében
Metanolkoncentráció: 35 g/m^3 , katalizátor MPA-7-4



Térsebesség: $10\,000\text{ h}^{-1}$
+ ciklohexán (6 g/m^3 koncentrációban)
□ n-hexán (6 g/m^3)
x n-heptán (6 g/m^3)
o n-nonán (6 g/m^3)
▼ metanol (10 g/m^3)
● formaldehid ($0,6\text{ g/m}^3$)
△ Shellsol A (12 g/m)
■ benzol (6 g/m^3)
— toluol (6 g/m^3)
Y xilol (6 g/m^3)

3.2-7. ábra Modellanyagok konverziója MPA-7-4 jelű katalizátoron



3.2-8. ábra A kifejlesztett katalitikus oxidációs eljárás vázlata

1 – ventilátor, 2 – előmelegítő, 3 – katalitikus reaktor, 4 – kémény
5 – hőcserélő

A kísérlethez használt vegyületek

Szénhidrogének:	metán etán n-pentán, n-heptán n-hexán, n-nonán ciklohexán 2,2 4-trimetil-pentán benzol toluol xilolok tetralin
Oxigéntartalmú vegyületek:	metanol etanol butanol aceton etil-acetát etil-karbitol dietil- és metil-etil-éter formaldehid szén-monoxid
Kéntartalmú vegyületek:	metil-merkaptán etil-merkaptán butil-merkaptán amil-merkaptán karbonil-szulfid dimetil-szulfid butil-szulfid
Oldószerek:	Shellsol-A Aromasol Mavesol DS Helux
Fosfortartalmú vegyületek:	O-etil-S, S-dipropil-ditio-foszfát O,O-dietil-S-etil-dimetil-ditiofoszfát

3.2.2.2. Fémoxid katalizátorok

A fémoxid katalizátorok kialakításakor arra törekedtünk, hogy olyan fémoxidokat használjunk, melyek nagy mennyiségben hozzáférhetők, azaz a hazai bányatermékként elérhetők, illetve viszonylag olcsón beszerezhetők. Ennek megfelelően magán-vas-oxid, vas-oxid/mangán-oxid/króm-oxid, vas-oxid/mangán-oxid/réz-oxid katalizátorokat alkalmaztunk hordozó nélkül formázva, tablettá, golyó és Raschig-gyűrű alakjában (10–13, 20). Kísérleteket végeztünk alumínium-oxid hordozóra felvitt nikkel-oxid, réz-oxid, vas-oxid, kobalt-oxid, króm-oxid katalizátorokkal a katalitikus hatás változtatására. A kialakított és iparilag jelentős tételekben előállított katalizátor fémoxidkeverék, fő alkotó része a mangán- és vas-oxid, amely promotorként alkáli- és földalkáli fémeket tartalmaz.

A katalizátor előállításakor, a kiinduló komponensek a karbonátok, amelyeket termikus bontással alakítunk át oxidokká. A karbonátbontással egyidőben végbemenő oxidáció eredményezi, hogy a komponensek a legnagyobb oxidációs fokú stabil állapotba kerülnek. A karbonátos keverékről készített termogravimetriás felvételt a 3.2–9. ábrán mutatjuk be. A komponensek a felvétel szerint 330 és 795 °C körül alakulnak át oxiddá. Ennek megfelelően a katalizátor előállításakor a karbonátos bontást 800 °C-on hajtjuk végre. A 800 °C-os hőkezelés hatására a katalizátort alkotó komponensek karbonátos formája elbomlik és stabil oxidos forma alakul ki, amelyet a 3.2–10 ábrán látható termogravimetriás felvétel igazol. Az ábra szerint a hőkezelt katalizátorban hő hatására érdemi változás nem következik be. A termikus kezeléssel kialakított oxidkatalizátort tablettá, vagy Raschig-gyűrű formában alkalmazzuk.

A katalizátorformátumok a mechanikai szilárdságát két úton biztosítjuk:

– Felhasználjuk azt a körülményt, hogy a katalizátorban kisebb koncentrációban szilícium-dioxid is jelen van és ez a katalizátorhoz adagolt alkáli fémekkel üvegszerű képződményt hoz létre, amely egyenletes eloszlásban a katalizátornak mintegy vázszerkezetet kölcsönöz. A katalizátor mechanikai tulajdonságai a hőmérséklettel, az alkálifémekkel, illetve a szilícium-dioxid koncentrációjával befolyásolhatók. Ha az üvegesedés nem túlzott mértékű, az a katalizátor aktivitását nem befolyásolja. (M–4 katalizátor)

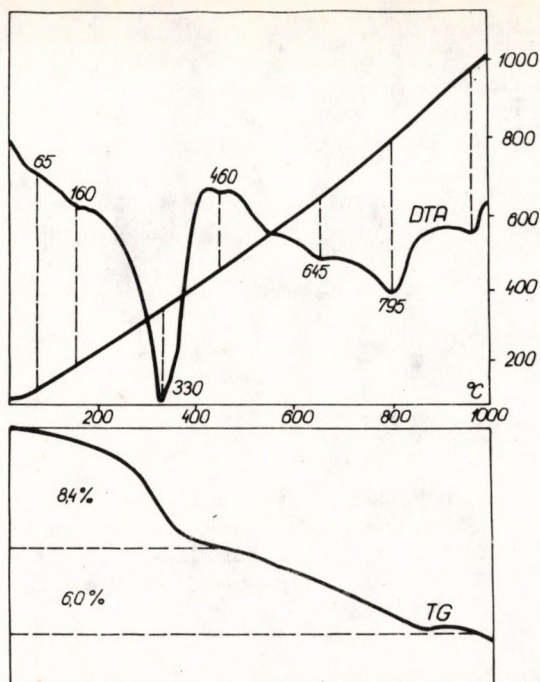
– A hőkezelt és karbonátmentes katalizátorhoz 5–20 s%-ban kénmentes cementet adunk a kívánt mechanikai szilárdság biztosítására. Ebben az esetben a másodszori hőkezelés elmarad, kizárólag a kész katalizátor visszamaradó nedvességét távolítjuk el 120 °C-on szárítással (M–5 katalizátor).

A katalizátorok jellemző adatait a 3.2–5. táblázat tartalmazza.

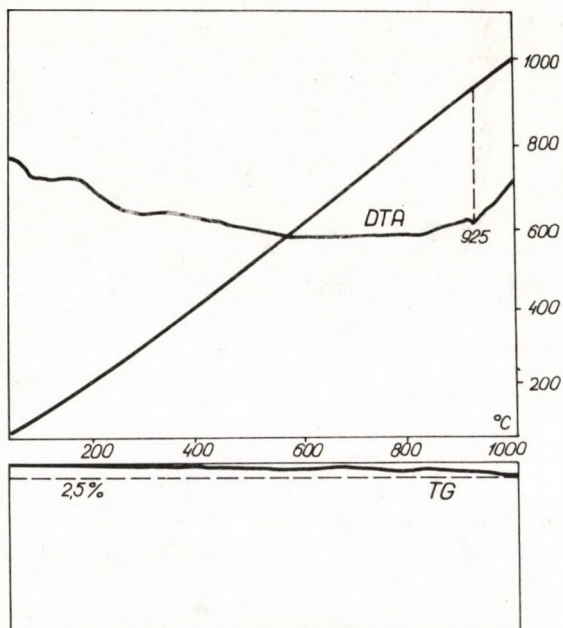
3.2–5. táblázat

A katalizátor jellemző adatai

Megnevezés	M–4	M–5
Litersúly 10 x 10 mm-es tabletták esetén, kg/l	1,6	1,43
Sűrűség, g/cm ³	3,63	3,74
Mechanikai szilárdság, MPa	2,1	2,6
Látszólagos porozitás, %	12,6	13,4
Zsugorodás, % (800 °C, 6h)	0,25	0



3.2-9. ábra A fémoxid katalizátor nyersanyagának termogravimetriás vizsgálata



3.2-10. ábra A fémoxid katalizátor termogravimetriás vizsgálata

A laboratóriumi és üzemi méretekben előállított katalizátornak aktivitás vizsgálatát integrális csőreaktorban végezzük. A reaktor térfogata 0,4 l. A katalizátor a reaktorban 4 db tálcán oszlik meg, valamennyi tálcán a hőmérséklet termoelem méri és írószerkezet rögzíti.

A reaktor hőmérsékletét részben a reaktor hőmérsékletére előmelegített levegő, részben a reaktor elektromos fűtése biztosítja. A laboratóriumi berendezés hőmérséklete 500 °C-ig növelhető. Maximális terhelhetősége 4 m³/h levegő. A laboratóriumi berendezésnél a vizsgálni kívánt szennyező anyagokat részben párologtatással, részben mikroszivattyú segítségével visszük az elpárologtatóba. Célunk, hogy a levegőszennyező anyagok koncentrációját széles koncentráció határok között biztosítsuk.

A katalizátor aktivitását különböző típusvegyületek oxidációjával tanulmányoztuk. Laboratóriumi körülmények között vizsgáltuk a n-hexán, a benzol, az acetaldehid, a metilalkohol, a xilol, az etil-acetát, a PVC feldolgozásban lágyítóként használt, különböző ftalátok (dioktil-, dibutil- és diheptil-ftalát) katalitikus oxidálhatóságát.

a. A n-hexán gőzeinek katalitikus oxidációja

A vizsgálatok során a tisztítandó levegő n-hexán tartalmát 1000 és 5000 mg/kg között változtattuk. A katalitikus reaktor hőmérséklete 300, 400 és 500 °C, terhelése 2500 m³ levegő/h katalizátor volt. A mérési eredmények azt mutatják, hogy a fémoxidkeverékből álló katalizátor 400 °C-on és 3000 mg/kg koncentráció nagyságrendben a n-hexán gőzeit 95% felett alakítja át szén-dioxiddá és vízzé.

b. Benzolgőzök katalitikus oxidációja

A tisztítandó levegő szennyezőanyag-tartalmát (benzol) 1000 és 5000 mg/kg között változtattuk. A reaktor terhelése 2500 m³ levegő/h m³ katalizátor volt. Méréseink szerint a fémoxid keverékből álló katalizátor 400 °C-on és 3000 mg/kg koncentráció nagyságrendben a benzol-gőzöket 90% felett oxidálja.

c. Acetaldehidgőzök oxidációja

Az acetaldehid levegőből való eltávolítására 250, 300, 350 °C reaktorhőmérsékleten végeztünk kísérleteket. A katalizátorterhelés laboratóriumi adatokból számítva 2200 m³ tisztítandó levegő/h m³ katalizátor volt. A reaktoron átfolyó levegő acetaldehid tartalmát 500 és 5000 mg/kg között változtattuk. Ezek alapján megállapítható volt, hogy 250 °C-on az acetaldehid akkor távolítható el maradéktalanul, ha koncentrációja 500–550 mg/kg-nál kisebb. Nagyobb koncentráció esetén az átalakulás határfoka csökken. 300 °C-on az előbbinek mintegy háromszorosa maradéktalanul átalakul. Leghatásosabb a 350 °C-on végzett oxidáció, ezen a hőmérsékleten az 5000 mg/kg mennyiségű acetaldehid is teljesen eltávolítható.

d. A metilalkohol gőzeinek oxidációja

Méréseinknél a kísérleti reaktor hőmérsékletét 250, 300, 350 °C-on tartottuk. A reaktor terhelése 2500 m³ levegő/h m³ katalizátor volt. Az oxidálandó metilalkohol mennyiségét 600–8000 mg/kg között változtattuk.

Megállapítottuk, hogy 1000–1200 mg/kg mennyiségű metilalkohol 300 °C-on, 4000–8000 mg/kg koncentrációban 350 °C-on tökéletesen átalakul.

e. Dioktil-, dibutil- és diheptil-ftalát gőzök katalitikus oxidációja

Dioktil-ftalát esetén a kísérleteket 2500 és 5000 m^3 levegő/h/ m^3 katalizátor terhelésnél hajtottuk végre. A kontaktidő a kísérleti hőmérséklettől függően változott, 2500 m^3 levegő/h/ m^3 katalizátor terhelésnél 250 °C-on, 0,36 s 300 °C-on, 0,33 s, 350 °C-on 0,30 s és 500 °C-on 0,24 s volt.

Ezek alapján megállapítottuk, hogy 2500 m^3 levegő/h/ m^3 katalizátorterhelés mellett 250 °C-on már 115–150 mg/kg dioktil-ftalát jelenlétében is csak 64, illetve 50 %-os átalakulás érhető el. A reaktor hőmérsékletét 350 °C-ra növelve 95%-nál nagyobb konverzió érhető el, és 240–450 mg/kg koncentráció esetén általában 95–97%-os konverzióval számolhatunk.

Megvizsgáltuk, hogy a terhelést kétszeresére növelve milyen konverziós értékeket kapunk. Eszerint 5000 m^3 levegő/h/ m^3 katalizátor terhelés mellett 140–200 mg/kg dioktil-ftalát koncentrációra 250 °C-on 84–86%-os átalakulást értünk el, 450 °C-ra növelve a reaktor hőmérsékletét, már 200–300 mg/kg mennyiségű dioktil-ftalát is 100 %-os konverzióval oxidálódott.

Dibutil- és diheptil-ftalát esetén a katalizátor terhelése 2500 m^3 levegő/h/ m^3 katalizátor, a reakció hőmérséklete 350 °C volt, a szennyezőanyag-koncentrációt pedig 70–400 mg/kg között változtattuk.

f. A xilol katalitikus oxidációja

A xilol katalitikus oxidációjakor a reaktor terhelését 1250 és 2500 m^3 levegő/h/ m^3 katalizátor értékeken tartottuk. A tisztítandó levegőt 2,55–5,22 g/ m^3 mennyiségű xilollal szennyeztük. A reaktor hőmérséklete 355 és 540 °C között változott. A vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy 1250 m^3 levegő/h/ m^3 katalizátor terhelés mellett 2,5–3 g/ m^3 mennyiségű xilol 325 °C-nál nagyobb reaktorhőmérsékleten minden esetben 90 %-nál nagyobb konverzióval oxidálódott.

g. Az etil-acetát katalitikus oxidációja

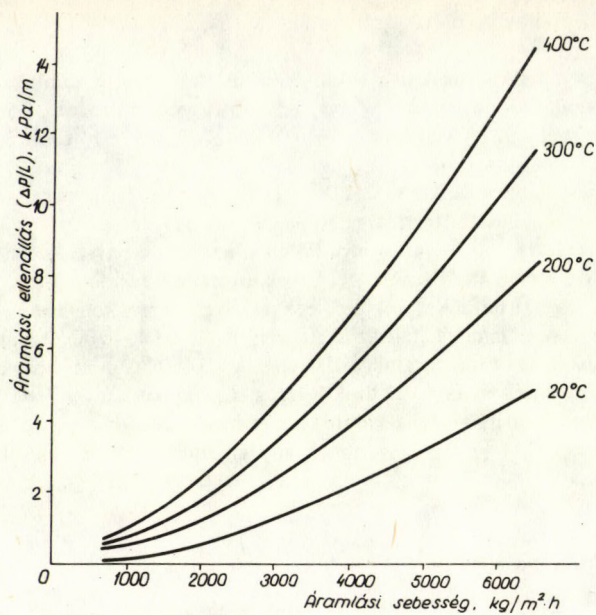
Az etil-acetát katalitikus oxidációját minden esetben 2500 m^3 levegő/h/ m^3 katalizátor terhelésnél vizsgáltuk. A reaktor hőmérsékletét 340 °C-tól 540 °C-ig az etil-acetát koncentrációját 3,15 g/ m^3 -tól 9,01 g/ m^3 -ig változtattuk. Az eredmények nyomán kiadódott, hogy 3,15 g/ m^3 etil-acetát már 340 °C-on 97,5 %-os konverzióval oxidálódik és a hőmérséklet növelésével 100 %-os konverzió is elérhető.

3.2.2.3. A katalizátorok áramlástanai viselkedése.

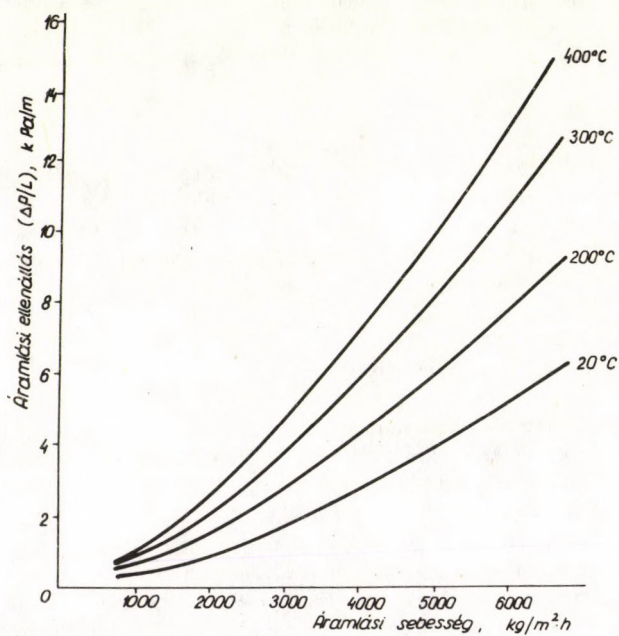
A különböző alakú hordozók áramlástanai viselkedése számottevő eltérést mutat. A katalizátorok kialakításakor és értékelésekor szem előtt kell tartani a gazdaságos üzemelést lényegesen befolyásoló tényezők – hatásosság, élettartam, üzemi hőmérséklet stb. – között a hordozók hidraulikai ellenállását is. A hidraulikai ellenállás határozza meg a munkagép szükséges nyomómagasságát.

Különböző formájú hordozók áramlástanai viselkedését határoztuk meg. A berendezésen átáramló levegő mennyiségét turbinás áramlásmérővel, a katalizátorrétegen létrejövő nyomásesést U-csöves manométerrel, a gázáram hőmérsékletét ellenálláshőmérővel mértük.

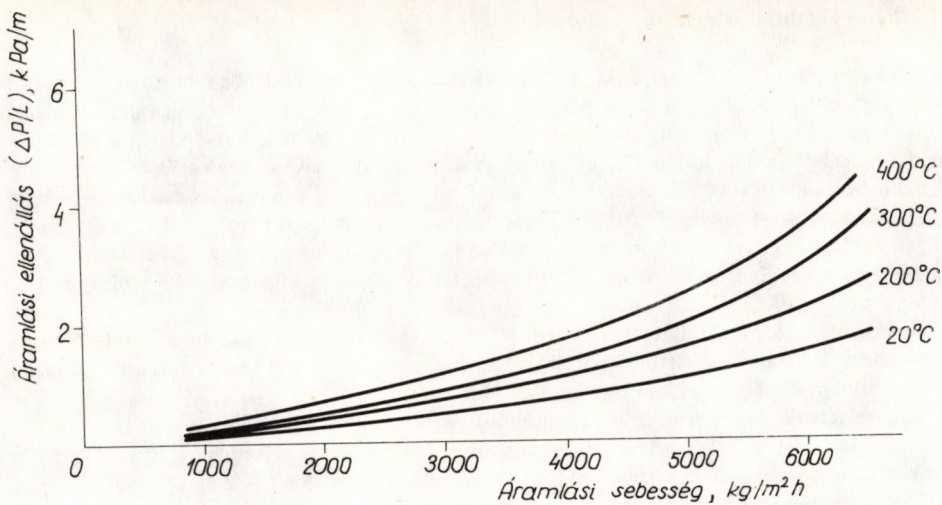
A mérési adatok alapján szerkesztett görbéket a 3.2–11., a 3.2–12., a 3.2–13. és a 3.2–14. ábrán mutatjuk be.



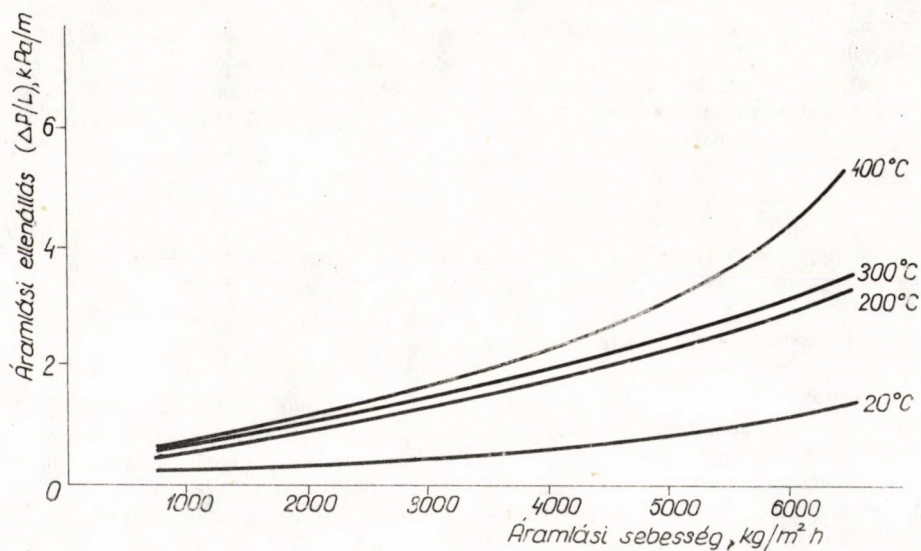
3.2-11. ábra 5 mm átmérőjű, golyó alakú hordozó áramlási ellenállása



3.2-12. ábra 5 mm átmérőjű, Raschig-gyűrű alakú hordozó áramlási ellenállása



3.2-13. ábra 10 mm átmérőjű, Raschig-gyűrű alakú hordozó áramlási ellenállása



3.2-14. ábra 3 mm átmérőjű, csőalakú hordozó (rendezett töltet) áramlási ellenállása

3.2.2.4. A katalizátorok aktivitásváltozása

Bár a katalizátorok nem vesznek közvetlenül részt az oxidációs reakcióban, mégsem működnek megfelelő karbantartás nélkül. A katalizátorokat időszakonként mosni kell a katalizátor aktív felületét fedő és az aktivitást csökkentő korom és piszok eltávolítására. A magas hőmérsékletű kemencékben, különösen a festék, zománc és lakkebeégető kemencék gázáramait tisztító berendezésekben, az eredeti festékanyagból származó pigmentek és esetlegesen egyéb nagy fedőképességű anyagok szintén előidézhetik a katalitikus aktivitás csökkenését. Az olyan gázáramban, amely egyáltalán nem tartalmaz katalizátormérgeket, a katalizátorok átlagos élettartama 1 és 3 év között változik. Ezután aktiválásuk mindenképpen szükségessé válik.

A fémkatalizátoroknál a foszfor, a szilícium és a cink olyan anyagok, amelyekről közismert, hogy a katalizátor élettartamát számottevően megrövidítik. A vas, a vanádium és az arzén szintén veszélyes katalizátormérgek.

A fém- és fémoxidkatalízisnél a halogéntartalmú és kéntartalmú vegyületek is rontják a katalizátor működését. A halogének elemi formában is hasonlóképpen viselkednek.

A gázáram által magával ragadott szilárd részecskék a katalizátor felületét takarják, ilyen módon mechanikai mérgeződés jön létre. Ezt megelőzendő a gáz előzetes tisztítása szükséges (pl. porleválasztás).

Arra a kérdésre, hogy a katalizátorok korai dezaktiválódása az üzemi megvalósítás során bekövetkezik-e, csak üzemi mérések alapján lehet biztonsággal válaszolni.

A katalizátor felülete bizonyos esetekben a ráakodott anyagtól megtisztítható, pl. a vasrészecskéket el lehet távolítani oxálsavas mosással. Bizonyos esetekben a katalizátor felületére kokszt rakódhat le. Ez elsősorban akkor következik be, ha a nagymolekulájú szerves anyagot tartalmazó gázáramot nem melegítik elő kellőképpen, vagy ha az eljárás során a betáplált gázáramban az oxigén mennyisége a tökéletes oxidációhoz nem elegendő. Az így lerakódott kokszt részleg leégethető, de oxidációját csak nagyon óvatosan szabad végezni.

A gáz vízgőztartalma a katalizátor hatásosságát nem csökkenti, sőt bizonyos esetekben, az oxidációs folyamat lejártságát javíthatja.

3.2.3. ÜZEMI KÍSÉRLETEK ÉS ÜZEMI MEGVALÓSÍTÁSOK A KIDOLGOZOTT KATALITIKUS OXIDÁCIÓS ELJÁRÁSOK ALAPJÁN

3.2.3.1. Fémkatalizátoros kísérletek és üzemi kísérletek

Ipari megbízások alapján technológiai megoldásokat dolgoztunk ki egyebek mellett állati eredetű szerek feldolgozása során keletkező bűzös gázáramok szagtalanítására, festőüzem oldószeres légszennyezésének megszüntetésére, gyógyszergyártási technológiából felszabaduló metil-merkaptán, a finomvegyszergyártás melléktermékeként keletkező karbonil-szulfid, valamint talajfertőtlenítőszeres gyártósorából távozó tiofoszforsav-észterek katalitikus oxidációjára (14, 16–18, 30, 31).

Üzemi kísérletek végzéséhez egy 60 Nm³/h kapacitású elektromos előmelegítővel ellátott és két 1000 Nm³/h kapacitású közvetlen betüzelésű olajégős katalitikus oxidációs berendezést építettünk.

Laboratóriumi és üzemi méréseket végeztünk pl. gépgyár festőműhelyében keletkező oldószergőzök megsemmisítésére katalitikus oxidációval. A mikroreaktorral laboratórium-

ban meghatározott fő paraméterek és az ugyanilyen módszerrel kiválasztott katalizátoron üzemi méréseket végeztünk a festőműhelyből távozó oldószertartalmú levegő oldószerekomponenseinek megsemmisítésére, tág határok között változtatva a folyamat fontosabb paramétereit, a térsebességet, a reaktor hőmérsékletét és a belépési oldószerkoncentrációt. A különféle oldószerekből modellelegyeket is készítettünk és a vizsgálatokat ezekkel is elvégeztük.

Megállapítottuk, hogy az általunk vizsgált hőmérséklet, térsebesség és koncentrációtartományban a műveleti körülmények helyes beállításával az oldószergőzők legalább 98 %-os konverzióval megsemmisíthetők. Az egyes egyedi oldószerekomponensek (etilénglikol, etilkarbitol) esetében jelentkező közbenső oxidációs fokú termékek a modellelegy oxidációjakor nem jelentkeztek, úgyszintén nem jelentkezett az egyedi komponensek esetében, a nem megfelelő műveleti paraméterek beállításakor észlelhető szag sem.

A mérések és a rendelkezésünkre álló egyéb adatok alapján technológiai javaslatot tettünk az üzemi reaktor ($10\,000\text{ m}^3/\text{h}$ $0,1\text{--}1\text{ g/m}^3$ oldószertartalmú levegő) főbb paramétereire.

3.2.3.2. Fémoxid katalizátoros kísérletek üzemben kávépörkőgázok eltávolítására

A laboratóriumi vizsgálatok alapján informálódunk arról, hogy a fémoxid katalizátorok milyen hatékonysággal működnek különböző üzemeltetési körülmények között.

A szerzett tapasztalatok alapján konkrét ipari feladatokra végeztünk véggáztisztítási kísérleteket és ezek alapján fejlesztettük ki félüzemi méretű katalitikus reaktorainkat. Így egyebek mellett kísérleti üzemi technológiát alakítottunk ki kávépörkőgázok szagtalanítására (10–13)

Az üzemi kávépörkőlőből távozó illó kátrányos anyagokat tartalmazó levegő hőmérséklete kb. $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, de az utóégetőben – amely gáztüzelésű – $300\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra melegszik fel. A meleg levegő lép a kísérleti üzemi reaktorba. A reaktor 500 mm belső átmérőjű, magassága 1000 mm . Formáját tekintve hengeres. A reaktorban négy tálcán helyezkedik el a katalizátor. Az üzemi kísérleti reaktor terhelése a laboratóriumi berendezésekkel megegyezően kb. 2500 m^3 levegő/h/ m^3 katalizátor. A kávépörkőgázok tisztítására felépített reaktor 100 m^3 tisztítandó levegő/h kapacitású. A reaktorban a katalizátor mennyisége $0,04\text{ m}^3$, amely $10 \times 10\text{ mm}$ -es hengeres testekből áll. A reaktor ellenállásának leküzdésére a tisztítandó levegőt ventilátorral szivatjuk át a katalizátorágyon. A katalitikus légtisztító reaktorral – üzemi körülmények között is – az áthaladó levegő szennyezettségét okozó illékony, kátrányos anyagok teljesen eltávolíthatók voltak, a távozó véggázban szénhidrogéneket a kimutathatósági határon belül nem találtunk.

A kísérleti félüzemi reaktor 26 hónapon keresztül tisztította a technológiai levegőt a kávépörkölő berendezésnél anélkül, hogy a katalizátorban aktivitáscsökkenés lépett volna fel. A katalizátor mechanikai tulajdonságai sem változtak annak ellenére, hogy a szakaszoság miatt a katalizátor állandó hőmérsékletváltozásnak volt kitéve.

3.2.3.3. Lágýtószergőzők oxidációja fémozid katalizátoros üzemi reaktorban

A laboratóriumi kísérletek alapján terveztük meg, majd építettük fel a kísérleti üzemi légtisztító reaktort *lágýtószergőzők* eltávolítására (13). A reaktor 100 m³/h levegő tisztítására alkalmas.

A technológiai tervek szerint az üzemből kilépő levegő nyomóventillátor segítségével kerül az előmelegítőbe, ahol a reaktorból kilépő forró levegő hatására előmelegszik, majd a túlhevítőben a reakció lejárásához szükséges 350 °C hőmérsékletre melegszik fel. Így jut a szennyezett levegő a reaktorba, amelynek belső átmérője 400 mm, magassága 1245 mm. A reaktor hasznos űrtartalma 0,04 m³. A reaktorban a katalizátor 4 tálcára oszlik fel. A katalizátor formája Raschig-gyűrű. A reaktort elhagyó levegő az előmelegítőben a belépő hideg levegővel cserél hőt. A reaktorba lépő szennyezett levegő lágýtószer tartalma 350–400 mg/kg, amelyet a végzett kísérletek szerint 95 %-nál nagyobb hatásfokkal tudunk eltávolítani.

3.2.3.4. Bitumenoxidációs véggázok tisztítása fémozidos katalízissel

A *bitumenoxidációs* reaktorból távozó *véggázok* a környezetre káros szennyező anyagokat tartalmaznak. Ezeknek a légtérbe kerülését a lehető legkisebbre kell csökkenteni, hogy a megengedett emissziós és immisziós normákat meg lehessen tartani.

A véggáztisztító üzem kombinált eljárást valósít meg (19, 20, 32). A technológiai véggáz 110–120 °C hőmérsékleten leválasztható szénhidrogénjeit visszanyerve lényegében könnyű fűtőolaj állítható elő. Ezt követően a gázban lévő nagy mennyiségű vizet kondenzáltatva, viszonylag száraz, kis szénhidrogén- és kénvegyület-tartalmú gáz kerül a katalitikus égető berendezésbe, ahol ezek szén- és kén-dioxidá alakulnak.

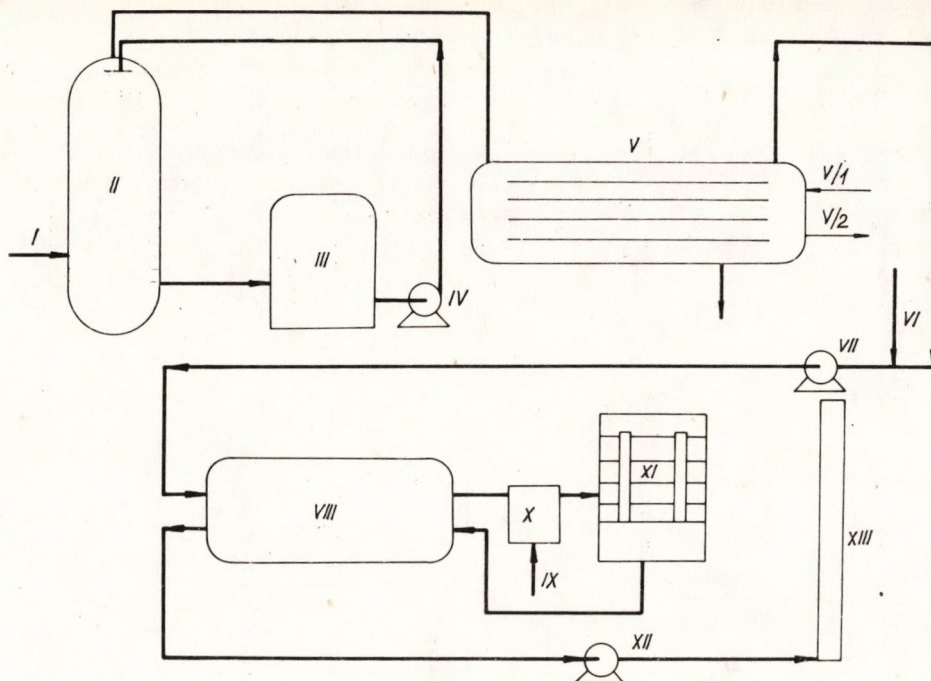
A laboratóriumi vizsgálatok tapasztalatait felhasználva félüzemi véggáztisztító berendezést terveztünk, amely a Zalai Kőolajipari Vállalatnál felépült. A berendezés 500–1000 Nm³/h mennyiségű véggáz tisztításra alkalmas.

a. A technológia

A bitumenoxidáló reaktorból kilépő 180–200 °C hőmérsékletű, rendkívül bűzös gőz-gáz elegy oxigénen és nitrogénen kívül viszonylag nagy mennyiségű vízgőzt, továbbá szénhidrogéneket és elsősorban oxigén és széntartalmú szénhidrogénszármazékokat, szén-dioxidot, esetleg szén-monoxidot és kén-hidrogént tartalmaz. Az elegy átalakítása akkor korszerű, ha ebből az ún. oxidációs párlatot leválasztva fűtőolajkomponensként felhasználják, a vízgőzt lehetőleg olajmentes vízzel kondenzáltatják, a visszamaradó gázban lévő szennyező komponenseket pedig viszonylag alacsony hőmérsékleten katalitikus oxidációval szén-dioxidá, kén-dioxidá és vízzé alakítják át. Az általunk kidolgozott technológia ezt a folyamatot valósítja meg. A technológia elvi folyamatábrája a 3.2–15. ábrán látható.

A gázban lévő olajat az ún. oxidációs párlatot a II. olajos mosóban, ellenáramban cirkuláló 110–120 °C-os olajjal mossuk ki. A mosóolaj hőmérsékletét, az olajos mosóhoz kapcsolt III. jelű olajtartályban fűtéssel ill. hűtéssel tartjuk a kívánt értéken. A mosótoronyba szita-tálcákat terveztünk. Az I. jelű tisztítandó gázzal ellenáramban lecsurgó mosóolaj a gáz olajtartalmának kb. 95 %-át eltávolítja. Az abszorbeálódott olajat a III. jelű olajtartályból időszakonként eltávolítjuk.

Az olajos mosással visszanyert olaj főbb jellemzői pl. 85/25 minőségű bitumen gyártáskor a következők: Lobbanáspont 180–190 °C, dermedéspont 25–28 °C, kéntartalom 2–3 s%, savszám 2–4 mgKOH/g, víztartalom nyomokban. A kinyert olaj mennyisége függ az üzemmettől, általában 30–50 g/Nm³.



3.2–15. ábra Bitumenoxidációs véggáztisztító üzem elvi folyamatábrája

I – 800 Nm³/h fuvatási gáz, II – Olajos mosó, III – Olajtartály,
IV – Olajszivattyú, V – Kondenzátor, V/1 – Hűtővíz be, V/2 – Hűtővíz ki,
VI – pótlevegő, VII – Ventilátor, VIII – Hőcserélő, IX – Fűtőgáz,
X – Beégető, XI – Reaktor, XII – Ventilátor, XIII – Füstgázkürtő

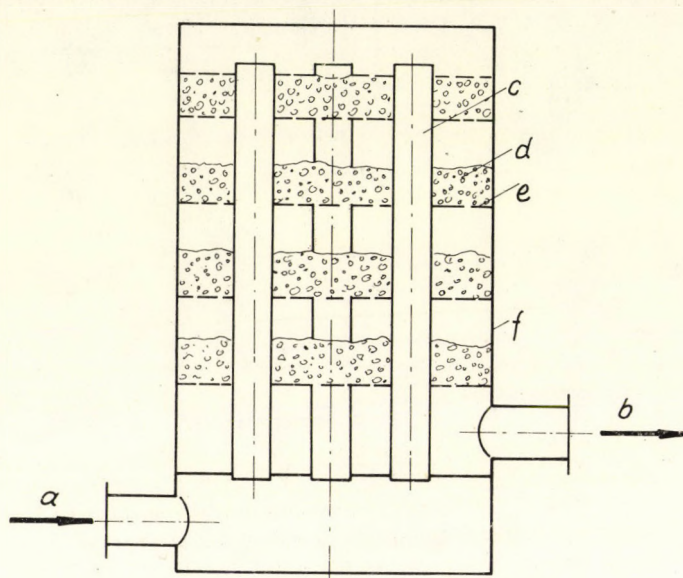
Az olajos mosót elhagyó 110–120 °C-ra lehült gáz jelentős mennyiségű vízgőzt tartalmaz. Mennyiségét elsődlegesen a bitumenoxidáló reaktorok fejrészába beadagolt biztonsági vízgőz mennyisége határozza meg, de vízgőz képződik a bitumenoxidációs reakciók során is. A vízgőz minél tökéletesebb kinyerésére célszerű törekedni, mivel ez a véggáz oxigénkoncentrációját csökkenti, ami a véggáz katalitikus oxidációjának folyamatát kedvezőtlenül befolyásolja. Az oxigén koncentrációjának szükséges értéken való tartásához, ugyanis nagyobb mennyiségű vízgőz jelenlétében nagyobb mennyiségű pótlevegő adagolása szükséges.

Az V. jelű indirekt csöves kondenzátorban a gázokat 40–50 °C-ra hűtjük le. A hűtőt elhagyó gázokban a víztartalom az adott hőmérsékletre tartozó telítési értéknek felel meg. A kondenzátorban leváló víz kb. 5 s% olajat tartalmaz. Ez az olaj viszonylag könnyebb párlat, a vízzel gyakorlatilag nem képez emulziót, a víztől könnyen elválik, lobbánáspontja 120–140 °C, dermedéspontja 9–10 °C kéntartalma 1–2 s%, savszáma pedig 0,5–2 mgKOH/g. A kondenzvíz savas karakterű, pH-ja 2,5–4 között változik. A savas jellegét a bitumenoxidáció közben képződő, vízben oldható szerves sav, továbbá a vízben oldott kén-dioxid és kén-trioxid eredményezi. Savas jellege miatt kén-hidrogént gyakorlatilag nem tartalmaz. A víz szulfáttartalma 20–30 mgSO₄/l.

A kondenzátort elhagyó gázhoz annyi VI. jelű pótlevegőt adunk, hogy a gáz oxigénkoncentrációja legalább 15 tf % legyen. A véggáz a pótlevegővel együtt a VIII. jelű hőcserélőbe lép, ahol a XI. jelű oxidáló reaktorból távozó forró levegő a 30–40 °C hőmérsékletű gáz kb. 200–220 °C-ra melegíti fel. Ez az előmelegített gáz jut a X. jelű, fűtőgázzal működtetett beégetőbe, ahol a gáz hőmérséklete 350–400 °C-ra emelkedik. A gáz legvégül 350–450 °C-on működő XI. jelű katalitikus oxidáló reaktorba lép be.

A katalitikus oxidációnál alkalmazott katalizátor fő alkotó komponense a mangán-vas-oxid.

Az oxidáló reaktor — amelynek elvi vázlata a 3.2–16. ábrán látható — tálcás rendszerű.



3.2–16. ábra Indirekt áramlású reaktor elvi vázlata

a – gázbelépés, *b* – gázkilépés, *c* – felszállócső, *d* – katalizátor,
e – katalizátortartó tálca, *f* – reaktor

A reaktorban a katalizátor osztottan helyezkedik el, ezzel a reaktoron belül a gáz megfelelő intenzitású keveredése biztosított. Ez különösen fontos abban az esetben, ha az oxidációs reakciók lejátszódásához szükséges oxigén közel stöchiometrikus mennyiségben van jelen. A reaktor kialakításakor döntő szempont volt, hogy a reaktorban a nyomásesés a lehető legkisebb legyen, ezért az ún. lencsetípusú reaktormegoldást választottuk, amelynél a reaktor átmérője a reaktor magasságánál nagyobb. A kísérleti üzemi reaktorban az összes nyomásesés 820 Pa-nak (83,6 kp/m²-nek) adódott.

b. Az eljárás tisztítási hatásfoka kénvegyületekre

Eljárásunk tisztítási hatásfokát a bitumenoxidáló reaktorból kilépő gáz-gőz elegyben lévő kénvegyületek, valamint szénhidrogének és szénhidrogén-származékok átalakítása alapján vizsgáltuk.

Kéntartalmú alapanyagok és 85/25 minőségű bitumentermék esetében a bitumenoxidáló reaktorból távozó véggázok – méréseink szerint – $300\text{--}600\text{ mg/Nm}^3$ mennyiségű kén-hidrogént, emellett nyomokban kén-dioxidot és kén-trioxidot tartalmaznak.

A kén-hidrogén sem az olajos mosóban, sem a vizes kondenzátorban nem kötődik meg, gyakorlatilag veszteség nélkül jut a hőcserélőbe. A hőcserélőben már megindul az átalakulása és a katalitikus oxidáló reaktorban fejeződik be. A reaktorból kilépő gáz kén-hidrogént már nyomokban sem tartalmaz. A kén-dioxid és a kén-trioxid a kondenzatívában jórészt megkötődik, a reaktorból távozó gáz kén-dioxid tartalma elsősorban a kén-hidrogén oxidációjából származik.

Az elmondottak szemléltetésére 3.2–17. ábrát mutatjuk be, amely $500\text{ Nm}^3/\text{h}$ belépő tisztítandó véggáz esetére a kén-hidrogén, a kén-dioxid és az ezekből számított kén mennyiségének a tisztító és átalakító rendszerünkön belüli alakulását mutatja.

c. Tisztítási hatások a szénhidrogénekre és származékaikra

A bitumenoxidációs véggázok szénhidrogéntartalma és a szénhidrogének illetve származékaik összetétele nagy mértékben változik az alapanyagtól és az előállított termékek minőségétől függően.

A szénhidrogének és származékaik nagy része az olajos mosóban válik ki, kisebb része a vízzel kondenzálódik, a katalitikus reaktorba csak a $40\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$ -on gázfázisban maradó szénhidrogének jutnak.

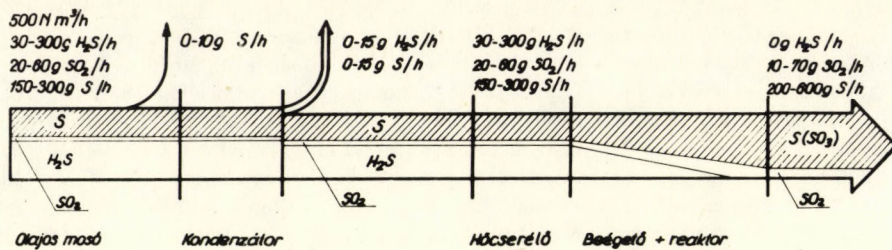
Az olajos mosóban és a vizes kondenzátorban kivált olaj minőségi jellemzőit már megadtuk. A gázfázisban bekövetkező változásokat a 3.2–18. és a 3.2–19. ábrán látható gázkromatogramokkal mutatjuk be. A 3.2–18. ábra az olajos mosó előtti, a 3.2–19. ábra a reaktor utáni véggázzal készült felvételt tartalmazza. A kromatogramokon a gázfázisú szénhidrogének C_{11} szénatomszámig találhatók értékelhető mennyiségben. Az olajos mosó előtt és után a gázösszetétel közel azonos. A vízgőz kondenzáltatásakor a könnyebb szénhidrogének egy része kiválik, a véggáz szénhidrogéntartalma csökken. Az oxidáló reaktorból kilépő gázban az egyes komponensek mindössze $10^{-3}\text{--}10^{-4}\text{ tf\%}$ koncentráció-nagyságrendben vannak jelen. A reaktorból kilépő véggáz nagyobb metántartalma a direktbeégető égőjének működési elégtelenségéből adódik. Az egyes szénhidrogénkomponensek mennyisége a kimutathatósági határon van. A tisztított véggáz összes szénhidrogéntartalma csupán $0,047\text{ tf\%}$.

A szénhidrogénekre és szénhidrogén-származékokra vonatkozó elemzési adataink alapján, $500\text{ Nm}^3/\text{h}$ bitumenoxidáló reaktorból kilépő gáz-gőz elegy összes szénhidrogéntartalma a tisztító és átalakító berendezésünkben a következők szerint alakul. Az $500\text{ Nm}^3/\text{h}$ gáz-gőz elegyben összesen $32,6\text{ kg/h}$ szénhidrogén van. A rendszer végén lévő katalitikus oxidáló reaktorból kilépő véggáz szobahőmérsékleten kondenzáltatható szénhidrogéneket nem tartalmaz, gázhalmozállapotú szénhidrogéntartalma pedig összesen $0,82\text{ kg/h}$ beleértve a metánt is. Mindez azt jelenti, hogy az eljárásunk átalakítási hatásfokú a szénhidrogénekre vonatkoztatva 98% .

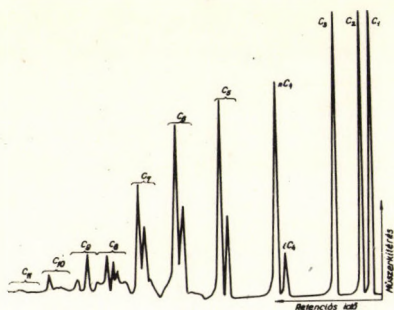
3.2.3.5 Üzemlétesítés gyógyszeripari véggázok szagtalanítására fémkatalizátoros oxidációval.

Eljárásunk a Kőbányai Gyógyszerárugyár Dorogi Gyáregységében ipari méretekben megvalósult, a B_{12} vitamin gyártási sorában üzemelő porlasztásos szárító véggázainak szagtalanítására (14, 15, 29–31). Az eljárás vázlatát a 3.2–20. ábrán mutatjuk be.

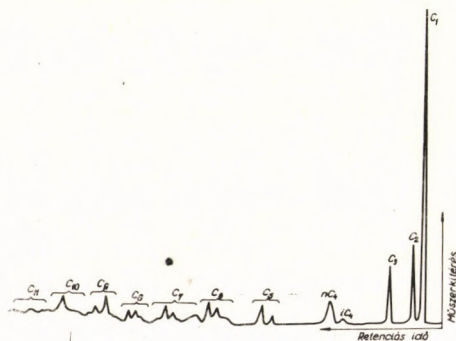
A porlasztásos szárítás során 400 kg vízmennyiségben lévő 15 kg szuszpenziót $10\,000\text{ Nm}^3$ levegővel, $320\text{ }^\circ\text{C}$ -os belépő hőmérsékleten porlasztanak be a szárítóba. A $130\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékle-



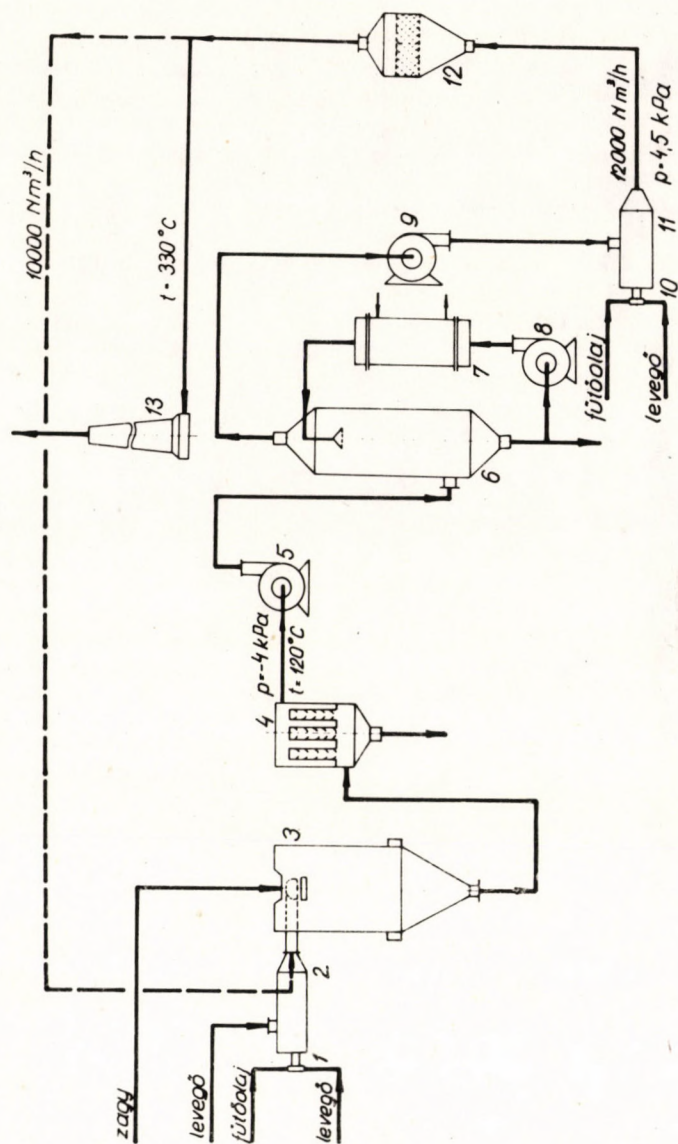
3.2-17. ábra Kénmérleg a bitumenoxidációs véggáz tisztítása kapcsán



3.2-18. ábra Bitumenfuvatási véggáz kromatogramja az olajos mosó előtti



3.2-19. ábra Bitumenfuvatási véggáz kromatogramja a reaktor után



3.2–20. ábra Eljárásvázlat a porlasztásos szárító végkészletének katalitikus szárítására
 1, 10 olajjű, 2, 11 gázkeverő, 3 porlasztásos szárító, 4 zsákos szűrő,
 5, 9 ventilátor, 6 vizes mosó, 7 hűtő, 8 keringető szivattyú, 12 katalitikus
 reaktor, 13 kémény

ten távozó gázáramból zsákos szűrőkkel választják le a néhány mikron nagyságrendnyi szemcseátmérőjű terméket. A zsákos szűrők hatásfoka a használattól függően 70–90% között változik. A gázáramot vizes mosón keresztül vezetik, ahol az 50 °C hőmérsékletre hűl le és az adott hőmérsékleten vízgőzzel telítődik. A vizes mosóból távozó gázáramot, amelynek portartalma néhány százalék, 320 °C hőmérsékletre hevítjük, majd átvezetjük a katalizátor ágyon. Az oxidációs gázokat ezután a kéményen keresztül kivezetjük, vagy a megtisztított gáz egy részét (10 000 Nm³/h) a technológiai folyamatba visszavisszük, és csak a betüzelés során keletkező füstgáznak megfelelő, mintegy 2000 m³ gázt vezetjük el a szabadba a kéményen keresztül. A katalitikus légtisztítóban elhelyezett MPS-10 jelű fémkatalizátor az első hazai fejlesztésű, ipari méretekben gyártott katalizátorkészítmény volt.

A katalitikus légtisztító berendezés hivatalos használatbavétele, majd ellenőrzése 1977. július és 1978. január között megtörtént. Az ellenőrzés eredményeként megállapították, hogy a véggázégető kibocsátása a megengedett szennyezőanyag-kibocsátási értéket nem lépi túl. Bár a porlasztásos szárítóból távozó gáz jelentős mennyiségű bűzanyagot tartalmazott, a reaktor után bűzt nem lehetett érezni. Ezzel a véggázégető berendezés a távozó bűzös anyagok megsemmisítésére megfelelőnek bizonyult.

Kisebb mennyiségű szennyezett levegő, ill. véggáz tisztítására két mobilis, 1 000 Nm³/h névleges teljesítményű berendezést terveztünk és létesítettünk. A betáplált levegő a forró füstgázokkal hatásosan keveredve 300–400 °C-on lép be a katalizátorágy alján, a tisztított levegő felül lép ki a reaktorból és a kéményen át távozik.

A reaktorban a levegő felmelegítése a reakció hőmérsékletre gáz vagy olajégő segítségével, közvetlen beégetéssel történik. A jelenlegi berendezések 116 kJ/s (100 000 kcal/h) teljesítményű olajégővel vannak felszerelve.

A katalizátorágy hőmérsékletét két helyen, a levegő belépése helyén és az ágy középső részén Fe–Ko termoelemmel mérjük, ezek alapján szabályozzuk a fűtést.

A fenti reaktorok 500–1000 m³/h levegő vagy véggáz tisztítására alkalmasak. A berendezések lényeges sajátága, hogy könnyen szállíthatók, és nagyobb berendezések tervezéséhez szükséges adatok üzemi kimérésére kísérleti reaktorként is használhatók.

Fenti berendezésekkel fermentációs gázok tisztítását végeztük és folyamatban van alkalmazás bevezetése néhány korábban említett technológiai megvalósítására.

3.2.3.6 Nagyüzemi megvalósítás bitumenoxidációs véggázokra fénoxid katalizátoros technológiával

A bitumenoxidációs véggáztisztító kísérleti üzem tapasztalatai alapján tervezték meg egy évi 300 000 t/év kapacitású bitumenüzem véggáztisztító egységét, amely a Zalai Kőolajipari Vállalatnál már építés alatt áll és amelynek indítása 1979. végén várható (20, 32).

A magyar-lengyel államközi megállapodás értelmében az 550 000 t/év kapacitású oxidált bitument gyártó üzem *véggáztisztító* egységeinek tervezése is megtörtént, a berendezések gyártása és szállítása folyamatban van. A szerelési munkákat 1980-ban, az indítást 1981-re tervezik.

Előreláthatólag későbbi időpontban sor kerül a *lágýtószer-gőzök* és a *kávépörkőgázok* üzemi méretű véggáztisztító egységeinek felépítésére is.

3.2.2.7. Katalitikus légtisztító berendezések gyártására javasolt típusorozat

A katalitikus oxidáció folyamatának és berendezéseinek jellemzéséhez számos adat szükséges: a tisztítandó gázáram mennyisége, a szennyező komponens(ek) minősége és koncentrációja.

az oxigén- és az inertanyag-koncentráció, a portartalom, a belépő gázáram hőmérséklete, a reaktor hőmérséklete, a fűtőanyag, minősége, a katalizátorágy-elrendezés, és a kapcsolatos nyomásesés, az előírt konverzió, a hőhasznosítás, a tűz- és robbanásbiztonsági fokozat, stb.

Az időegység alatt kezelendő gázmennyiség szerinti felosztás tűnik legcélravezetőbbnek a típusorozat kialakítása céljából. A javasolt típusorozat jellemzői az alábbiak:

Betáplált levegőmennyiség, Nm ³ /h	1000	5000	10 000	50 000
Elméleti hőszükséglet, MJ/Nm ³ (20 °C–350 °C)	460	2300	4600	23 000
Minimális ágymagasság, m	0,125	0,125	0,125	0,125

A táblázat adatai tájékoztató jellegűek és a tisztítandó levegő tulajdonságaitól függően (szennyező anyag minősége, koncentrációja, hőmérséklete stb.) változnak.

A tisztítandó gázáram hőmérséklete elektromos fűtéssel vagy gáz-, illetve kénmentes olaj eltüzelésével, falon keresztül hőhatással vagy közvetlen füstgáz bekeveréssel emelhető a katalitikus oxidációhoz megkívánt hőmérsékletre. Nyomásfokozóként ventilátor használható.

A gázáram belépő hőmérsékletét 180–450 °C között -leggyakrabban 300–350 °C hőmérséklet határon belül tartva általában 99% feletti konverzió érhető el.

- (1) Collier, C. H.: Catalysis in Practice, Reinhold Publishing Co., 1957.
- (2) Kohl, L. A., Riesenfeld, F. C.: Gas Purification. McGraw-Hill, New York, Toronto, London, 1960.
- (3) Mattia, M. M.: Chem. Eng. Progr., 66, 12 (1970).
- (4) Kotb, A. K.: J. Appl. Chem., 20, (1970)
- (5) Turk J. Amos L.: Chem. Eng., 3, (1969)
- (6) Beltran, M.: Chem. Eng. Progr. 70, 5 (1974)
- (7) Celenza, G. J.: CEP., 66, 11 (1970)
- (8) Lund. F. H.: Industrial Pollution Control Handbook.
McGraw-Hill, New York, Toronto, London, 1971.
- (9) Koch, H. Kirchner, K.: Abgas-Abwasser-Abfall. DECHEMA—Monographien, 75. Verlag Chemie, 1973.
- (10) Balogh A. — Herendi J. — Báthory J.: MKL, 28. 566 1973.
- (11) Balogh A., Herendi J., Csikós R: Magyar szabadalom, 165 396 (1972)
- (12) Balogh A., Báthory J., Csikós R: Előadás a Magyar Kereskedelmi Napok a Szovjetunióban rendezvényen, Moszkva—Novoszibirszk (1973).
- (13) Balogh A., Herendi J., Báthory J: Véggázok katalitikus tisztítása, Környezetvédelmi Konferencia (1973).
- (14) Welther K., Borbély L., Fuchs P., Sebestyén Zs., Szepes L.: MTA-VEAB pályázat. Veszprém. (1975).
- (15) Welther K., Szepes L.: DECHEMA—Monographien, Verlag Chemie, 1976.
- (16) Welther K., Szepes L., Fuchs P., Sebestyén Zs. MÁFKI Közl. 17, 141 (1976).
- (17) Welther K., Szepes L., Sebestyén Zs.: CHEMOKOMPLEX Környezetvédelmi Konferencia, Moszkva, 1976.
- (18) Welther K., Szepes L., Sebestyén Zs.: Levegőtisztaságvédelmi Szimpózium, Moszkva, 1976
- (19) Balogh A., Laznik Jné, Csikós R: Előadás, Moszkva, (1976)
- (20) Csikós R., Balogh A.: Katalitikus véggáztisztítás fémoxid katalizátorral, CHEMOKOMPLEX-NEWS, 16. sz.
- (21) Vegyipari importanyagok devizaárjegyzéke, 1975. NIMDOK, Budapest, 1976.
- (22) Siepmann, R.: Abgas-Abwasser-Abfall. DECHEMA—Monographien, 75. Verlag Chemie, 1973.
- (23) Vollheim, G., Tröger, J.: Abgas-Abwasser-Abfall. DECHEMA—Monographien, 75. Verlag Chemie, 1973, Newman, D. J.: Europe and Oil (1971).
- (24) Waid, D. T.: CEP 68, 8 (1972)
- (25) Eisenfelder, D. J., Dölen, J.W.: CEP 70, 5 (1974)
- (26) Kalló D., Szabó Z.: Kontakt katalízis. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966.
- (27) Schneider, H.: Fette, Seifen, Anstrichmittel, 77, 347 (1975).
- (28) Wölke, M.: Technik 30, 529 (1975).
- (29) 165 959 sz. magyar szabadalom,
- (30) 171 795 sz. magyar szabadalom.
- (31) Welther K., Sebestyén Zs.: VEAB Értesítő (III) 211 (1978)
- (32) Balogh A., Mózes Gy., Helvey F., Laznik Jné, Fürstner J.: MÁFKI Közl., 19, (15) (1978)

3.3. Környezetvédelmi szempontok kőolajfeldolgozó üzem ipari vízrendszerének kialakításában

Az 1960-as években született meg az idealizált szennyezésmentes finomító fogalma. Ez a fogalom azt jelenti, hogy a finomító mind a levegő, mind pedig a víz oldaláról olyan tökéletesen zárt, illetőleg olyan hatékony tisztító berendezésekkel rendelkezik, hogy nem jut szennyezés a környezetbe. Ez az idealizált fogalom a gyakorlatban természetesen nem valósult meg, de annak megközelítésére egyes finomítók komoly lépéseket tettek.

3.3.1. VIZGAZDÁLKODÁS, SZENNYEZÉSMENTES FINOMÍTÓKBAN

A szennyezésmentes finomításra való törekvés szép példája az ingolstadti ESSO- és SHELL-finomítók új elvek alapján kialakított vízgazdálkodása, szennyvízrendszere és szennyvíztisztító berendezése (1, 2).

E két finomító a vízrendszerének kialakításakor a környezetvédelmi szempontokat olyan mélységig figyelembe vették, hogy méltóképpen például szolgálhat további üzemek részére. Mivel a megoldások egyúttal az elérendő műszaki színvonalat is jelentik, célszerű ismertetni a két finomító vízrendszerét az irodalomban közzétett adatok alapján.

Az ESSO-finomító részére a hatóságok max. $210 \text{ m}^3/\text{h}$ frissvízfelhasználást és max. $103 \text{ m}^3/\text{h}$ szennyvízkibocsátást engedélyeztek az adott térség környezetvédelme és vízgazdálkodása érdekében. Ezeknek az előírásoknak a betartására hatékony hőcserélőket és léghűtőket építettek és csak a könnyűtermékek részére használnak vízhűtőket. A finomítóban keletkező csapadékvizet, olajos és kommunális szennyvizet, továbbá a finomító közelében fekvő lakótelep szennyvizét megfelelő tisztítás és feldolgozás után a recirkulációs hűtővízrendszer pótvizeként újra felhasználják. A technológiai folyamatból szükségszerűen elfolyó fenolos, merkaptános és kénhidrogénes szennyvizeket egy savanyúvíz elgőzölögtetőbe vezetik és a képződő gőzt porlasztógőzként használják a kemencék égőinél. Így módon a víz szennyezőanyagai elégnak. Ezzel a megoldással a kémiailag szennyezett vizek mennyiségét nagymértékben csökkentik. Az elgőzölögtető maradék vizét a kőolaj- és szloptartályokból leengedett vízzel együtt gyűjtőrendszeren keresztül a szennyvíztisztítóra engedik. A recirkulációs hűtővízrendszer leizapolásából és a kazántápvíz előkészítő sómentesítőjének regenerálásából eredő vizet nem vezetik vissza a vízelőkészítőbe, mert ezek nem alkalmasak az újrafelhasználásra.

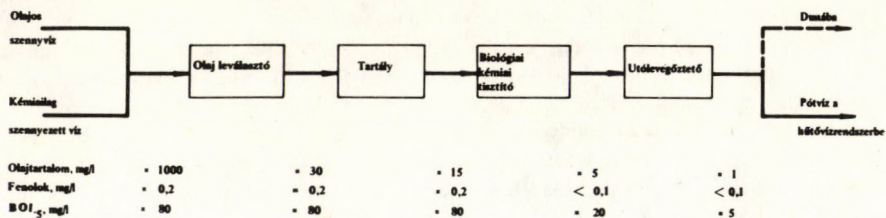
Mivel ezek a vizek nem tartalmazzak szénhidrogéneket és egyéb szerves anyagokat és megfelelnek a szennyvízelőírásoknak, közvetlenül a Dunába vezetik. Mennyiségük mintegy $40 \text{ m}^3/\text{h}$.

A különböző helyekről összegyűjtött szennyvizeket olyan mértékben tisztítják, hogy a tisztítás után a víz minősége kielégítse mind a hűtővízrendszerek pótvizének, mind pedig a szennyvizeknek az előírásait. A szennyvizeket első lépcsőben a homokfogóba és a párhuzamos lemezes olajleválasztóba vezetik.

A homokfogó mellett egy $12\,000 \text{ m}^3$ -es puffertartály van. Nagy esőzések idején, amikor a vízmennyiség a csatornarendszerben annyira megnő, hogy azt már a tisztító nem tudja feldolgozni, a vizet ebbe nyomják. Ebből azután később a szükségnek megfelelően ismét visszaengedik a tisztító rendszerbe. Az olajfogó után is van egy $12\,000 \text{ m}^3$ -es puffertartály. Az itteni hosszú tartózkodási idő alatt még további olaj úszik fel a víz felületére, amit onnan lefölnöznek.

Az így előtisztított szennyvizet összekeverik a fekáliás szennyvízzel és az egészet a kémiai-biológiai tisztítóba juttatják. Ez lényegében véve olyan eleven iszapos tisztítás, amelyet kémiai-fizikai tisztítással kötnek össze. A szennyvízhez vas- és alumínium-kloridot adnak és a kelő lúgosság beállítására kalcium-hidroxidot adagolnak.

A képződő hidroxidcsapadék a felületén megkötí az olajcseppecskéket és a vízben lévő kénhidrogén vas-szulfid formájában reagál vele. Az eleveniszapban lévő különböző mikrobák hatékonyan bontják a vízben lévő szerves anyagokat. Mivel a mikrobák működéséhez oxigénre van szükség, megfelelő készülékekkel levegőt juttatnak a vízbe. Az utólevegőztető medencében további lebomlás következik be. Ezt követően a vizet az ülepítőben megtisztítják a lebegőanyagoktól. E tisztítási műveletek után a víz olyan mértékben megtisztul, hogy az a befogadóba engedhető, illetőleg bevezethető a pótvízelőkészítőbe. Az egyes tisztító lépcsők tisztítási hatékonyságát a 3.3–1. ábrán mutatjuk be.



3.3–1. ábra Az ingolstadti ESSO-finomító szennyvíztisztítási lépcsőinek tisztítási hatékonysága

A pótvízelőkészítőben a vizet kútvízzel keverik és az úgynevezett Cyclatorban karbonátmentesítik. Ez a víz már a finomítóba pótvízként visszavezethető, illetőleg ipari vízként felhasználható.

A különböző helyekről származó iszapot az iszapsűrítőbe juttatják. Itt víztartalmát jelentősen csökkentik, majd egy lebegőágyas égetőkamencében az iszapot elégetik. Az üzem vízgazdálkodási rendszerét a 3.3–2. ábra szemlélteti.

A tisztított szennyvíz visszavezetése esetén egy nehézségre hívják fel a figyelmet. Ismert, hogy minden nyílt recirkulációs hűtővízrendszerben jó körülmények állnak fenn a biológiai növekmények részére. Tisztított szennyvíz visszavezetése esetén a csiraszám eleve nagyobb, mint frissvíz felhasználáskor és a víz is dúsabb tápanyagokban. Emiatt fokozottan kell védekezni a biológiai növekmények ellen. A visszavezetésre kerülő tisztított szennyvizet folyamatosan klórozzák, a recirkulációs hűtővízrendszert pedig felváltva lökészerű klórozással és szakaszos baktericid adagolással kezelik. Ilyen módon a hűtőrendszert kellő mértékben tisztán tudják tartani.

Az ismertetett vízgazdálkodási rendszert a használat során még hatékonyabbá tették, aminek eredményeként mind a frissvízfelhasználást, mind pedig a szennyvízkibocsátást $30 \text{ m}^3/\text{h}$ -val csökkentették.

A finomító teljes kapacitása kb. $5\,400\,000 \text{ t/év}$ és desztilláló, reformáló, gázolaj-kénmentesítő és katalitikus krakküzemekből áll. A fajlagos frissvízfelhasználása kb. $0,27 \text{ m}^3/\text{t}$, szennyvízkibocsátása $0,11 \text{ m}^3/\text{t}$.

A környezetvédelmi szempontokat messzemenően figyelembe vevő másik finomító a Deutsche SHELL AG finomítója. A vízgazdálkodási rendszere alapvetően azonos az előzőekben leírt rendszerrel, egy lényeges különbség azonban van a kettő között. Ez a finomító csak esővízből fedezi a frissvízszükségletét, amelyet a gyáron kívüli területről gyűjtenek össze és $2 \text{ db } 10\,000 \text{ m}^3$ -es tartályban tárolnak. Az üzemben keletkező szennyvizet mechanikai, kémiai és biológiai tisztítón átvezetve tisztítják meg és ipari vízként újra felhasználják az üzemben. Ebből a vízből készítik a kazántápvizet és a recirkulációs vízmű pótvizét is. A léghűtés széleskörű alkalmazása következtében a recirkulációs hűtővízrendszerben csupán $600 \text{ m}^3/\text{h}$ vízmennyiséget kell keringetni. Az oldott sók szükségszerűen bekövetkező betöményedése miatt a víz egy részét el kell engedni a rendszerből, de ennek mennyisége csupán $10 \text{ m}^3/\text{h}$.

A leiszapolt vízmennyiséget a tisztítók után vezetik el a rendszerből és egy ellenőrző tározón keresztül a Dunába juttatják. Ez a $10 \text{ m}^3/\text{h}$ vízmennyiség teljesen mentes a szennyezőanyagoktól és ez képezi a $2\,350\,000 \text{ t/év}$ kapacitású üzem teljes vízkibocsátását. A finomító desztilláló, gázolaj-kéntelenítő, reformáló, viszkozitástörő, bitumenfuvató és gázfeldolgozó üzemekből áll. Ebből a fajlagos szennyvízkibocsátás csak $0,033 \text{ m}^3/\text{t}$.

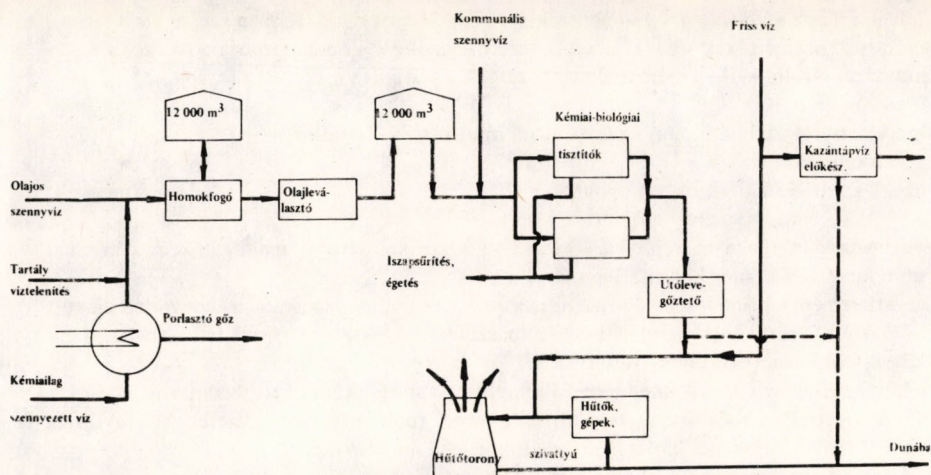
Az üzem vízgazdálkodási rendszerét a 3.3–3. ábrán mutatjuk be.

A finomító építéskor nem csupán a befogadó védelméről, hanem a talajvíz védelméről is gondoskodtak. Ez úgy oldódott meg, hogy a technológiai üzemek és a tártálypark alatt 40 cm vastag tömörített agyagaplant alakítottak ki. A technológiai üzemek, szivattyúterek területét és minden más olyan területet, ahol olajelfolyás veszélye áll fenn, beton burkolattal és magas védőtöltéssel látták el.

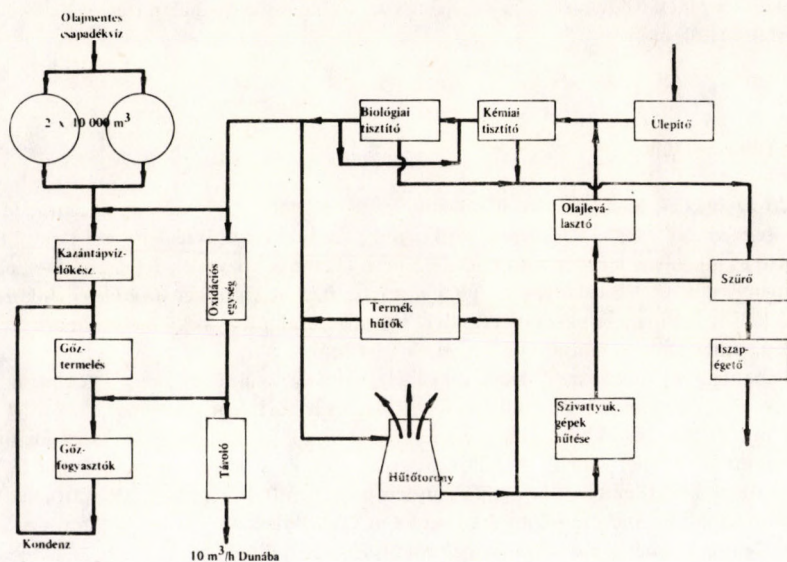
A Tiszai Kőolajipari Vállalat (a továbbiakban TIFO) tervezésének idejében az ismertett korszerű vízgazdálkodási elvek már ismertek voltak és a tervezésben igyekeztek ezeket az elveket meg is valósítani. A munka során azonban nem csak ezek az általános környezetvédelmi szempontok kerültek előtérbe, hanem az a tény is, hogy a finomító a Tisza kiskörei vízlépcsője és az ott kialakítandó víztároló felett épül. Nyilvánvaló, hogy a finomító által kibocsátott minden szennyezés ebbe a tárolóba jut, amelynek tisztántartása mind mezőgazdasági szempontból, mind az ott kialakítandó üdülési terület szempontjából nagyon fontos. Bár az ország rendelkezésére álló eszközök korlátozott volta miatt nem lehetett minden részletében megvalósítani az ideális vízgazdálkodási módot (pl. savanyúvíz elgőzölögtető), a vízrendszer kialakításában az volt a cél, hogy lehető legkevesebb szennyvizet minél kisebb szennyezőanyag tartalommal engedjenek a Tiszába. Ezt az igényt az üzemre kiadott vízjogi engedély is meghatározza, amely szerint az alábbi *szennyezőanyag-mennyiségek* engedhetők meg a kibocsátott tisztított szennyvízben:

Szerves anyag		
a. Oxigénfogyasztás kálium-dikromátos módszerrel mérve	max.	75 mg/l
b. BOI ₅ -ben mérve	max.	20 mg/l
Sótartalom	max.	2000 mg/l
Összes oldott anyagból nátrium	max.	45 %
Uzsó és emulzióban lévő olajtartalom	max.	5 mg/l
Fenolok	max.	0,1 mg/l
Anionaktív detergens	nem kimutatható	
pH	max.	8,5
Szulfidion	max.	0,1 mg/l
Nitrátion	max.	20 mg/l
Foszfátion	max.	4 mg/l
Oldott oxigéntartalom		1–2 mg/l

Ez a víz a biológiai tisztítók utáni utótisztítás során az algás-nádas-halas törendszerben még tovább tisztul, ennek mértékét előre nem lehet meghatározni.



3.3-2. ábra Az ingolstaati ESSO-finomító vízgazdálkodási sémája



3.3-3. ábra Az ingolstadti SHELL-finomító vízgazdálkodási sémája

Mivel a Tisza vízhozama száraz időszakban nagyon csekély, a Tiszába szennyvizet csak mértékadó vízhozamértékek felett lehet bevezetni, azoknál kisebb vízhozamok időtartamára a szennyvizet tárolni kell. A mértékadó vízhozamok a következők:

- | | |
|---|------------------------|
| – szervesanyagtartalmú szennyvizek ammoniumnitrát és foszfátion szempontjából | 63 m ³ /sec |
| – egyéb szennyező anyagok szempontjából | 33 m ³ /sec |

Üzemzavarok esetében a szennyvizet vésztározókban kell tárolni, majd az üzemzavar elhárítása után megfelelően meg kell tisztítani.

E következmények ismeretében a vízrendszer tervezésekor a következő *elveket* vették alapul:

- az üzem a lehető legkevesebb frissvizet használja fel, hiszen a frissvízfelhasználástól függ a kibocsátott szennyvíz mennyisége;
- a hűtővíz-felhasználás csökkenése céljából elsősorban léghűtőket kell alkalmazni;
- a szennyvizeket a hatékony tisztítás érdekében több csatornarendszeren kell gyűjteni és azokat fizikai, kémiai és biológiai fokozatokon kell megtisztítani;
- a tisztított szennyvizet a lehető legnagyobb mennyiségben vissza kell vezetni az üzembe a friss víz helyettesítésére és meg kell keresni a lehetőségeket a már egyszer használt víz ismételt felhasználására;
- az oldott só kibocsátásának csökkentése érdekében a tiszta csapadékvizet a lehető legnagyobb mértékben kell gyűjteni és felhasználni;
- a befogadó vizének védelmére nagy kapacitású algás; nádas- és halastavat kell létesíteni a szennyvíztisztítók után.

3.3.2.1. A frissvízellátás

A finomító az ivóvíz-, kazántápvíz-, illetőleg gőzszükségletét a szomszédos vállalatoktól kapja kellő minőségben, így ezekkel itt nem foglalkozunk. Az iparvíz szükségletét a Tiszából fedezi. A Tisza vize és általában minden más nyers víz nem alkalmas közvetlen felhasználásra, elsősorban a keménységük és lebegőanyag tartalmuk miatt. Ezeket a vizeket megfelelő előkezeléssel alkalmassá kell tenni ipari felhasználásra. Mivel a legfontosabb fogyasztó esetünkben a recirkulációs vízmű, ennek igényei szerint kell a vizet előkészíteni.

Mielőtt azonban a vízelőkészítés lehetőségeit tárgyalnánk, szükséges, hogy áttekintsük a vízminőség hatására végbemenő változásokat a recirkulációs hűtővízrendszerekben.

Nyitott hűtővízrendszerekben a hidrogén-karbonát-ionok mellett általában nagy mennyiségben kalcium-ionok is jelen vannak. A hűtővíz bepárlódása és a gázformában oldott CO₂ hatékony kiszellőzése következtében (a hűtőtoronyban a vízben 0,5–1 mg/kg CO₂ van jelen), már kis koncentrációnál megindul a hőátadást rontó CaCO₃ kiválása. A CaCO₃ oldhatósága 15–35 °C-ról 50 °C-ra melegedés esetén 50–60 mg/l-ről 30 mg/l-re csökken.

Irodalmi adatok szerint (3) a kemény bevonatot képező gipsz kiválása már 1400 mg SO₄²⁻/l esetén várható. Kiválására – felszíni vizek felhasználásakor – még kénsavas karbonátmentesítés esetén sem kell számítani, ha a szokásos töményedési tényezők állnak fenn. A víz stabilitásának növelésére általában a karbonátmentesítés és a keménységstabilizálás útját választják, – legtöbbször a kettőt együtt – a kis pótvízigény és nagy betöményedési tényezők biztosítása érdekében.

A gazdaságosnak és kielégítőnek tekinthető meszes, illetőleg savas eljárásokkal előállított pól-vizekből betöményedéssel keletkező cirkulációs hűtővizek karbonátkeménységeire meglehetősen változatosak a maximumhatárértékek (4, 5). Adalékok nélkül egyesek szerint legfeljebb 3 nk^o engedhető meg, stabilizátorokkal legfeljebb 8,5 nk^o-ig biztonságos elmenni, ugyanakkor az elméleti határt 12,5 nk^o-nak tekintik. A pH-maximumot 8-nak becsülik. Más szerzők szerint hexametáfoszfátos stabilizálással lerakódásmentesen 15,5 nk^o karbonátkeménység is elviselhető. Ismét más források szerint 7 nk^o karbonátkeménység fölött csak szervesetlen polifoszfátok, vagy szerves foszfátok alkalmazásával biztosítható a zavarmentes üzemeltetés. Szerves foszfátok esetén a felső határt 14 nk^o-nak tekintik.

3.3-1. táblázat

Néhány vízminőségi előírás recirkulációs hűtővízrendszerek részére

Jellemző	I.	II.	III.	IV.
pH	7-8,5	9	—	7-8
Oldott sótartalom, mg/l max.	800	2000	—	800
Karbonátkeménység, nk ^o max.	8,4	6-7	5,4	6-7
Karbonátkeménység adalékkal, nk ^o max	—	—	16,8	9,0
Állandó keménység, nk ^o max.	16,8	20-30	—	15,0
Szulfátion, mg/l max.	250	—	300	250
Kloridion, mg/l max.	180	—	1000	150
SiO ₂ , mg/l max.	—	—	100	75
Olajtartalom mg/l max.	25	—	—	20
Lebegőanyag, mg/l max.	25	—	—	25
EOI (teljes), mg O ₂ /l max.	25	—	—	20

3.3-1. táblázatban a korrózió és a lerakódás szempontjait egyesítő néhány vízminőség-előírást mutatunk be recirkulációs hűtővízrendszerek részére. Az I. oszlop egy szovjet kísérleti intézet (6) által megállapított, a csököteges hőcserélők hatásfokát még nem veszélyeztető normatív értékeket tartalmazza. Az adatok kísérleti berendezésen végzett méréseken alapulnak. A berendezés a 2,5%-os leiszapolással üzemelő cirkulációs hűtővízrendszert szimulálta. A szerzők a hűtővízrendszerre közölt olaj- és lebegőanyag tartalmat növekedés esetén szűrővel kívánják csökkenteni. A II. oszlop a TIFO irányszámait tartalmazza. A III. oszlopban a Villamosművek Üzemi Szabályzatának előírásait soroltuk fel. A IV. oszlopban az általunk jónak tartott vízminőségi adatok szerepelnek.

A víz minősége a korróziós tulajdonságokat is meghatározza. Így pl. szénacieókkai szemben enyhén korróziósnak (recirkulációs rendszerekben még elfogadhatónak) tekinthető víz összetételét a 3.3-2. táblázat tartalmazza. A DIN 50930 és 50931 szerint mész-szénsav egyensúly esetén 25-65 °C-on még lehetséges a védőréteg kialakulása a 3.3-3. táblázatban közölt víz minőség mellett ötvözetlen acélon (1). Hidrogén-karbonát-tartalmú vizekben a szulfát- és kloridion okozta korrózió sebessége lényegesen kisebb, mint hidrogén-karbonát távollétében. Keménységmentes vizekben pH = 7-8 tartományban a korrózió rohamos.

Különleges helyet foglal el a fémkorróziót kiváltó tényezők között a mikrobiológiai hatás (1). A szulfátredukáló baktériumok megtelepedése és életműködésük kifejlődése anaerob körülmények között nagyon valószínű (pl. a lerakódás mélyén). Az életműködésük eredményeként

Szénacélokkal szemben enyhén agresszív víz összetétele

Jellemző	Mennyiség
Kloridion, szulfácion	max. 100 mg/l
Összes oldott só	max. 500 mg/l
Karbonátkeménység	min. 2,5 nk ^o
pH	6 – 9
Oldott oxigén	4 – 6 mg/l

3.3–3. táblázat

Ötvözetlen acélon védő réteget képező víz összetétele

Jellemző	Mennyiség
Szulfácion	max. 300 mg/l
Kloridion 3–6 nk ^o karbonátkeménység esetén	max. 75 mg/l
Kloridion min. 6 nk ^o karbonát keménység esetén	max. 150 mg/l
Ammoniumion	max. 20 mg/l

képződő kén-hidrogén, illetőleg szulfidion igen veszélyes korrózió előidézője lehet. A vasbaktériumok energiaigényüket az Fe(II)-ionok Fe(III)-ionokká való átalakulásából fedezik. Az oxidáció során képződő nyálkás leválások kedveznek a korróziót gyorsító differenciális légzőelemek kialakulásának.

A hűtőrendszerek melegvize és összetétele kedvez a mikroorganizmusok szaporodásának, amely a hőátadási teljesítmény csökkenése (iszaposodás, dugulás) mellett korróziót, szerkezeti anyag-túlterhelést, huzatcsökkenést és nem kívánatos pH ingadozást okozhat. A nagy hőmérsékletek elkerülhetetlenek és nem lehet sem az oxigéntartalmat, sem pedig a fényt szabályozni. Az algák számára táplálékot jelentő szénsav és a baktériumok részére létfontosságú oxigén a torony működése következtében mindig jelen van és nem mérsékelhető. Különösen fontos a foszfát, a nitrát-nitrit és az ammonia lehető legkisebb értéken való tartása, hiszen ezek a baktériumok tápanyagai. Ugy szintén kerülni kell a szerves anyagok jelenlétét, mert ezek a baktrériumok szénforrásai lehetnek. A nitrát-nitrit a levegő NO_x-tartalmából adódik, ezért szabályozhatatlan. A foszfát számos adaléknak hatóanyaga és azokkal kerül a rendszerbe. A többi nem kívánatos szennyezés a berendezés karbantartásával, megfelelő tisztításával, a gondos vízelőkészítéssel kellő mértékben távoltartható a rendszertől. A fentiek miatt fontos, hogy az adalékok ne legyenek biológiailag gyorsan bonthatók.

A fejezet bevezetőjében említettük, hogy a legfontosabb vízfogyasztó a recirkulációs vízmű. A vízfogyasztás oka a hűtővízrendszerből adódó természetes veszteség, amely a következő összetevőkből áll:

- párolgás, amely a keringetett hűtővíz hőmérsékletének csökkenését eredményezi és ahhoz szükséges;

- cseppelhordás a hűtőtornyokba lévő légáramlás hatására;
- leiszapolás, vagyis a vízáram nem kívánt komponenseinek elvezetése;
- a tömítetlenségből eredő elcsepegések.

A veszteségek nagysága 5% körül van, amelyet megfelelően előkészített vízzel pótolnak. Tekintettel arra, hogy a párolgási veszteséget nem szabad csökkenteni, hiszen ez biztosítja a hőelvonást, a cseppelhordást gyakorlatilag nem lehet megváltoztatni, a tömítetlenségekből származó veszteséget pedig jó karbantartással jelentéktelenre lehet csökkenteni, a rendszerhez adandó pótvíz mennyiségét a leiszapolással lehet elsősorban kézben tartani. A leiszapolásra kerülő víz mennyiségét elsősorban a pótvíz minősége és annak előkészítése határozza meg. Az előkészítésnek számos változata ismert, amelyek közül a választást egyéb szempontok mellett a nyersvíz minősége és az elérendő vízminőség szabja meg.

Az egyik legelterjedtebb eljárás a meszes lágyítás. A gyakorlatban használatos karbonátmentesítési üzemmód esetén a lágyító reaktorból kilépő víz pH-ja 10,5 körül van és kalcium-karbonátra telített. Emiatt spontán karbonátkiválásra hajlamos. Ilyen körülmények között a vizet szállító vezetékben aligha alakulhat ki a korrózió ellen biztos védelmet nyújtó hibátlan bevonat (7). A lúgos közegben szabadon maradó anódos felületeken igen veszélyes lyukkorrózió jelentkezhet. A korróziónak nagyon kedveznek még a nyitott rendszerben uralkodó körülmények is.

A hűtőtornyban a sók töményednek és közel egyensúlyi állapot áll be a környező CO_2 tartalma és a víz karbonátkeménysége között. Az egyensúlynak megfelelő hidrogén-karbonátok a hűtők nagy hőmérsékletű falain karbonátokká alakulnak és így lerakódások jelentkezhetnek.

Ennek megelőzésére feltétlenül szükséges valamilyen keménységstabilizátor alkalmazása. Ez egyúttal nagyobb mértékű betöményedést is lehetővé tesz.

A pH = 10,5 körüli értéknek megfelelő karbonátmentesítéskor fennáll a lehetősége egy sor mikroorganizmus pusztulásának. A lágyítás hatására a víz foszfátban is szegényedik, ami szintén gátlólag hat a mikroorganizmusok fejlődésére. Azonban hiába pusztul el az adott körülmények között számos mikroorganizmus, a nyitott hűtőtornyban a levegőből ismételtelen fertőződik, emiatt a toronybeli biocidos kezelés szükségesnek látszik.

Összefoglalóan megállapíthatjuk, hogy a mésszel lágyított víz korrozívnak tekintendő és a felhasználása mikroorganizmusokkal szemben nem nyújt említésre méltó előnyt. Feltétlenül szükséges a víz keménységének stabilizálása, korrózió elleni inhibálása és biocidos kezelése.

Egy másik előkezelő eljárás elsősorban a kis lebegőanyag-tartalmú víz előállítását tűzi ki célul. Ilyen eljárást valósított meg a Tatabányai Szénbányák Cikloflok-eljárás néven. Az előkezelés lényegében alumínium-szulfátos/polielektrolitos pelyhesítésen, homokszemcse-adagolósos ülepítésgyorsításon, a homokszemcsefrakció hidrociklonos visszanyerésén alapul. Az eljárás különösen a nagy lebegőanyag-tartalmú vizek tisztítására alkalmas. A szükséges vegyszerfelhasználás viszonylag kicsi. Bár a pelyhesítés következtében a mikroorganizmusok jelentős része megkötődik a pelyheken és ezzel eltávolítható a vízből, mégis marad annyi alga a kezelt vízben, hogy a későbbi felhasználás során nagy algaképződés figyelhető meg.

Az eljárás megbízhatóan szolgáltat kis lebegőanyag-tartalmú vizet (max. 10 mg/l). Fontos előnye az eljárásnak, hogy karbonátokat is eltávolít. Elméletileg a pelyhesítés során leválasztott alumíniummal egyenértékű szén-dioxid távozik a rendszerből, ami közel 1,5 nk^o csökkenést okoz a változó keménységben. A szükségszerűen bekövetkező szulfátion növekedés önmagában nem okozhat még problémát, számolni kell azonban azzal, hogy a pelyhesedéssel és annak zavaraival együttjár egy kisebb vagy nagyobb oldott alumíniummennyiség visszamaradása a tisztított vízben.

Az alumíniumok a hűtőrendszerekben igen jól tapadó összefüggő bevonat alakjában válnak ki, különösen foszfátok jelenlétében. Ennek következtében az ilyen eljárással előkészített víz használatakor foszfáttartalmú adalékot nem célszerű használni.

A kőolajfinomítóban és egyéb üzemekben jól ismert és egyre terjedő módon alkalmazzák a kén-savas karbonátmentesítést, amelyet pH szabályozással kötnek össze (3, 7). Ez a művelet viszonylag egyszerű és a karbonátok megbontásával nagymértékben csökkenti a recirkulációs vízrendszerekben a lerakódási hajlamot. A kén-savas kezelés után nagyon fontos a víz hatékony kiszellőztetése, különben az oldott szén-dioxid súlyos korróziós károkat okozhat. A szükséges kénsavdagolás és a hűtőtornyokban bekövetkező betöményedés miatti szulfátion növekedés ritka esetektől eltekintve nem olyan nagy mértékű, hogy gipszkiválástól tartani kellene. Az eljárás előnye, hogy az így előkészített víz lerakódásra nem hajlamos, nem korrózív jellegű és a pH szabályozási lehetőség következtében könnyen lehet biztosítani a hatékony inhibitorok, keménységstabilizátorok, diszpergánsok és biocidok részére a megfelelő körülményeket.

A TIFC-nál a nyers víz előkészítésére a Cikloflok-eljárást választották.

3.3.2.2 Az iparivízellátás és a recirkulációs vízrendszer

Az üzemben belül lévő víz minél hatékonyabb felhasználása, valamint a vásárolt nyers víz mennyiségének csökkentése érdekében az ipari vizet többféle vízből keverik össze, mégpedig: előkezelt nyers víz (Cikloflok-eljárással tisztított víz), tisztított szennyvíz, olajos csapadékvíz, tiszta csapadékvíz.

Ezzel a vízzel látják el a teljes üzemet és a recirkulációs vízművet. A recirkulációs vízmű pótvizét a kompresszorok után vezetik el.

Az üzemből elfolyó felmelegedett, feltételeesen olajmentes hűtővizeket két db 10 000 m³-es tartályba vezetik. Ha a víz tiszta, akkor ezekből közvetlenül a hűtőtornyokra folyik a víz. Esetleges olajbetörés esetén két API típusú olajfogóra vezetik a vizet és az olaj lefőlőzése után nyomják fel a hűtőtornyokra. A toronytálcán összegyűlő visszahűtött víz a nyomó szivattyúk szívóaknájába folyik és innen visszajut az üzembe. Normál üzemmenet esetén a toronytálcáról elfolyó víz egy részét részáramban megtisztítják a lebegőanyagoktól és az esetleges csekély olajszennyezéstől egy harmadik API típusú medencében.

A hűtővízrendszer, korrózió, lerakódás és biológiai növekmény elleni védelmére adalékokat fognak alkalmazni. Ezek az adalékok teszik többek között lehetővé, hogy a rendszer gondos üzemeltetése mellett csak kis mennyiségű vizet kelljen leiszapolni, aminek következtében az üzem szennyvízkibocsátása kicsi lesz.

Az adalékokat a szivattyúk szívóaknájába adagolják, de lehetőség van biocidadalékolásra a hűtőtornyok előtt is. Az alkalmazásra kerülő adalékok részben a használatuk során, részben pedig a szennyvíztisztítás során olyan mértékben lebomlanak, illetőleg megkötődnek, hogy a tisztított szennyvíz kibocsátása ezek vonatkozásában már nem jelent a befogadó részére szennyezést.

3.3.2.3. A szennyvizek gyűjtése

A finomító területén képződő szennyvizeket négy csatornarendszeren gyűjtik:

- fekália szennyvíz elvezető rendszere
- sós, olajos, kémiai szennyezett szennyvíz elvezető rendszere
- olajos ipari szennyvíz és olajos csapadékvíz elvezető rendszere
- feltételelesen olajmentes csapadékvíz elvezető rendszere

A fekáliaszennyvíz-elvezető a nevéből adódóan a kommunális vizeket gyűjti és vezeti a tisztítóra. Ennek a víznek az összetétele várhatóan nem fog eltérni más kommunális szennyvíz összetételétől és nem kell különleges korrózióra, vagy egyéb nem kívánt tényezőre számítani.

A sós, olajos, kémiai szennyezett szennyvizek elvezetőrendszerébe vezetik a sóalanítók vizét, a kazántápvíz előkészítő szennyvizét, a recirkulációs vízmű leiszapolását, valamint a laboratórium, az etilező üzem és a kőolajtárolótér elfolyó vizeit. A szennyvizet magasvezetésű acél nyomóvezetéken juttatják el a tisztító előtti 2 db 5000 m³-es tároló tartályba. Feladatuk kettős:

- egyrészt a szennyvizek állandóan változó összetételét kell kiegyenlíteniük
- másrészt pufferként szerepelnek a szennyvíztisztító egyenletes terhelése céljából, és egyúttal a vésztározók feladatát is ellátják.

A tartályokban lévő víz felületére felúszott olajat le lehet fölözni és ezzel tehermentesítődik a mechanikai tisztító. Ennek a csatornarendszernek a tervezett terhelése 90 m³/h.

Az olajos ipari szennyvíz és az olajos csapadékvíz elvezető rendszere gyűjti az üzem tömszelence hűtővizeit, a karbantartó üzem szennyvizét, a vasútüzem, a tárolótérek területmosó és csapadékvizeit, valamint ezek szivattyútéri vizeit. A gyűjtés rendszeréből adódóan ezek a vizek csak olajjal szennyezettek. Ennek a csatornának a vize 2 db 10 000 m³-es tartályba folyik. E tartályok feladata az előbb említett tartályokéval azonos. A tartályok felületén lehetőség van a felúszott olaj lefölözésére és ezzel a tisztító tehermentesítésére. A tervezett vízmennyiség 120 m³/h.

A feltételelesen olajmentes csapadék csatornarendszere az összes olyan területről gyűjti össze a csapadékvizet, amely területeken normális üzemmenet esetén olajszennyeződés nem fordulhat elő és így a csapadékvíz nem szennyeződik olajjal. Ezeket a vizeket is 2 db 10 000 m³-es tartályban gyűjtik azzal a céllal, hogy a szükségnek megfelelően az ipari víz minőségének biztosítása érdekében, valamint a vásárolt nyersvíz mennyiségének csökkentése érdekében ahhoz hozzákeverjék.

Bár nem lehet tulajdonképpen csatornarendszernek nevezni, mégis itt kell megemlíteni a fellelgedett feltételelesen olajmentes hűtővizek gyűjtését. Ezek a vizek zárt rendszerben folynak el az egyes gépektől és készülékektől és saját nyomásukkal jutnak el a recirkulációs vízmű két 10 000 m³-es gyűjtőtartályába.

3.3.2.4. A szennyvizek tisztítása

A szennyvízgyűjtő rendszereknek megfelelően három tisztító rendszert építettek, amelyeket a szennyvizek összetételének megfelelően terveztek és fognak majd üzemeltetni.

A kommunális szennyvizeket első lépésben egy kétszintes ülepítőn tisztítják. A vizet további tisztításra a későbbiekben ismertetésre kerülő biológiai tisztítóba vezetik. A képződő iszapot rothasztják és a többi iszappal együtt kezelik.

A sós, olajos, kémiailag szennyezett vizeket először egy API típusú olajfogó medencébe vezetik, amelyben az olajtartalom nagyrésze felúszik a víz felületére, a lebegőanyagok pedig iszapként a fenéken gyűlnek össze. Az olajat a víz felszínéről lefölozik, az iszapot pedig az iszapzsompba kotorva elszívják további feldolgozásra. Ezt a mechanikai tisztítást, a kémiai tisztítás követi. A szennyvizet alumínium-szulfáttal keverik, majd meglúgosítják és bevezetik a pelyhesítő medencébe. A lúgosítás hatására kiváló alumínium-hidroxid a nagy felületén megköti a még jelenlévő apró olajcseppecskék és az egyéb szennyezések nagy részét. De ugyanakkor a kémiai szennyezések egy része is kicsapódik a lúgos közegben (pl. foszfátok, nehézfém-hidroxidok). A képződő csapadékot flotálással (nyomás alatt levegővel telített és a flotátorban expandáltatott víz segítségével) a felszínre úsztatják, ahonnan az megfelelő szerkezettel lekanalazható. A kémiai tisztítóról elfolyó vízhez hozzákeverik az előtisztított kommunális szennyvizet. Ez a tisztított szennyvízelegy kerül a biológiai tisztítóra. Ez a tisztító fokozat két levegőztetőből és két ülepitőből áll.

Az első levegőztetőben 6 óra, a másodikban 9 óra a tartózkodási idő. Az ülepitőkből az eleveniszap egy részét visszavezetik a levegőztetőkbe, a felesleget pedig az iszapfeldolgozásra.

A biológiai tisztítóból elfolyó vizet homokszűrőn megsűrűrik és az algás, nádas, halas törendszerbe vezetik. Ezek a tavak mintegy 50 napos tartózkodási időt biztosítanak a víznek, amely idő alatt a még megmaradt szennyezések is lebomlanak. A hármas biológiai rendszer egyúttal hatékony ellenőrzést is jelent az esetlegesen kikerült szennyezésre. Szennyezésáttörés esetén a tavakat egyenként le lehet zárni, ezért szennyezés nem kerülhet a Tiszába.

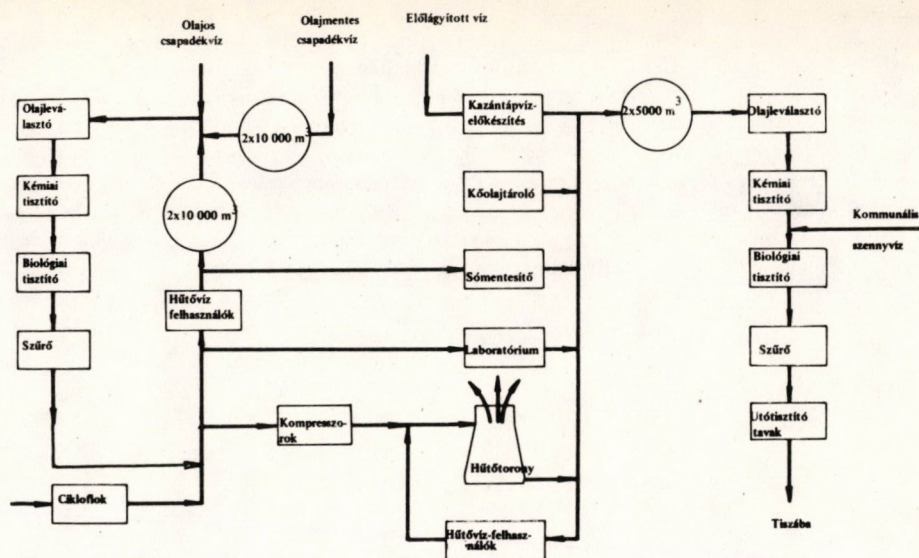
Ezek a tavak egyúttal pufferként is szerepelnek, mivel – mint azt már korábban említettük – a Tisza kis vízhozama esetén csak korlátozottan szabad a tisztított szennyvizet elengedni.

Az olajos ipari szennyvíz és olajos csapadékvíz gyűjtőrendszerének tárolótartályaiból a vizet szintén három lépcsővel tisztítják. A tisztító elvileg azonos az előbb leírt tisztítóval, azzal a kis különbséggel, hogy a biológiai lépcső csak egy levegőztető és egy ülepitő medencéből áll. Azért lehetett így megoldani, mert a víz várható szennyezettsége kisebb lesz, mint a kémiailag szennyezett ágé, és nincs is szükség olyan mértékű tisztításra, mint a kémiailag szennyezett ágban. Ennek a rendszernek a vizét ugyanis a biológiai tisztítás és szűrés után visszavezetik ipari vízként az üzembe. Ehhez a tisztított vízhez keverik hozzá az ipari vízrendszer veszteségét pótló friss vizet a Cikloflok-üzemből és a feltételeesen olajmentes csapadékvizet a gyűjtőtartályokból.

Az ipari víz egyenletes minőségének biztosítása céljából ebből a rendszerből is el kell vezetni bizonyos mennyiségű vizet, illetőleg ebből az ipari vízrendszerből látják el a recirkulációs vízművet pótvízzel. Mivel a kompresszoroktól elfolyó meleg ipari víz mindig megbízhatóan tiszta, ezt a vizet vezetik a recirkulációs vízműbe.

Az üzem előzőekben ismertetett víz- és szennyvízrendszerét vázlatosan a 3.3–4. ábrán mutatjuk be. Az ábrán jól látható annak a törekvésnek a megvalósítása, hogy a frissvízfelhasználás és ennek megfelelően a szennyvízkibocsátás minél kisebb legyen és, hogy a mai ismereteknek, technikai szintnek megfelelő legnagyobb tisztítási hatásfokot érjük el és ne okozunk a környezetben szennyezést. A jól átgondolt megoldások és a víz sorozatos felhasználásának eredményeként az üzemből kb. $110\text{--}120\text{ m}^3/\text{h}$ víz fog elfolyni. A 3 millió t/év feldolgozási kapacitás mellett ez a szennyvízkibocsátás $0,3\text{ m}^3/\text{t}$ olajértéknek felel meg. Ez pedig nagyon jól megközeleli a példaként bemutatott finomítók szennyvízkibocsátási fajlagos értékét.

A víz- és szennyvízrendszer kialakításának korszerűségét az is nagyon jól mutatja, hogy eltekintve a csapadékvizektől, a finomítóba csak egy helyen megy be víz és csak egy helyen jön ki szennyvíz. Ennek a hatalmas rendszernek az egyenletes és megbízható üzemeltetéséhez széles körben alkalmazzuk a fontos paramétereknek a mérését és regisztrálását és az ezekhez kapcsolódó automatikus szabályozásokat. Az olajtartalom folytonos mérésére 12 helyen építettünk



3.3-4. ábra A Tiszai Kőolajipari Vállalat vízgazdálkodási sémája

be OILTEST mérőműszert. A tisztító rendszerben három helyen, az algás tó után egy helyen mérjük az oldott oxigéntartalmat. A rendszer irányításához egy diszpécserhelyiséget építettünk és minden lényeges mérési pontról ide vezetjük be az üzemeltetéshez szükséges paramétereket. Korszerű vízlaboratóriummal ellenőrizzük a rendszer működését és szolgáltatunk adatokat az irányításukhoz.

Az üzemben keletkező iszapokat az elkövetkező néhány évben Dorr-ülepítőkben sűrítjük és forgókemencében elégetjük, a keletkező füstgázokat pedig tisztítjuk. A későbbiek folyamán háromfázisú dekantáló centrifugákat fogunk beszerezni, amelyek segítségével jelentős mértékben fogjuk csökkenteni az iszapok víztartalmát és ennek eredményeként az égetéshez szükséges energiaigényt. A forgókemencéhez hőhasznosító kazánt fogunk építeni és ezzel is javítjuk a berendezés kalorikus hatásfokát. Számításaink szerint a hőhasznosító kazánnal a szennyvíztisztító hőszükségletét biztosítani tudjuk.

Az üzem tervezésekor és építésekor azonban nemcsak a befogadó vízének a védelmére gondoltak, hanem a hatósági előírásoknak megfelelően a talajvíz védelmét is meg kellett oldani. Ennek érdekében mind a technológiai üzemek, mind pedig a tártálpark alatt tömörített agyagpaplant készítették és ezen alakították ki a teherhordó betontálcát. E felett a tálca felett vezetik az összes csatornát, földszín alatti technológia csővezetékét, ezen nyugszanak a készülékek és a gépek alapjai, stb. Ezek felett helyezkedik el a térburkolat és az üzem. A tártálpark tartályai körül elhelyezkedő gátakat úgy alakították ki, hogy azok ne csak a tűzvédelmi előírásoknak tegyenek eleget, hanem a talajvíz védelmét is szolgálják.

A leírtakban bemutatottuk, hogy a TIFO leninvárosi finomítójának tervezése és építése során

a korszerű víz- és szennyvízgazdálkodási szempontokat és a környezetvédelem érdekeit olyan mértékben figyelembe vették, hogy ezt az üzemet méltán lehet ebben a vonatkozásban az élvonalba állítani, hiszen jól közelíti a szennyezésmentes finomító követelményeit. A TIFO felkérésére a Nagynyomású Kísérleti Intézet környezetvédelmi szempontokból áttanulmányozta a terveket és észrevételeket tett a tervezettnél hatékonyabb vízgazdálkodás érdekében teendő intézkedésekre. Az üzem megindulása után a tényleges helyzet ismeretében lehet és kell majd megvizsgálni a javasolt intézkedések végrehajthatóságát. Ugy gondoljuk, hogy a tervezett vízfelhasználást és az ezzel összefüggő szennyvízkibocsátást még érdemben csökkenteni tudjuk és ezzel is hozzájárulhatunk a környezet további védelméhez.

HIVATKOZOTT IRODALOM

- (1) Scholz, A.: Erdöl u. Kohle, Erdgas, Petrochem., 21, 350 (1968).
- (2) Sterry, G.: Oil Gas Int., 4 (3) 31 (1964).
- (3) Resch, G., Burgmann, F.: Techn. Mitteilungen, 65, (5) 237 (1972).
- (4) Held, H.—D.: Kühlwasser, Vulkan Verlag Dr. W. Classen, Essen, 1970.
- (5) Szemenjuk, V. D., Ternovcev, V. E.: Kompleksnoe ispoljzovanie vodü v promislennom uzle. Izdateljsztvo Budiveljnjk, Kiev, 1974.
- (6) Szajfutdinov, K. Z. és tsai: Himija i Tehnol. Toplív i maszei, 16, (7) 30 (1971)
- (7) Weber, J.: Werkstoffe u. Korrosion, 26, (3) 192 (1975).
- (8) Beychok, M. R.: Aqueous Wastes from Petroleum and Petrochemical Plants, John Wiley et Sons, London-New York-Sydney, 1967.
- (9) Fair, G. M. és tsai: Water and Wastewater Engineering. John Wiley et Sons, London-New York-Sydney, 1966.

3.4. Szennyvíztisztítás „air-lift” – rendszerű levegőztető-keverő eljárással, új megoldások olajos és egyéb szennyezettsgű vizek tisztítására

Az utóbbi évtizedekben a gyors ipari fejlődés egyik káros „melléktermékeként” egyre nagyobb mennyiségű szennyvíz képződik. A szennyvíztermelésben vezető szerepet játszik a vegyipar és ezen belül a kőolaj kitermelésével, feldolgozásával, valamint felhasználásával foglalkozó iparágak.

Az *ipari szennyvizek* tisztításakor a házi szennyvizek tisztítására, a korábbi évtizedekben kialakult módszerekből és eljárásokból indultak ki. A szennyvizek mennyiségének és szennyezettségének – különös tekintettel a toxikus szennyezőkre – gyors növekedése azonban új eljárások alkalmazását, illetve régiak fejlesztését, intenzifikálását vonta maga után.

A Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézetben – tevékenységi körünknek megfelelően – szintén megjelentek ipari partnereink részéről a fejlődés hozta szennyvíztisztítási problémák. A továbbiakban ezek megoldására kidolgozott eljárásainkról és azok egyéb területeken való alkalmazási lehetőségeiről számolunk be.

3.4.1. KORSZERŰ MÓDSZEREK A KŐOLAJFELDOLGOZÁS ÉS – FELHASZNÁLÁS SZENNYVÍZTISZTÍTÁSA TERÜLETÉN

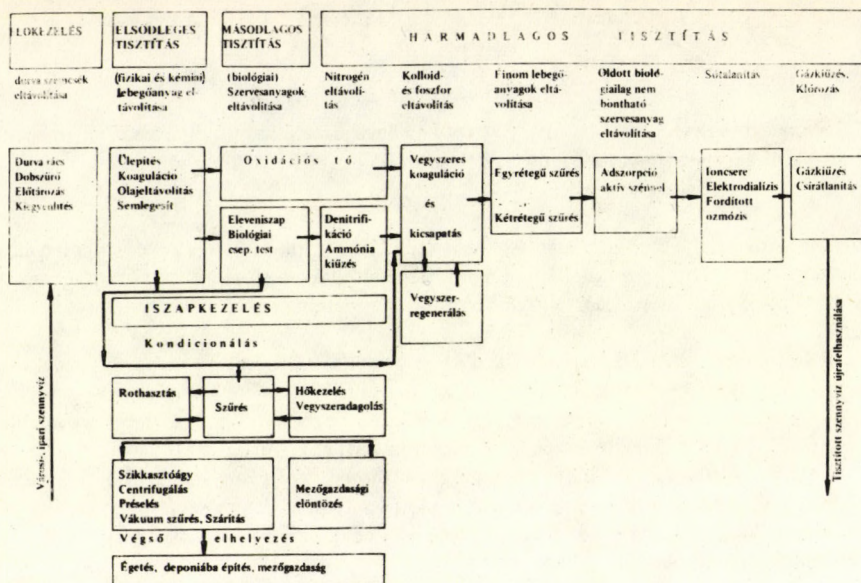
Az ipari szennyvíztisztítás technológiája – amely természetesen a különféle ipari szennyvizek esetében különbözőképpen alakul – a kommunális szennyvizek tisztításának ismert sémájából fejlődött ki. A fejlődés eredményeképpen kialakult *tisztítási séma* látható a 3.4–1. ábrán (1), amely mind a kommunális, mind pedig az ipari szennyvizek tisztítására általánosan vonatkozik.

3.4.1.1. A megfelelő szennyvíztisztítási technológia kiválasztási szempontjai

A különböző, konkrét ipari szennyvizek megtisztítására alkalmas, korszerűnek ítéltető módszerek kiválasztását több tényező befolyásolja:

- a szennyvíz mennyisége
- a vízszennyezők minősége és azok koncentrációja
- a kívánt tisztítási hatások, illetve a vízszennyezők elérni kívánt koncentrációja
- a tisztított szennyvíz elvezetési módja és recirkuláltatása
- a tisztítással kinyert szennyezőanyagok hasznosítási lehetőségei.

A felsorolt műszaki szempontok mellett természetesen igen fontosak a szennyvíztisztítás gazdasági kérdései is. Az iparilag fejlett Német Szövetségi Köztársaságban, 1978-ban mintegy 300 millió DM-t költöttek a vegyipari szennyvíztisztítás beruházásaira, ugyanakkor az üzemeltetések meghaladták a 900 millió DM-t (2). A szennyvíztisztítás láthatóan magas költségszintje miatt különösen fontos a lehetőleg hulladékmentes termelő technológiai folyamatok bevezetése, a megfelelő intézkedések megtétele a vízgazdálkodás racionalizálására és végül a korszerű, viszonylag olcsó, kis ráfordítást igénylő eljárások alkalmazása a szennyvíztisztításban.



3.4-1. ábra A szennyvíztisztítás és iszapkezelés módszereinek áttekintése

Valamely konkrét szennyvíztisztítási probléma megoldásához mindenkor a termelő technológiából elindulva, az üzemi vízgazdálkodást tanulmányozva lehet eljutni. Ennek vizsgálata alapján mérhetők fel a technológiai intézkedésekkel kiküszöbölhető szennyezőanyagok és különíthetők el a feltétlenül kezelésre szoruló szennyvizek. A kezelésre szoruló szennyvizeknél legelőször a közbenső tisztítás utáni recirkuláció lehetőségét kell megvizsgálni illetve megteremteni, és csak az ezután fennmaradó részáramok tisztítására célszerű komplett, a mindenkori elvezetési igényeknek megfelelő tisztítósorokat alkalmazni. Az ilyen teljes tisztítósorok kialakítása előtt azonban műszaki és gazdasági szempontból egyaránt mérlegelni kell az egyes részáramok külön előtisztítási lehetőségét is.

3.4.1.2. A kifejlesztett tisztítási módszer alkalmazási területei

A szennyvíztisztítás általános problémáinak érintése után a továbbiakban – a 3.4-1. ábrán bemutatott bloksémát alapulvéve – felsoroljuk azokat a tisztítási lépéseket és módszereket, amelyeken Intézetünkben az elmúlt, közel tíz esztendőben kidolgozott módszer alkalmazásával technológiákat és eljárásokat vezettünk be különböző konkrét köolajfeldolgozási és felhasználási szennyvizekre. Ezen tisztítási módszerek:

- az *elsődleges* tisztításban: koaguláció, olajtávoltítás
- a *másodlagos* tisztításban: eleveniszapos szennyvíztisztítás
- a *harmadlagos* tisztításban: vegyszeres koaguláció és kicsapás.

Ezekben a tisztítási lépésekben elsősorban a lebegőanyagokat, a szerves anyagokat és a kolloid anyagokat távolítják el, de például a kicsapítás – oldott anyag oldhatatlan anyaggá alakítása kémiai reakcióval – bizonyos oldott anyagok eltávolítását is megoldja.

A kőolajfeldolgozás és -felhasználás területén a koaguláció, az olaj- és a lebegőanyag-eltávolítás tipikusan alkalmazott módszerek, de számos szakirodalmi utalás van az eleveniszapos szennyvíztisztítás kőolajfinomítói alkalmazására is (3–6).

Mivel saját tisztítási módszerünknek a kőolajipari eleveniszapos szennyvíztisztításban ipari alkalmazása még nincs, jelen munkánkban csak a módszer kémiai kezelésre és ezzel kombinálva elsősorban az olaj és a lebegőanyagok eltávolítására történő felhasználásáról számolunk be szakirodalmi összehasonlítások tükrében. Mindezek mellett azonban hangsúlyozni szeretnénk, hogy az általunk fejlesztett módszer nagyon alkalmas és gazdaságos az eleveniszapos szennyvíztisztítás oxigénellátására is – ahogy erre munkánk további részében még utalni fogunk – elsősorban nagy szervesanyagtartalmú ipari szennyvizek tisztítása esetében.

3.4.1.3. Kémiai tisztítási módszerek oldatlan szennyezők eltávolítására

A kémiai tisztítási módszerek jellemzője, hogy – a kémiai technológiában szokásos vegyszerkoncentrációkhoz képest – igen hig és nagy térfogatú oldatokban kell a kémiai reakciót lejátsszani és a keletkező kismennyiségű reakcióterméket eltávolítani. Ezek a körülmények általában meghatározzák az alkalmazható műveleteket is.

A szennyvizek *oldatlan szennyezői* közül a $100\ \mu\text{m}$ -nél kisebbek, gyakorlatilag az $1\text{--}50\ \mu\text{m}$ méretűek azok, amelyeket kémiai módszerekkel kell eltávolítani. Ennek oka, hogy az ilyen méretű részecskék kolloid formában vannak, amelyekre már nem a nehézségi erőter hatása a meghatározó, hanem az elektrosztatikus erőké.

A diszperz részecskéket elektromos kettős réteg veszi körül (7–9), így ezek kifelé azonos töltést mutatnak és az így létrejövő taszítóhatás állandósítja a diszperz állapotot. A kettős réteg és a folyadék közötti potenciálkülönbséget a szakirodalom zeta-potenciálnak nevezi (7). Elvben a zeta-potenciálnak megfelelő töltésmennyiség bevitelével lehet a diszperz rendszert destabilizálni. Ezt a töltésmennyiséget többértékű fémionok (Fe és Al) vagy vízben oldható természetes vagy mesterséges polielektrolitok formájában lehet bevinni (8). Sok esetben azonban a zeta-potenciálból számítható töltésmennyiség többszörösének megfelelő koagulálószer szükséges a destabilizáláshoz, mivel valószínűleg egyidejű kettősréteg rekombináció is lejátszódik (10).

A szennyvízben diszpergált részecskék koagulációja és flokkulációja lényegében a kolloid részecskék összegyűjtése és megnagyobbítása alkalmas vegyszerek felhasználásával a későbbi mechanikus elválaszthatóság (ülepítés, szűrés, centrifugálás, flotálás céljából) (9). A flokkuláció alaptípusai a destabilizálás módjában különböznek egymástól. Így különbséget kell tenni a nem-specifikus és a specifikus koaguláció reakciótípusai, valamint a flokkuláció mechanizmusa között. A *nem specifikus koagulációnál* a flokkuláló reagens – többértékű fémion – oldott állapotban van, és az elektromos kölcsönhatás révén a részecskék felületén lévő diffúz kettősrétegbe épül. Az így képződött flokkulátumok általában elég tömörek és stabilisak. A *specifikus koaguláció* esetén a flokkuláló szer kémiai kötőerők révén a részecskék felületén adszorbeálódik. Destabilizált állapotban a zeta-potenciál értéke nullához közelít, a flokkulátum viszonylag kompakt és könnyen flotálható. A flokkulálószer túladagolása esetén a zeta-potenciál hirtelen lezuhan, majd ellenkező polaritással nőni kezd, miközben a kolloid rendszer újból stabilizálódik. Teljesen más mechanizmus szerint megy végbe a *flokkuláció*, amelynél a flokkulálószer „egydi-

menziós” kolloid formában van jelen a vízben és aktív pontjain megkötöi annak kolloid szennyezőseit és egyszersmind ezen agglomerációk hidképződéssel egymással is összekötődnek. Destabilizált állapotban a diszperz részecskék a makromolekulákon megkötődnek, így többé nem képesek a szomszédos részecskékre hatni. Ebben az esetben a zéta-potenciál nagysága nem játszik szerepet és értéke nulla körül van. Mindenesetre a makromolekulák felületi telítettsége egy meghatározott értéket nem léphet túl, mivel a hidak kialakulásához is szükség van kapcsolódási helyekre. Az így képződött flokkulátum voluminózus és jól flotálható. Ez a folyamat szerves és szervetlen flokkulálószer hatására is végbemehet és hatása fémsók adagolásával fokozható (8, 9).

Kinetikai szempontból vizsgálva a folyamatot (9) megállapították, hogy a folyamat sebessége a destabilizálás idején kívül azokkal a transzportfolyamatokkal jellemezhető, amelyek a destabilizált részecskék egymáshoz való közelítésekor és egyre nagyobb agglomerátumok képződésekor játszódnak le. A folyamatok sebessége a szennyvízben lévő flokkulátumok találkozási valószínűségének növelésével megnövelhető (keverés), a keverés túlzott növelésével azonban ellenkező hatás érhető el a kialakult flokkulátumok aprítása révén.

3.4.1.4. Kémiai tisztítási módszerek oldott szennyezők eltávolítására

Az előző pontban a szennyvíz oldatlan, diszperz szennyezőseinek eltávolítási lehetőségeit foglaltuk össze. Az *oldott szennyezők* egy része kémiai reakcióval oldhatatlan vegyületté alakítható. A szennyvíztechnikában ezt a lépést kicsapatásnak nevezik. A kicsapatáskor keletkező oldhatatlan csapadék egésze vagy jó része könnyen eltávolítható állapotú, azonban bizonyos részét — a $100\text{ }\mu\text{m}$ -nél kisebb méretű részecskéket — az előző pontban ismertetett módon kell eltávolítható állapotba hozni (12–14).

3.4.1.5. A kémiai tisztítási módszerekkel kezelt szennyezőanyagok (destabilizált anyagok) eltávolítása a szennyvízből

A kémiai szennyvízkezelés nagyon leegyszerűsítve két lépésre bontható. Első lépésben a víz-szennyezőket eltávolítható formába kell hozni (az oldatlan szennyezők elmozdulására a gravitációs erőter hatását kell érvényesíteni, illetve az oldott szennyezőket ki kell csapatni), második lépésben pedig megfelelő műveleti megoldásokkal el kell különíteni azokat a víztől.

A szennyezősek eltávolítására alkalmas műveleti megoldások: ülepités, flotálás, szűrés, továbbá a centrifugális erőter kihasználásán alapuló műveletek.

A hagyományosan alkalmazott műveleti megoldás az *ülepités* és a *felúsztatás*. Mindkét megoldás hatásfoka a tartózkodási idő növelésével fokozható. Ezért ezek az eljárások általában nagy műtárgyakat igényelnek (tartózkodási idő kb. 2 óra, felületi terhelés $1,5\text{--}2\text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$), ez jelentős beruházási költséget jelent, ugyanakkor a kiülepitett iszap szárazanyagtartalma csekély ($0,5\text{--}2\text{ s\%}$) (15). A szennyvizek ülepitésére és a bennük lévő olaj felúsztatására a kőolajiparban elsősorban az American Petroleum Institute (API) által kifejlesztett hosszanti átfolyású medencéket alkalmazzák. A kielégítő hatásfokú ülepités egyik előfeltétele a lamináris áramlási viszonyok fenntartása, amelyet ezekben a medencékben hosszanti terelőfalak beépítésével biztosítanak. A kiüledett iszapot szivattyúval kombinált kotróművel, a felúszott olajat pedig rése

gyűjtőcsővel összekötött lefűlőző szerkezettel szakaszosan távolítják el a medencéből. Az ülepítés és az olajfelúsztatás határfoka lényegesen javítható az ugyancsak az API által kifejlesztett párhuzamos lemezes szeparátorok alkalmazásával (16, 17). Ezeknél 45° -os szögben ferdén kialakított párhuzamos lemezköteget helyeznek el a medencében, ezzel csökkentik a felúszási és üledései úthosszat, és az egyenértékű átmérő csökkentésével csökkentik a Reynoldsszámot, azaz javítják az áramlás laminaritását. A módszer hátrányaként említhető, hogy a lemezeken lerakódások képződnek, amelyek eltávolítása nehézséget okozhat.

Az újabb szakirodalom (5, 9, 15, 18–30) a destabilizált emulziók elválasztására egyre inkább a *flotációt* ajánlja. A flotáció a szilárd és folyékony szennyezőanyagok eltávolítására egyaránt alkalmas. A flotáló eljárások két nagy csoportra oszthatók (19), mégpedig mechanikus és oldott gázos eljárásokra. A *mechanikus eljárásokkal* általában 1 mm-nél nagyobb átmérőjű légbuborékokat lehet előállítani, de ilyen módon tetszés szerinti levegőmennyiség diszpergálható. Ezért ezek a flotációs eljárások a szén- és ércelőkészítésnél terjedtek el, szennyvíztechnikai alkalmazási lehetőségük pedig elsősorban előtisztító fokozatban van. Az *oldott gázos eljárások* a gázbuborékok előállítási módja szerint a következők szerint tovább csoportosíthatók: nyomás alatti flotálás, vákuumflotálás. A *nyomás alatti flotálásban* a szennyvíz vagy a tisztított víz 30...100 %-át kb 400–600 kPa (4...6 at) nyomás alatt levegővel telítik, majd a nyomás alatti vizet a többi szennyvízben expandáltatva, a Henry törvény meghatározta levegőmennyiség finom buborékok alakjában felszabadul. A *vákuumflotáló eljárásnál* az atmoszférikus levegővel telített vízből a légkörinél kisebb nyomáson szabadítják fel a légbuborékokat. Egyéb elveken működő eljárások: elektroflotálás, kémiai flotálás, bioflotálás, amelyeknél elektrolitikus, kémiai és biológiai úton történik a gázbuborékok előállítása.

A köolajiparban a mechanikus és az oldott gázos flotálási eljárások közül a nyomás alatti flotálás terjedt el.

A flotációs folyamat mechanizmus szempontjából három különböző módon mehet végbe (31): légbuborékok megkötése a szuszpendált fázis felületén, a légbuborékok flokkulumokkal való találkozása és a frissen képződő fokkulumok adszorpciója légbuborékokon.

A *légbuborékok megkötődése* a szuszpendált fázis felületén azok kiválásával vagy ütközésével történhet és feltétele, hogy az érintkezési szög $0...90^\circ$ között legyen. A légbuborék megkötődéséhez az szükséges, hogy a gázfázisnak nagyobb affinitása legyen a részecske felületéhez, mint a folyadékfázishoz. Mivel a légbuborékok emelkedési sebessége átmérőjük négyzetével arányos, a kis légbuborékok ütközési valószínűsége a tartózkodásiidő-növekedés révén lényegesen nagyobb.

A *légbuborékok flokkulumokkal való találkozásával* lejátszódó flotációt legnagyobb mértékben a flokkulumok struktúrája (nagysága és alakja) befolyásolja.

A *flokkulumok adszorpciója meglévő légbuborékok felületén* úgy jön létre, hogy a flokkulumképződés és a buborékképződés egyidejűleg történik.

Mindezek a flotálási mechanizmusok a gyakorlatban egyidejűleg, párhuzamosan játszódnak le.

A szennyvízben lebegő szennyezőanyagok közül a könnyebbek kevesebb, a nehezebbek – mint pl. a kicsapatással keletkezők – pedig több levegővel úsztathatók fel, mivel a felúszás lehetőségét lényegében a kialakuló eredő sűrűség befolyásolja. A szennyezőanyag-légbuborék agglomerátum kialakulásában jelentős szerepet játszik a felületi érintkezéskor létrejövő határszög, amely az anyagminőségtől függ. Ennek nagysága határozza meg a befogható, megtapadó buborék maximális térfogatát, azaz méretét. Mivel kis szemcseméreteknél az érintkezési határfelület kisebb, így ezekhez csak apróbb buborékok tapadhatnak ugyanazon határszög (anyagminőség) esetén. Ezek a jelenségek döntően befolyásolják az egyes flotációs eljárások gazdaságos alkalmazásának területeit.

Az elmondottak szerint a szennyvízben lebegő anyagok minőségétől, mennyiségétől és a szennyvízáram nagyságától függően kell a megfelelő, gazdaságos flotációs eljárást kiválasztani. Az iparilag elterjedten alkalmazott *nyomás alatti flotációnál* — amelyet a továbbiakban részletebben bemutatunk — az előbbi szempontok szerint három alváltozatot lehet megkülönböztetni (9):

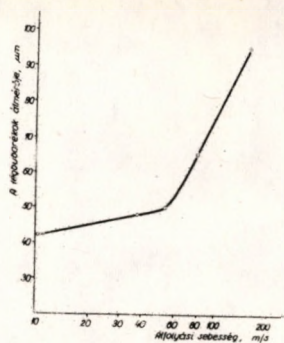
- a. a teljes szennyvízáramot telítik levegővel az adott nyomáson
- b. a szennyvíz részáramát telítik levegővel és ezt keverik a maradék szennyvízzel
- c. egy tisztavíz részáramot telítenek, majd keverik a szennyvízárammal (recirkulációs eljárás)

A három változat közül a legutóbbival, a *recirkulációs eljárással* érték el a legjobb eredményeket. Ez azzal magyarázható, hogy a teljes szennyvízáram és a részáram telítése után az expanziós eszközön való áthaladásakor jelentős nyiróerők lépnek fel, amelyek széttörik az egyes flokkulumokat, és az ezek újraképződéséhez szükséges idővel kevesebb idő áll rendelkezésre a buborékmegkötésre. Ezzel szemben a recirkulációs eljárásnál, amely tisztított vizet telít levegővel, ugyanez a jelenség nem játszódhat le (9).

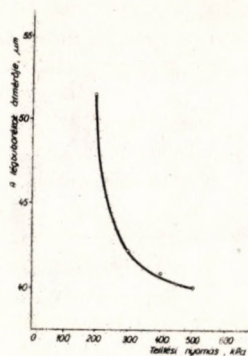
Elvben ki lehet számítani azt a légmennyiséget, amely egy adott szárazanyagtartalom flotálásához szükséges (9). A flotálhatóság kritériuma, hogy a létrejövő flukkulátum-levegő agglomerátum sűrűsége a víznél kisebb legyen. Ennek eléréséhez $0,5 \dots 4 \text{ Ncm}^3/\text{g}$ fajlagos levegő-buborék térfogat szükséges. A gyakorlatban azonban ennek többszörösét $8 \dots 19 \text{ Ncm}^3/\text{g}$ -t találták alkalmasnak. Megfigyelték, hogy az alsó érték alatt hirtelen csökken a flotálás hatása, a felső határnál tovább növelve a légadagolást számottevő hatásfokjavulást nem tapasztaltak. Az elméleti és gyakorlati értékek eltéréseinek oka, hogy olyan agglomerátum-sűrűséget kell elérni, amely megfelelő emelkedési sebességet ad. Az emelkedési sebességet a sűrűségeken kívül a részecskék nagysága, formája és a víz viszkozitása is befolyásolja (9). A feluszthatóság szempontjából az az ideális állapot, ha minden egyes flokkulum pontosan annyi levegőt köt meg, amennyi homogén felúszási sebességmező kialakulásához kell. Ez az állapot annál jobban megközelíthető, minél apróbbak a flotáló *buborékok*. A buborékok méretét elsősorban az expanzió alatt alkalmazott sebesség befolyásolja, amelynek hatását a 3.4—2. ábra mutatja (9). Az ábrából látható, hogy 50 m/s-nál nagyobb áramlási sebességnél az expanzió során meredeken nő a buborékméret. A $15 \dots 40 \text{ m/s}$ -os sebességtartományban a képződött buborékok mérete gyakorlatilag állandó, és így kedvező flotációs hatásfokot lehet elérni. Lényegesen befolyásolja a keletkező buborékok méretét a telítési nyomás is. A 3.4—3. ábrán ennek hatása látható és megállapítható, hogy kb. 600 kPa (6 at.) felett a buborékméret lényegében nem csökkenthető. Az üzemi berendezésekben általában kb. 500 kPa (5 at.)-nál nagyobb nyomást nem használnak. Az említetteken kívül különösen nagy hatása van légbuborékok méretére a pH-nak, ez az összefüggés a 3.4—4. ábrán látható. Az ábra azt mutatja, hogy a lúgosság nem befolyásolja a buborékméretet, míg a savas tartományban a buborékméret meredek növekedése következik be.

Ipari tapasztalatok alapján a nyomás alatti flotálóberendezések felületi terhelését $4 \dots 8 \text{ m}^3/\text{m}^2$, h-nak, a szükséges tartózkodási időt 10—30 percre találták (9, 15). A hagyományos ülepítőmedencékkel összevetve tehát flotációval mintegy négyszeres felületi terhelésnövekedést lehet elérni, amely jelentős beruházási költség megtakarítást tesz lehetővé. További előny, hogy a keletkezett hab szárazanyagtartalma 6—16% szemben az ülepített iszapok 0,5—2% szárazanyagtartalmával.

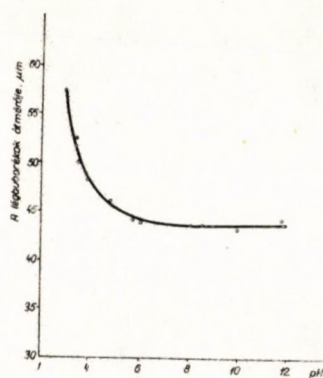
Mindezen előnyök árát az üzemeltetési költségekben kell megfizetni, amelyek elsősorban a $0,11\text{—}0,16 \text{ kWh}/\text{m}^3$ víz-energiaszükségletben jelennek meg. A kisebb energiaszükséglet általában a nagyobb, $150\text{—}300 \text{ m}^3/\text{h}$ kapacitású, a nagyobb energiaigény pedig a kisebb, $40\text{—}150 \text{ m}^3/\text{h}$ kapacitású berendezésekre vonatkozik (15).



3.4-2. ábra A buborékméret függése az áramlási sebességtől
Telítési nyomás: 490,5 kPa (5 at)



3.4-3. ábra A buborékméret függése a telítési nyomástól



3.4-4. ábra A buborékméret függése a pH-tól
Telítési nyomás: 490,5 kPa (5 at)

Kémiai flokkuláció esetén az energiaköltségekhez 3–8 pfennig/m³ költséget kell számítani, amelyből 1–6 pfennig/m³ a vegyszerköltség és 1–2 pfennig/m³ a járulékos energiaköltség (15).

3.4.2. A KIFEJLESZTETT AIR-LIFT RENDSZERŰ LEVEGŐZTETŐ-KEVERŐ MÓDSZER ÉS ALKALMAZÁSA A KŐOLAJIPARI SZENNYVÍZTISZTÍTÁSBAN

Az előző fejezetben már utaltunk rá, hogy a MÁFKI-ban módszert fejlesztettünk ki az ipari szennyvizek kémiai kezelésére és flotációjára, amely módszer az eleveniszapos szennyvíztisztításban is alkalmazható az oxigénellátás biztosítására. Ez a két, látszólag különböző alkalmazási terület valójában szoros összefüggésben van egymással, mégpedig azért, mert mindkét területen technológiai céllal, levegőt kell a vízzel érintkeztetni (22). A flotációnál diszperz buborékokkal kell telíteni a rendszert a szennyezések felusztatására, az oxigénbevitelnél pedig a szükséges átadási felület csak diszperz buborékok létrehozásával valósítható meg jó hatásfokkal és gazdaságosan.

Tekintettel arra, hogy a vízbe történő oxigénbevitel kémiai és elektrokémiai módszerekkel sokkal könnyebben mérhető a levegődiszpergálás mértékénél, a kifejlesztett levegőztetési módszert az oxigénbeviteli méréseken keresztül mutatjuk be, míg a módszer ipari alkalmazására jelen munka tematikájának megfelelően a kőolajfeldolgozás területéről hozunk példákat.

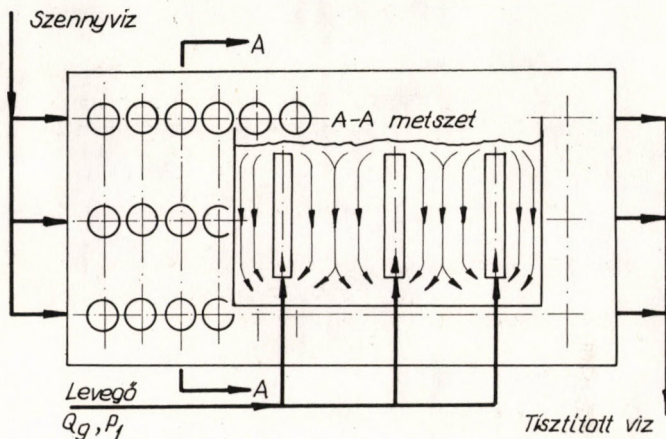
3.4.2.1. A kifejlesztett air-lift rendszerű levegőztető-keverő módszer

A kémiai kezelés és a koaguláció sebessége, mint azt az előzőekben leírtuk jelentősen fokozható a szennyvíz keverésével. Ugyancsak előnyös, ha a képződő flokkulumok azonnal (képződésükkor) megfelelő méretű levegőbuborékokat tudnak befogni, vagy a légbuborékok és a flokkulumok ütközésének valószínűsége növekszik.

Az Intézetben kifejlesztett levegőztető módszerrel egyidejűleg lehet a célszerű keverést és ezen keresztül a teljes víztömegben egyenletesen elosztott diszperz levegőbuborékokat létrehozni (29, 32–39).

A szennyvíz és a víz érintkeztetésekor a vízben oldott levegő oxigéntartalma aerob mikrobiológiai rendszerek (pl. eleveniszapos szennyvíztisztítás) oxigénellátására szolgálhat, a diszpergált légbuborékok pedig felületi hatásuk révén a vízben emulgeált olaj-, zsír- és lebegőszennyezések felusztatására alkalmasak.

A módszer lényege az, hogy a folyadék alján bevezetett gázbuborékok potenciális energiáját a folyadék irányított keverésére használja a *mammutszivattyú* (*air-lift*) elvén. Így tehát a konkrét feladat megoldására – annak jellegétől függően – alkalmazott készülékek teljes folyadékterébe vagy annak egy részébe függőlegesen és egymással párhuzamosan elhelyezett csövek, ún. felszállócsövek nyúlnak be (3.4–5. ábra). Ezek alsó végén helyezkednek el a levegőbevezető fuvókák. A fuvókákon bevezetett buborékok sűrűségcsökkentő hatására a folyadék a csövekben felfelé, a csövek között lefelé áramlik. Az így kialakult áramlás a felszállócsövekben csökkenti a fuvókákról leváló buborékok átmérőjét, ugyanakkor a lefelé áramlaskor egyre több buborék elragadását teszi lehetővé.



3.4–5. ábra A levegőztető-keverő berendezések felépítésének elve

Az ismertetett készülékben tehát a szennyvíz függőleges irányú keverése közben a fázisérintkezési felület a felszállócsövekben, és a lefelé áramló víz által elragadott diszperz buborékok révén a csövek közötti mezőkben is jelen van. A keverés során a felszállócsövekben buborék előresietés, a leszálló mezőkben pedig buborékkiválás jön létre, amely jelenségek a fázisok között – a határfelületi jelenségek szempontjából kedvezően – állandóan változó érintkezési felületet eredményeznek. A létrejövő érintkezési felület nagysága az air-liftek működésének műveleti körülményeitől függ.

Az elmondottakból következik, hogy adott geometriájú készülékben, meghatározott felszállócső-fuvóka kombinációnál az oxigénbevitel, valamint az emulgeált, diszpergált szennyezők megkötése számára létrejövő buborékfelület nagyság elsősorban a folyadéksebességtől függ. A folyadékemelésre használt mammutszivattyúk üzemi jellemzőinek összefüggései a szakirodalomból ismertek (40), ezeknek a konkrét feladatoknak megfelelően a folyadékkeverés tartományára való adaptálását üzemi mérések alapján elvégeztük (37, 38).

A 3.4–6. ábra $K = 0,27 \text{ m}^3$ térfogatú és $y = 5 \text{ m}$ mélységű egyetlen felszállócsövet tartalmazó készülékben mért *oxigénátadás és vízforgatás* eredményeit mutatja. Látható, hogy a Q_g levegőmenyiség és a felszállócsövek keresztmetszete mind az oxigénátadást és ezzel összefüggésben a fázisérzékeny felületét, mindpedig a vízforgatást jelentősen befolyásolja. Sokkal nagyobb, $6,5 \text{ m}^3$ térfogatú készülékben végzett mérések eredményeit mutatja a 3.4–7. ábra. A készülék további jellemző méretei: a felszállócső átmérője $D = 0,6 \text{ m}$ és a levegőbevezetés mélysége $y = 3,15 \text{ m}$. Az ábrán például leolvasható, hogy $50 \text{ Nm}^3/\text{h}$ levegő hatására $1470 \text{ m}^3/\text{h}$ vízforgatás, azaz igen nagy folyadékkeverés jön létre ($n_f = 3,7/\text{min}$).

A különböző méretű csőpárok vizsgálatával nyert eredmények általánosítása céljából az átvetett levegőre és az áramló vízre felírható a következő energiámérleg:

$$10^{-2} \eta_1 \varphi_1 g 10^4 \ln [(10+y)/10] = Q_f (H_1 + \sum h') \rho_f g / 60 \text{ K} \quad (1)$$

Az (1) egyenlet azt fejezi ki, hogy a folyadék térfogategységébe percenként bevezetett φ ($\text{Nm}^3/\text{m}^3 \text{ min}$) fajlagos levegőmenyiség $(10+y)/10$ kompresszióaránnyal jellemzett izotermikus munkaképesség η_1 hatásfokkal Q_f folyadékmennyiség forgatására használódik.

Az (1) egyenletet rendezve

$$\eta_1 = Q_f (H_1 + \sum h') \rho_f / (6000 \text{ K} \varphi \ln [(10+y)/10]) \quad (2)$$

ahol: H_1 a felszállócső magassága a nyugalmi vízszint felett

$\sum h' = h_1 \dots h_n$ az áramlási veszteségek összege.

A $\sum h'$ a következő veszteségekből áll:

– a felszállócső vesztesége

$$h_1 = 0,03 H c_1^2 (\rho_f / \rho_k)^3 / D \cdot 2g \quad (3)$$

– a csőből való kilépés vesztesége

$$h_2 = 0,7(c_1 - c_2)^2 / 2g \quad (4)$$

– a lefelé áramlás vesztesége

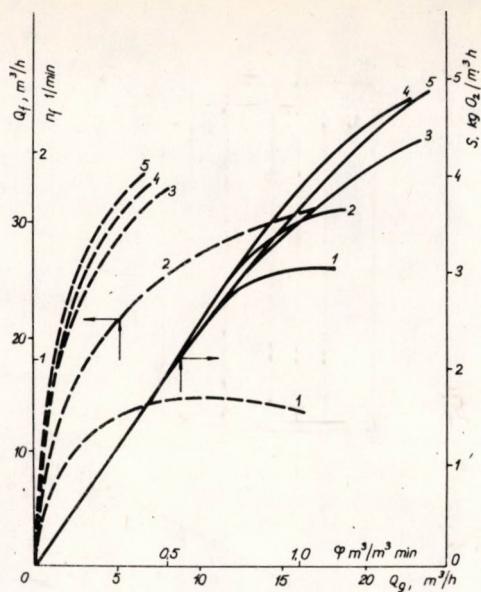
$$h_3 = 0,02 H c_2^2 / D_e 2g \quad (5)$$

– a csőbe való belépés vesztesége

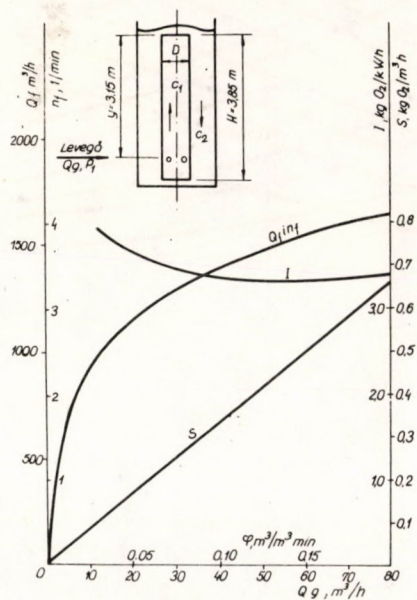
$$h_4 = 0,5[(1 - 0,55)/0,55]^2 c_3^2 / 2g \quad (6)$$

– a diffúzor vesztesége

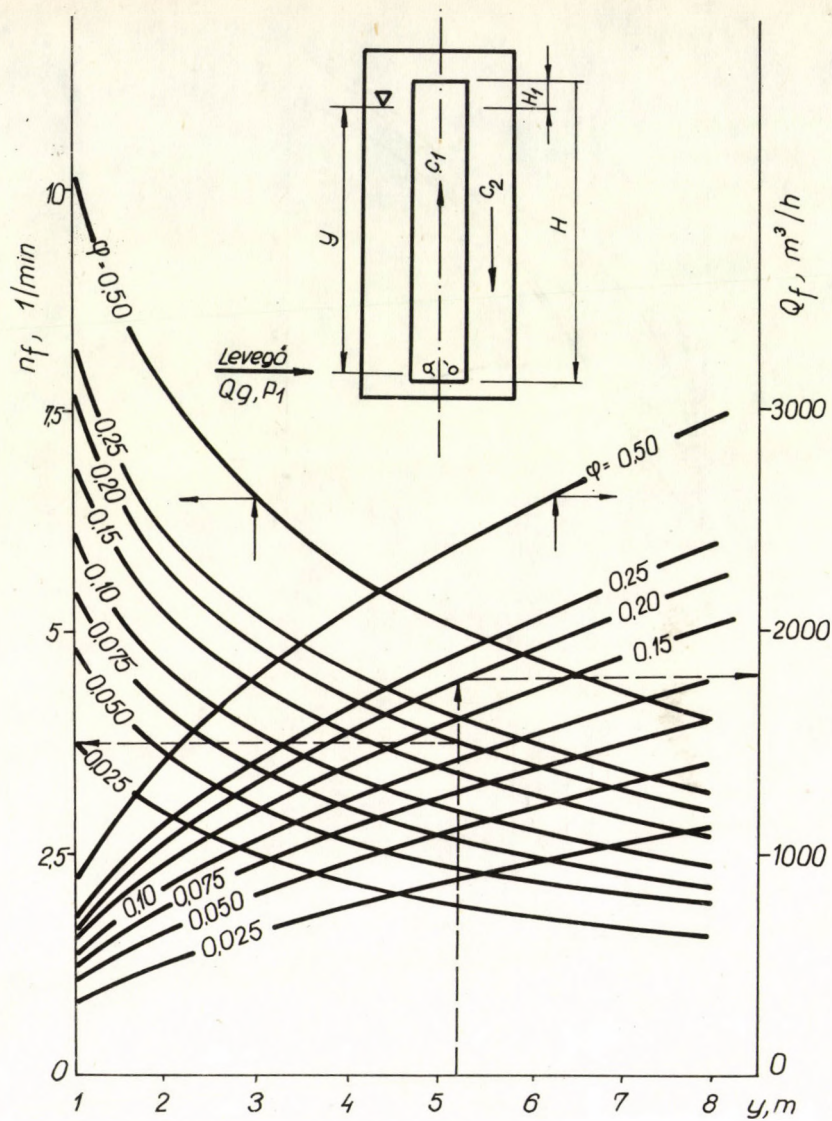
$$h_5 = 0,4 c_3^2 / 2g \quad (7)$$



3.4-6. ábra Oxigénátadás és vízforgatás kb. $0,3 \text{ m}^3$ térfogatú készülékben
 $K = 0,3 \text{ m}^3$; $D = 0,05 \text{ m}$ (1); $D = 0,08$ (2); $D = 0,10 \text{ m}$ (3);
 $D = 0,125$ (4); $D = 0,15$ (5);



3.4-7. ábra Oxigénátadás és vízforgatás $6,5 \text{ m}^3$ -es készülékben;
 $D = 0,6 \text{ m}$; $K = 6,5 \text{ m}^3$; $\eta_l = 83 \%$



3.4-8. ábra Folyadékszállítás és vízforgatás a levegőbevezetési mélység függvényében
 $D = 0,6 \text{ m}$; $D_e = 0,8 \text{ m}$; $H_1 = 0$; $c_2 = 0,225 c_1$; $y = H$; $\eta_1 = 80 \%$

A h_s' számítása akkor szükséges, ha a gázbevezetésnél a felszállócső átmérőjét csökkentik és utána rövid diffuzort alkalmaznak.

A különböző nagyságú készülékekben mért adatokból a (2–7) egyenletek alapján $\eta_1 = 75–83$ %-os hatások adódtak. Ez azt jelenti, hogy a levegőmennyiséghez megfelelő felszállócső-keresztmetszetet választva, a bevezetett levegő helyzeti energiájának kerekén 80%-át lehet a folyadék keverésére hasznosítani.

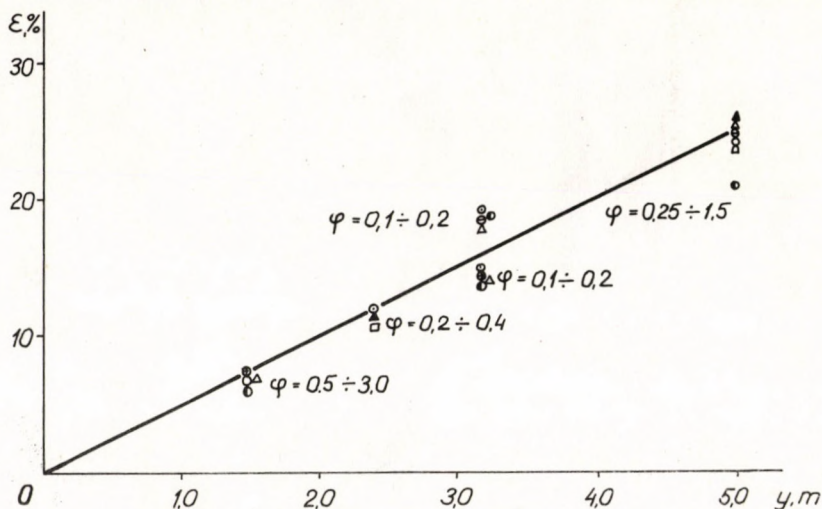
A folyadék keveredése jelentős befolyással van a levegőztető készülékben végbemenő folyamatokra. Az η_1 hatásfok ismeretében a (2–7) egyenlet és a (8), (9) egyenlet segítségével a folyadékszállítás, illetve a folyadék percnkénti körülfordulása φ és y függvényében számítható.

$$n_f = Q_f / 60 K \quad (8)$$

$$H/c_1 + H/c_2 = 60/n_f \quad (9)$$

A 3.4–8. ábrán szereplő görbesereg a levegőbevezetés mélységének függvényében mutatja a folyadékszálítást és a percnkénti körülfordulások számát. Az ábrán pl. $y = 5,2$ m mélységhez $\varphi = 0,2$ fajlagos levegőmennyiségre $Q_f = 1800$ m³/h folyadékszállítás és $n_f = 3,75$ /min körülfordulás tartozik percnként. Ez azt jelenti, hogy a kevert folyadéktömeg óránként 225 alkalommal kerül a levegőbevezetéshez, ill. a folyadék felszínére.

A 3.4–6. és 3.4–7. ábrán bemutatott anyagátadási mérések eredményeit vizsgálva megállapítható, hogy az S oxigénátadás a φ -vel arányos. A különböző mélységű modellberendezésekben mért $\bar{\epsilon}$ oxigénkihasználást pedig a 3.4–9. ábra mutatja az y függvényben. Az ábrából látható, hogy az oxigénkihasználás a levegőbevezetés mélységével, vagyis a szükséges nyomással arányos. Így a mérési eredmények is igazolják a szakirodalomból (41–44) ismert megállapítást, amely szerint az oxigénátadás, illetve az A/K fajlagos felület a különböző levegőztető-keverő berendezésekben a készülék térfogategységére vonatkoztatott fajlagos teljesítménnyel arányos.



3.4–9. ábra Oxigénkihasználás a levegőbevezetési mélység függvényében.

A mérési eredmények általánosítása érdekében a rendszer gazdaságosságának vizsgálatkor az ξ és φ paramétereket célszerű alkalmazni. Az S oxigénbevitel leírására a (10) egyenlet, a folyadéktérfogatra vonatkoztatott E bruttó teljesítmény meghatározására pedig az adiabatikus kompresszióra $\eta_2 = 60\%$ -os fúvóhatásfokkal felírt és rendezett (11) egyenlet alkalmas. A gazdaságosságra jellemző bruttó oxigénhozamot a (12) egyenlettel lehet számítani.

$$S = 0,168 \varphi \xi \text{ kg O}_2/\text{m}^3 \text{ h} \quad (10)$$

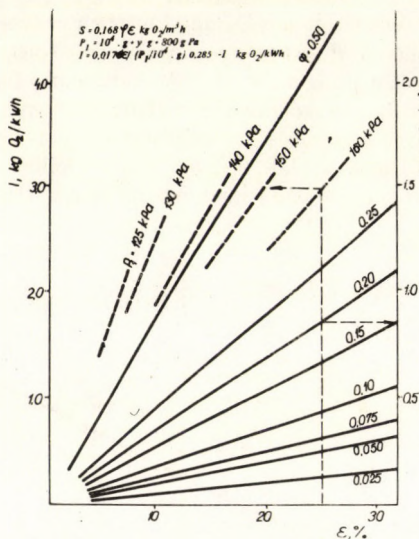
$$E = 9530 \varphi [(P_1/10^4 \text{ g})^{0,285} - 1] \text{ W/m}^3 \quad (11)$$

$$I = 0,0176 \xi / [(P_1/10^4 \text{ g})^{0,285} - 1] \text{ kg O}_2/\text{kWh} \quad (12)$$

ahol:

$$P_1 = 10^4 \text{ g} + y \rho \text{ g} + 800 \text{ g Pa} \quad (13)$$

A bruttó oxigénhozam és az oxigénbevitel változását az ξ és φ függvényében a 3.4–10. ábra szemlélteti. A (13) egyenletben szereplő 800 g Pa nyomástöbbletet a járulékos veszteségek (vezetékellenállás, a gázbevezetés nyomásesése stb.) legyőzésére szolgál. Példaként: $\xi = 25\%$ -os oxigénkihasználáshoz $\varphi = 0,2$ -nél $S = 0,85 \text{ kg O}_2/\text{m}^3 \text{ h}$, továbbá $y = 5,2 \text{ m}$ mélységgel számolva $I = 3,0 \text{ kg O}_2/\text{kWh}$ bruttó oxigénhozam tartozik.



3.4–10. ábra A bruttó oxigénhozam és az oxigénbevitel változása az oxigénkihasználás és a fajlagos levegőmennyiség függvényében

Az előzőekben levegőztető-keverő módszerünk gazdaságosságát elemeztük a keverés nagyságán és az oxigénbevitel intenzitásán keresztül. Az oxigénbevitel mértéke közvetlen összefüggésben van a gáz-folyadék érintkezési határfelület nagyságával, azaz a levegő diszpergálásának mértékével.

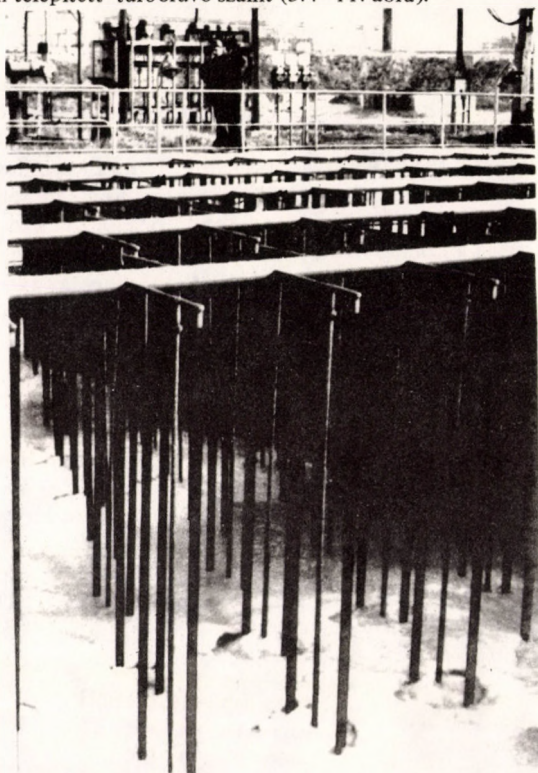
A továbbiakban a bevitt diszperz buborékok felúsztató hatásáról és a keverés kémiai kezelésre való felhasználásáról számolunk be ipari- és félüzemi megvalósítások bemutatásával.

3.4.2.2. A levegőztető-keverő eljárás üzemi megvalósítása kőolajfeldolgozási szennyvizek flotálására

Az áramlástan és oxigénátadási mérésekből levont következtetések és folytonos üzemi tisztítási modellkísérletek szolgálták alapul a *Dunai Kőolajipari Vállalatnál* létesített flotálóberendezés megtervezéséhez.

Az olajfinomítók igen nagy vízmennyiséget forgatnak a technológiai folyamatokhoz szükséges hűtések megvalósítása érdekében. A *Dunai Kőolajipari Vállalatnál* 1965-ben $9000 \text{ m}^3/\text{h}$ kapacitású Recirkulációs Vízművet helyeztek üzembe, 1976-ban óránként már $16\,000 \text{ m}^3$ hűtővizet forgattak, 1980-ra pedig $25\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ vízforgalomra lesz szükség. Ugyanakkor a Duna védelme érdekében az üzemből kilépő szennyvízzel az ediginél is kevesebb olajat szabad kienedni.

A DKV ezt a feladatot egyrészt az eredetileg megépült szennyvíztisztító telep hatásfokának javításával, másrészt a recirkulációs vízkörökből odaérkező olajszennyezés csökkentésével kívánja megoldani. A recirkulációs vízkörök hatásosabb tisztítása érdekében a DKV a régi $800 \text{ m}^3/\text{h}$ vízforgalmú barometrikus vízkörben és a $8000 \text{ m}^3/\text{h}$ vízforgalmú hűtővízkörben üzemelő 3 db, egyenként 1800 m^3 térfogatú API-medencében az általunk fejlesztett air-lift rendszerű flotáló eljárást alkalmazza. Az eljárás szerint az API medencék elején telepített alul-felül nyitott függőleges csövek alján apró buborékok lépnek be a vízbe és ennek hatására a csövek belsejében felfelé, a csövek közötti térben pedig lefelé áramlik az olajjal és lebegőanyaggal szennyezett víz. A buborékok képzéséhez kb 140 kPa (1,4 at) nyomású levegő szükséges, amit egy szabadban telepített turbófuvó szállít (3.4–11. ábra).



3.4–11. ábra

*A Dunai Kőolajipari Vállalatnál
a víztisztításra létesített
flotálóberendezés részlete*

A függőlegesen kevert, levegőztetett szakaszban az apró buborékok és a szennyező anyagok összetapadnak, majd ezt követően a medence első felében a víz felszínére úsznak. Ez azt jelenti, hogy egy-egy medencében kétlépcsős flotálást vagy ülepítést és flotálást lehet megvalósítani.

A DKV a vákuumdesztillációs üzem barometrikus kondenzátorán keresztül visszaforgatott $800 \text{ m}^3/\text{h}$ gázolajos hűtővíz szennyezettségének csökkentésére 1974-ben alkalmazta a MÁFKI flotáló eljárását. Az API medence elején két levegőelosztó gerincezetékre telepített négy cső-sor és a bevezetett $1200 \text{ Nm}^3/\text{h}$ levegő hatására a vízkör tisztulása a következőképpen alakult:

A barometrikus hűtővizek olajszennyezése

		flotálás nélkül	flotálás közben olaj mg/l
API medence	előtt	400–500	200–250
	után	150–200	80–100

Az 1 m^3 víz tisztítására fordított energia $0,025 \text{ kWh}$.

Igen lényeges volt, hogy flotálás közben a visszaforgatott víz lebegőanyag koncentrációja is fokozatosan lecsökkent, így az egész hűtőkör lényegesen tisztább lett. Tíz hónap üzemeltetés után a medence fenéken nem volt iszap. Csökkent a hűtőtornyokra kerülő olaj- és iszapszennyezés és ennek következtében visszaszorult az algásodás és a nyálkabaktériumok képződése.

A barometrikus vízkörben szerzett tapasztalatok alapján 1975-ben valósult meg továbbá két medencében, összesen $8000 \text{ m}^3/\text{h}$ hűtővíz tisztítására a MÁFKI flotáló eljárása. Az itt végzett mérések szerint a medencék első felében a flotálás előtti $50\text{--}60 \text{ mg/l}$ olajtartalom 10 mg/l alá és a kezdeti $40\text{--}50 \text{ mg/l}$ lebegőanyagtartalom is 10 mg/l alá csökkent. Az eredetileg zavaros és kellemetlen szagú hűtővíz fokozatosan átlátszóvá vált. A flotáláshoz kb. 15 perc tartózkodási idő szükséges az adott $2,6 \text{ m}$ vízmélységű API medencében.

Az általunk fejlesztett air-lift rendszerű flotáció és a nyomás alatti flotáció műveleti lehetőségeinek összehasonlítására mutatjuk be a következő számítást:

a. *Nyomás alatti flotáló* esetén a flotált víz $30\text{--}35\%$ -át 400 kPa (4 at) nyomáson telítik levegővel és recirkuláltatják. Ennek megfelelően a tartózkodási idő (adott medencében) $30\text{--}35\%$ -kal csökken. A levegővel telített vizet kb. 400 kPa (4 at) nyomásról kb. 100 kPa (1 at) nyomásra expandálva, $56,1 \text{ l/m}^3$ levegő szabadul fel igen apró- és nehezen felúszó – buborékok formájában. A konkrét esetben, amikor $800 \text{ m}^3/\text{h}$ recirkuláltott hűtővizet kell flotálni (feltételezzük, hogy kb. 100 kPa (1 at) nyomáson levegővel telített), a kb. 400 kPa (4 at) nyomáson telítendő víz mennyisége $280 \text{ m}^3/\text{h}$. A flotálásra hasznosítható levegő mennyisége: $15,7 \text{ m}^3/\text{h}$. A vízáram 35% -ának recirkuláltatásához és a flotálásra hasznosítható levegő komprimálásához szükséges teljesítmény:

$$N_{\text{szív}} = \frac{Q_v (P_2 - P_1)}{3600 \cdot \eta_{\text{szív}}} + \frac{P_1 Q_1 \ln \frac{P_2}{P_1}}{3600 \cdot \eta_{\text{szív}}}$$

$$N_{\text{szív}} = \frac{280 \cdot 294,3}{3600 \cdot 0,6} + \frac{98,1 \cdot 15,7 \ln 4}{3600 \cdot 0,6}$$

$$N_{\text{szív}} = 38 + 0,985 = \sim 40 \text{ kW}$$

b. A MÁFKI-eljárás szerint egy meglévő 1800 m³-es medence első negyedrésztében 195 db felszállócsövet helyeztünk el az átvezetett levegő diszpergálására és intenzív érintkeztetésére a folyadékkal. Ennek következtében a szétvált olaj felúszási ideje 25%-kal csökken.

A levegőbevitel teljesítményszükséglete (2000 Nm³/h levegőre)

$$P_1 = 98,1 \text{ kPa} ; t_1 = 20^\circ\text{C}$$

$$P_2 = 147 \text{ kPa} ; \chi \text{ (fajhőarány)} = 1,4$$

$$N_{\text{fúvó}} = \frac{P_1 \cdot Q_{\text{g (max)}}}{3600 \cdot \eta_f} \cdot \frac{\chi}{\chi - 1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\chi - 1}{\chi}} - 1 \right]$$

$$N_{\text{fúvó}} = \frac{98,1 \cdot 2000}{3600 \cdot 0,6} \cdot \frac{1,4}{0,4} (1,5^{0,285} - 1) = \sim 40 \text{ kW}$$

Anyagátadási méréseink szerint $\eta_{\text{ox}} = 5\%$ oxigén-kihasználást könnyen el lehet a DKV-nál megvalósuló műveleti körülmények között is. Ez azt jelenti, hogy az átvezetett légmennyiség 5%-át flotálás szempontjából is hasznosnak tekinthetjük, hiszen mind az anyagátadás, mind a flotálás a képződött gázfelület által meghatározott folyamat. Így a hasznos légmennyiség:

$$Q_{\text{g (hasznos)}} = 100 \text{ m}^3/\text{h}$$

A MÁFKI-módszer alkalmazásakor tehát a nyomás alatti flotálásával azonos energiafelhasználással kb. hatszor annyi térfogatú diszpergált légbuborékkal lehet a szennyezéseket felúsztatni, ezáltal lényegesen növelhető a flotálás intenzitása, különösen nagyobb lebegőanyagterhelésű szennyvizek esetében.

3.4.2.3. A levegőztető-keverő eljárás alkalmazása kémiai kezeléssel kombinált flotálásra

A levegőztető eljárásnak a kémiai kezelés kivitelezésében rejlő lehetőségeinek tanulmányozására ($8-10 \text{ m}^3/\text{h}$ szennyvízátvezetés) berendezést terveztünk és gyártottunk. Ebben a berendezésben a flokkuláló vegyszereket a módszer keverő hatását kihasználva adagoltuk a szennyvízbe és természetesen ezzel egyidejűleg finom eloszlású légbuborékokkal is telítettük azt (29). A szennyvíznek így módon végzett előkészítése után a berendezés elhatárolt részében a légbuborék-szennyezőanyag agglomerátumokat felúsztattuk (45–47).

A kémiai kezeléssel kombinált flotációra kerülő szennyvizek minden esetben több lépésben (ülepítéssel, felúsztatással) előkezelték, így a bennük visszamaradt szennyezőanyagok makacs diszperziók. Ilyen szennyvizek esetében részletesen megvizsgáltuk a tisztítást befolyásoló tényezők hatását. Méréseink alapján a flokkuláló vegyszerek adagolását a szennyvíz minőségétől függően alumínium-szulfátból $30-45 \text{ g/m}^3$ értéktartárok, polielektrolitból (Flokunit, Praestol) $0,7-1 \text{ g/m}^3$ határok között találtuk a legjobbnak, miközben a folyamatosan átvezetett szennyvíz térfogategységére vonatkozó légadagolás $2-4 \text{ m}^3/\text{h}$. Ilyen technológiai körülmények között a szennyezőanyagok (olaj, lebegő) mintegy 80%-át sikerült destabilizálva eltávolítani a vízből.

Az eljárás gazdaságosságára a következő adatok jellemzők:

$0,085 - 0,17 \text{ kWh/m}^3$ szennyvíz — az energiaigényre
 $0,3 - 0,5 \text{ Ft/m}^3$ szennyvíz — a vegyszerköltségre.

Ezek az adatok gyakorlatilag megegyeznek a nemzetközi színvonalat képviselő (15) ROEDIGER-cég által gyártott nagyobb kapacitású ($40-150$ ill. $150-300 \text{ m}^3/\text{h}$) nyomás alatti flotáló berendezések üzemeltetési és vegyszerköltségeivel.

3.4.2.4. A M—AERMIX típusú szennyvíztisztító berendezések kifejlesztése

Az előző fejezetben ismertetett kísérletek tapasztalatai és a *gépjárműforgalmi vállalatok* (VOLÁN, AFIT, BKV) igényei alapján, a kémiai kezeléssel kombinált flotáció alkalmazását e területre is kiterjesztettük. A gépjárműforgalmi vállalatok területén a gépkocsimosás szennyvizeinek korszerű tisztítása a feladat.

A gépjárműmosókban keletkező szennyvizeket két nagy csoportra lehet osztani: alsómosásból és felsőmosásból származó szennyvizek. Az alsómosásból származó vizek az olaj- és zsírtartalom mellett igen nagy homok- és lebegőanyagtartalmúak, míg a felsőmosás szennyvizei a por- és korom mellett elsősorban detergenst tartalmaznak.

Ezek a szennyvizek egyszerű, általában hosszanti átfolyású homokfogókkal és olajfogókkal tisztíthatók a csatornábevezetéshez szükséges mértékig. A mai vízgazdálkodási elvek és követelmények szerint azonban — amelyek a víztakarékosság szempontjait kiemelten kezelik — igen lényeges recirkuláltatható tisztított vizeket előállítani. Ilyen mértékű tisztítás esetén környezetszennyezés gyakorlatilag nincs, és a vízszükségletnek csak mintegy ötödét kell frissvízből pótolni.

Ilyen — recirkuláltatható vizet produkáló — technológiákat Magyarországon is kifejlesztettek, amelyek azonban mindenkor egyedi tervezésű és kivitelezésű, nagyméretű betonműtárgyakban, nagy beruházási költséggel valósultak meg.

A gépjárműjavító és üzemeltető vállalatok igénye az volt, hogy a keletkezett szennyvizeket sorozatban előregyártott, a felhasználás helyén telepíthető, nagy tisztítási hatékonyságú fém-

készülékekben lehessen tisztítani és recirkuláltatni. További igény volt, hogy a mélyépítési munkák (medencék, csatornák) minimálisak legyenek.

A felsorolt szempontok figyelembevételével Intézetünkben kifejlesztettük az M-AERMIX szennyvíztisztítósort. Jelenleg a tisztítósort az AFIT XII. Autójavító Vállalat (Szombathely) négyféle nagyságban sorozatban gyártja.

A gépjárműmosásban – a mosóberendezés kapacitásától függően – 3–30 m³/h szennyvíz képződik. A négyféle típusberendezés kapacitását (5, 10, 15, 25 m³/h) úgy választottuk meg, hogy a fenti tartományt – a tisztító berendezések 20 %-os max. túlterhelhetőségével lefedje.

A továbbiakban a szennyvíztisztító berendezések alkalmazási lehetőségeiről számolunk be és ismertetjük a berendezés technológiai leírását.

a. Az M-AERMIX típusú szennyvíztisztító berendezések alkalmazási köre és alkalmazásának feltételei

Az M-AERMIX típusú szennyvíztisztító berendezés olajokat, zsírokat, lebegőanyagokat és ezeket együtt tartalmazó szennyvizek tisztítására alkalmas. A felsorolt komponenseken kívül a szennyvizek detergenstartalmát is képes 50–60%-kal csökkenteni, amennyiben a szennyvíz detergenstartalma nem haladja meg a 15–20 mg/l értéket. Ebből következőleg az M-AERMIX típusú szennyvíztisztító berendezés főbb *alkalmazási területei* a következők:

- a kőolaj kitermelése, feldolgozása és felhasználása során keletkező szennyvizek,
- gépkocsik alsó és felső mosásakor keletkező szennyvizek,
- gépipari üzemekben keletkező olajos szennyvizek,
- gépipari üzemekben a felületkezelés során keletkező fémiontartalmú szennyvizek,
- élelmiszeripari (húsipar, tejipar, édesipar stb.) zsír- és fehérjetartalmú szennyvizek,
- egyéb olaj, zsír és lebegőanyag-tartalmú szennyvizek tisztítása.

Az utóbbi három esetben azonban a műveti sorrend, a vegyszeradagolás és a szabályozás nem feltétlenül egyezik meg a továbbiakban ismertetésre kerülő technológiai leírásban megadottakkal.

Az M-AERMIX típusú szennyvíztisztító a következő *technológiai egységekből* áll:

- szívóakna
- vegyszeroldó és adagoló rendszer
- flotáló
- utóülepítő
- kavicsszűrő.

Az M-AERMIX szennyvíztisztító berendezés telepítésekor megfelelő előtisztító egységek (rács, előülepítő, homokfogó, olajfogó, kiegyenlítő medence stb.) segítségével biztosítani kell azt, hogy a szívóaknába kerülő szennyvíz *pH-ja 7,0–7,8, olajtartalma 50–300 mg/l, lebegőanyagtartalma 1000 mg/l legyen maximálisan.*

Ugyancsak biztosítani kell a flotálóban leförlözött olajos hab megfelelő elhelyezését, valamint célszerű műtárgy segítségével gondoskodni kell a flotálóban, az utóülepítőben kivált és a kavicsszűrő regenerálásakor visszamosott vegyszeres iszap víztelenítéséről.

A tisztítási technológia jellegéből következőleg a berendezést olyan zárt térben kell elhelyezni, ahol fagyveszély nincs, és a téli időszakban is biztosítható a +5 °C minimális környezeti hőmérséklet.

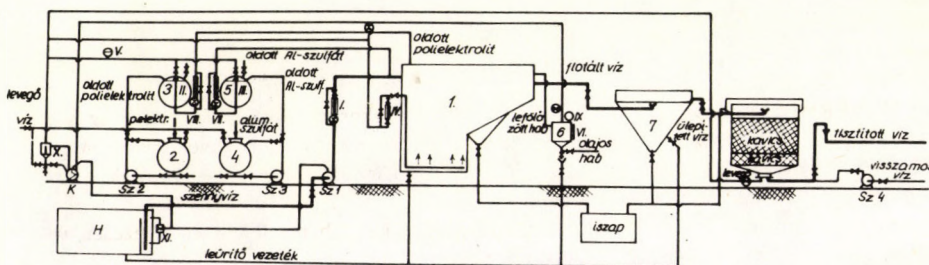
Az itt felsoroltak, valamint a kezelési és a technológiai utasításban leírtak betartása esetén

az M–AERMIX szennyvíztisztító berendezés különböző tisztítási igényeket képes kielégíteni, a flotáló utáni utóülepítőből távozó víz minősége megfelel a csatornába vezethetőség feltételeinek. A teljes sor – a kavicsszűrővel együtt – olyan hatásfokú tisztítást eredményez, hogy a tisztított víz recirkuláltva ismét felhasználható például gépkocsi mosásra.

b. Az M–AERMI:X típusú szennyvíztisztító berendezés technológiai leírása

A tisztítósor egyes egységeinek mérete csak a flotáló, valamint a vegyszeroldó és adagoló tartályok esetében változik a kapacitással, míg az utóülepítő és a kavicsszűrő egyféle méretben ($5 \text{ m}^3/\text{h}$) készül. Ezek darabszáma a kapacitástól függően 1, 2, 3 és 5.

A *tisztítási technológia* ismertetése során a 3.4–12. ábrán látható folyamatábra jelöléseit használtuk. A szennyvíz a keletkezés helyéről az előtisztító, kiegyenlítő egységeken keresztül a szivóaknába (H) kerül. A szivóakna nem része a gyártmánynak, kialakítása és mérete a helyi adottságokból függ. A szivóaknából a szennyvizet az Sz1 szivattyú a flotálóba emeli át. A flotáló (1) kétfokozatú. Mindkét fokozat egy levegőztető és egy felusztató zónából áll. A flotáló első levegőztető zónájában a szennyvíz a K kompresszor által táplált levegőadagoló rendszerből érkező levegővel kerül érintkezésbe. A levegőztető zónában helyezkednek el az úgynevezett „felszállócsövek”, melyek alsó vége közelében történik a levegőbevezetés, megfelelően kiképzett fuvókákon keresztül. A levegőbevezetés hatására létrejött sűrűségcsökkenés miatt a „felszállócsövekben” a víz felfelé, a csövek közötti térben lefelé áramlik. Így hatásos függőleges irányú keverés indul meg, aminek révén a víz apró légbuborékokkal telítődik, illetve a pelyhesítő és koaguláló vegyszerek gyors és egyenletes bekeverése végbemegy. A levegőztető zónából a víz a felusztató zónába kerül, ahol a diszperz légbuborékok segítségével a kivált, vagy a vegyszerpelyhekhez kötött szennyeződések hab formájában a víz felszínére úsznak. A felúszott habot a felusztató zóna végére beépített lefőlőző rendszer a habszeparátorba (6) juttatja, ahol a habbal együtt elkerülhetetlenül kifolyó víz elkülönül és visszavezethető a szivóaknába. A viszsamaradó olajos habot össze kell gyűjteni és megfelelő módon meg kell semmisíteni.



3.4–12. ábra Az M–AERMIX típusú szennyvíztisztító berendezés technológiai vázlata
Jelölések a szövegben

A felúsztató zónában bizonyos mértékű iszapkiüleptetés is végbemegy. A kiüledett vegyszer iszapot megfelelő időközönként iszapsűrítő műtárgyba kell vezetni.

A flotáló második lépcsőjében az előzőekben leírt folyamatok megismétlődnek, majd a flotált víz gravitációs úton az utóülepítőbe (7) vagy utóülepítőkhöz kerül. Az utóülepítőben a víz lebegőanyagtartalma tovább csökken. Az itt kiváló iszapot az iszapsűrítő műtárgyba kell megfelelő időközönként vezetni.

Az ülepített víz gravitációs úton a kavicszűrőbe vagy kavicszűrőkhöz folyik. A szűrt víz a tisztavízartályba kerül.

A kavicszűrő a víz szennyezőinek hatására idővel eltömődik és regenerálni kell. A regenerálás tisztított vízzel – az Sz4 szivattyú segítségével – és levegőfúvással történik ellenáramban. A regeneráló vizet is az iszapsűrítő műtárgyba kell vezetni.

A víz tisztításához szükséges vegyszereket a (2) és a (4) tartályokban oldják az Sz2 és az Sz3 szivattyú segítségével. Ugyancsak ezek a szivattyúk továbbítják a kész oldatokat a (3) és az (5) vegyszeradagoló tartályokba. A vegyszereket a VII. és VIII. rotamétereken keresztül pneumatikus úton adagolják a flotálóba.

Az M–AERMIX szennyvíztisztító berendezés üzemszerűen automatikusan működik, vezérlését AQUACONTROL elektronikus szintkapcsoló berendezés biztosítja. A szívóaknában a szennyvíz szintjének minimumra csökkenésekor az Sz1 szivattyút és a K kompresszort az automatika kikapcsolja. Ezzel leáll a szennyvízbetáplálás, a levegő és a vegyszerek adagolása. Maximális szennyvízszintnél a berendezés ismét üzembe lép.

A szennyvíztisztító sor változó szennyvízmennyiség tisztítására alkalmas. A $Q_{\text{névleges}}$ szennyvízmennyiségnél kisebb hidraulikai terhelésnél (5, 10, 15, és 25 m³/h) a berendezés szakaszosan üzemel.

A szennyvíztisztító berendezés üzemszerűen 20%-kal túlterhelhető. Ekkor a berendezés folyamatosan üzemel, a víz- és légszállítást, valamint a vegyszerek adagolását ennek megfelelően kell beállítani.

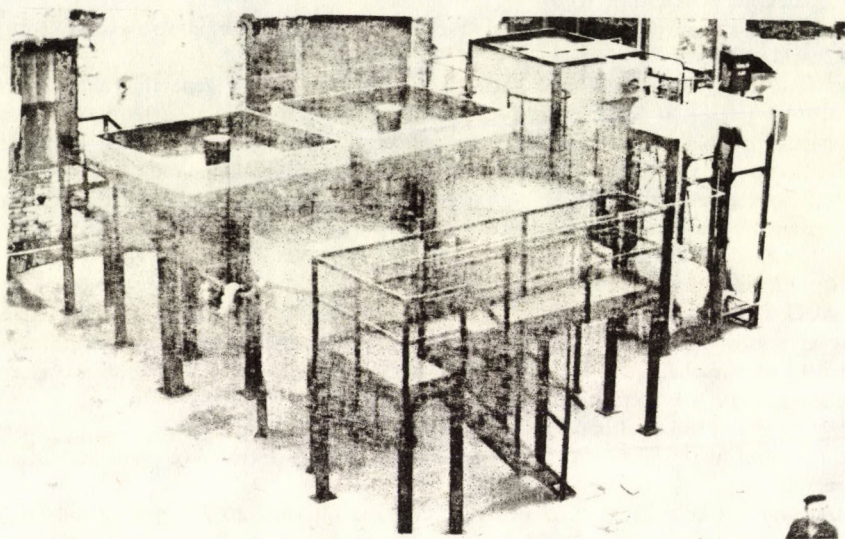
Az ismertetett technológiával különböző kapacitású berendezések működnek *bel- és külföldön* autoszervizekben:

NDK, Karl-Marx-Stadt	5 m ³ /h kapacitás
NDK, Berlin	25 m ³ /h kapacitás
Fővárosi Vízművek	15 m ³ /h kapacitás
Szeged, AFIT XI. 1. Üzemegység	15 m ³ /h kapacitás
Szeged, AFIT XI. 2. Üzemegység	5 m ³ /h kapacitás
Nagykanizsa, AFIT XII.	10 m ³ /h kapacitás
Kalocsa, AFIT	10 m ³ /h kapacitás

További 8 db különféle kapacitású berendezés szerelés alatt van.

A működő berendezések VITUKI által vizsgált (50) tisztítási eredményei alapján az OVH alkalmazási engedélyt adott ki, amelyben rögzíti: „A berendezésben tisztított víz gépjárműmosásra (recirkuláció) használható”.

A 3.4–13. ábrán egy $10 \text{ m}^3/\text{h}$ kapacitású M–AERMIX szennyvíztisztító berendezés látható.



3.4–13. ábra A $10 \text{ m}^3/\text{h}$ kapacitású M–AERMIX szennyvíztisztító berendezés képe

HIVATKOZOTT IRODALOM

- (1) Benedek P.: Házi szennyvizek tisztítása. Tankönyvkiadó, Budapest, 1969.
- (2) Wasser, Luft und Betrieb, 22, 570 (1978).
- (3) Műszaki Gazdasági Tájékoztató, OMKDK 19. évf. 12. sz. (1978.)
- (4) Huber, L. J.: Proc. 9th World Petroleum Congress, Tokyo, Vol. 6 (1975).
- (5) Bush, K. E.: Chem. Eng., (April 12) 113 (1976).
- (6) Harrison, J. L.: 27 th Industrial Waste Conference, Purdue University, May 2.. 4, 1972
- (7) Priesing, C. P.: Ind. Eng. Chem., 54, (8) 38 (1962).
- (8) Fitzgerald, C. L. et. al.: Chem. Eng. Progr., 66, (1) 36 (1970).
- (9) Köhler, R.: Wasser, Luft und Betrieb, 19, 72 (1975).
- (10) Mucsy, Gy., Urbányi, Gy.: 3. Vízminőségi és Víztechnológiai Konferencia, Budapest, 1979. okt.
- (11) Popp, P.: Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 23, (2) 42 (1973).
- (12) Herédy S.: 3. Vízminőségi és Víztechnikai Konferencia, Budapest, 1979. okt.
- (13) Nagy R.: 3. Vízminőségi és Víztechnológiai Konferencia, Budapest, 1979. okt.
- (14) Kovács A.: Előadás az MTA-VEAB Gépészeti Munkabizottsága ülésén. Veszprém, 1979. máj. 4.
- (15) Roediger, H.: Gewässerschutz-Wasser-Abwasser. Band 19. Tagung vom 28.4...30.4., 1975. Essen, p. 505.
- (16) Mirando, J. G.: Chem. Eng., (Jan. 31.) 105 (1977).
- (17) Hagel, G., Roberts, K.: GWF-Wasser-Abwasser, 118, (3) 110 (1977).
- (18) Köhler, R.: Wasser, Luft und Betrieb, 16, 1 (1972).
- (19) Köhler, R.: Wasser, Luft und Betrieb, 13, 324 (1969).
- (20) Belitz, R.: Chem. Techn., 25, 288 (1973).
- (21) Warnstedt, H. C.: Erdoel-Erdgas-Zeitschrift, 88, 115 (1972).
- (22) — : Chem. Eng., (August 4.) 46 (1975).
- (23) Svanteson (Aktieboaget Electrolux): 1584/1971. sz. svéd szabadalom.
- (24) Franzen, A. E. et al.: The Oil and Gas Journal, (April 3) 48 (1972).
- (25) Hort, J. A.: The Oil and Gas Journal, (June 11) 92 (1973).
- (26) Neubauer, G., Pilhofer, T.: Chem. Ing. Techn., 50, 115 (1978).
- (27) — : Chem. Eng. (Oct. 16) 72 (1972).
- (28) Chambers, D. B., Cottrell, W. R. T.: Chem. Eng., (Aug. 2) 95 (1976).
- (29) Nagy Z., Kovács A., Rauschenberger J., Csikós, R., Hupka Gy.: 169. 886. sz. magyar szabadalom.
- (30) Rauschenberger J. et al.: Dechema-Monographien Nr. 1616...1638. Band 80, Teil 1. p. 129.
- (31) Vrablik, E. R.: 14 th. Industrial Waste Conference, Purdue University, 1959.
- (32) Nagy Z., Kovács A., Csikós R., Szepesy L., Felméri J., Fehér I.: 158595 sz. magyar szabadalom.
- (33) Nagy Z., Kovács A., Rauschenberger J., Hupka Gy.: 171926 sz. magyar szabadalom.
- (34) Nagy Z.: Air-lift Belüftungssystem und ihre Anwendung in Abwasserreinigung. IAWPR-Konferencia, Amsterdam, 1978. szept. 20...23.
- (35) Kovács A., Nagy Z.: MTA MŰKKI Jubileumi Tudományos Ülésszak, Veszprém-Budapest, 1970. május 6...7.
- (36) Kovács A., Nagy Z., Rauschenberger J.: III. Alkalmazott Kémiai Konferencia, Veszprém, 1977. aug. 29...31.
- (37) Nagy Z., Kovács A., Rauschenberger J., Hupka Gy.: Magyar Kém. Lapja, 28, 560 (1973).

- (38) Nagy Z., Hupka Gy., Kovács A., Rauschenberger J.: Új típusú készülék folyadékok érintkeztetésére és keverésére levegővel. MTA-pályázat, 1973.
- (39) Nagy Z., Kovács A., Rauschenberger J., Hupka Gy.: Javaslat a Balaton körzetében keletkező egyes szennyvizek tisztítására. MTA-VEAB pályázat. Veszprém, 1976.
- (40) Pattantyus Á. G.: Gyakorlati áramlástan. Tankönyvkiadó, Budapest, 1959.
- (41) Nagel, O., Kürten, H., Sinn, R.: Chemie-Ing. Techn., 42, 474 (1970).
- (42) Nagel, O., Kürten, H., Hegner, B., Sinn, R.: Chemie-Ing. Techn., 42, 921 (1970).
- (43) Nagel, O., Kürten, H., Sinn, R.: Chemie-Ing. Techn., 44, 367 (1972).
- (44) Nagel, O., Kürten, H., Sinn, R.: Chemie-Ing. Techn., 44, 899 (1972).
- (45) Kovács A.: MÁFKI-jelentés, J-60/1976.
- (46) Hupka Gy., Nagy Z., Rauschenberger J.: MÁFKI-jelentés, J-110/1975.
- (47) Kovács A., Nagy Z.: MÁFKI-jelentés, J-53/1976.
- (48) - : Az M-AERMIX típusú szennyvíztisztító berendezés gépkönyve. Veszprém- Szombathely, 1977.
- (49) - : Az M-AERMIX típusú szennyvíztisztító berendezés alkalmazási engedélye. OVH, törzskönyvi szám: 54, Budapest, 1979.
- (50) Urbányi Gy.: Témabeszámoló az M-AERMIX szennyvíztisztító berendezés minősítéséről. VITUKI IV. Intézet, 7783/3/207. sz., 1978.

3.5. Olajos iszapok kezelése

Az iszapkezelés kérdése nem véletlenül került az érdeklődés homlokterébe. A szennyvízkezeléskor iszap formájában kapott szilárd anyagok mennyisége a kezelt víz térfogatának csak 0,5%-át teszi ki, ugyanakkor a szennyvíztisztításra fordított összes költségekből NAGY (1) és POULANNE (2) szerint 20–30, BENFIELD (3), BRADLEY (4), SHERRARD (5) és mások szerint 30–50%-ban részesedik.

A szennyvíziszapokkal kapcsolatos problémák kutatására nemzetközi bizottság alakult. A Brüsszelben székelő COST (European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research) munkájában 13 ország (Anglia, Belgium, Dánia, Finnország, Franciaország, Hollandia, Jugoszlávia, Olaszország, Norvégia, NSZK, Svájc, Svédország, Törökország) vesz részt (6). FARREL (7) szerint a városi iszapok termelődésének trendje a 3.5–1. táblázat szerint fog alakulni.

3.5–1. táblázat

A városi szennyvíziszapok képződési trendje

	Mennyiség	
	szárazanyagtartalomra számítva, t/év	
	1972	1985
primer iszap	3 170 000	3 720 000
szekunder iszap	1 480 000	2 480 000
vegyszeres iszap	91 000	455 000
Összesen:	4 741 000	6 655 000

BENFIELD (3) már korábban felhívta a figyelmet a kommunális iszaphozam várható növekedésére, ami a vegyszeres kezelés elterjedésével kapcsolatos. Ez egybevág 3.5–1. táblázat adataival. Hasonló hozamnövekedés várható az olajos iszapoknál is.

3.5.1. AZ OLAJOS ISZAPOK MENNYISÉGE, KEZELÉSÜK, FELDOLGOZÁSUK ÉS MEGSEMMISÍTÉSÜK,

A világ együttes kőolajtermelése 1973-ban megközelítette, 1977-ben pedig elérte az évi 3 milliárd tonnát (9–11). Ez a termelési szint jelenleg is változatlanul tekinthető, annak ellenére, hogy a vezető olajtermelő országok nem törekszenek a kapacitás teljes kihasználására. Így az OPEC országok, amelyek 1977-ben a világ össztermelésének 36,6%-át (1,1 milliárd t) adták, 1978-ban 930 millió tonnára csökkentették kőolajexportjukat. Olajos iszapok keletkezésével mind a kőolajtermelés, mind a szállítás, a feldolgozás és a felhasználás területén számolni kell.

3.5.1.1. Az olajos iszapok mennyisége

Az olajos iszapok várható hozamát nem lehet közvetlenül a kitermelési volumen valamilyen hányadában megadni. A kitermeléskor, a szállításkor és a feldolgozáskor fellépő veszteségek ugyan elég jól ismertek, a legtöbb iszap azonban mégsem itt, hanem a felhasználáskor, pontosabban a már elhasznált, de meg nem semmisült kőolajtermékeknek, elsősorban fáradtolajoknak a környezetidegen kezelésekor keletkezik (12). A továbbiakban az iszapkezelés lehetőségeivel elsősorban a szállítás, feldolgozás és felhasználás kapcsán foglalkozunk.

a. A szállításkor képződő olajos iszapok

A kőolajlelőhelyek földrajzi fekvése és felhasználási helye messzemenően nem esik egybe, ezért azt szállítani kell. A kőolajat exportáló országok sorrendje 1978-ban a 3.5-2. táblázat szerint alakult. (13).

3.5-2. táblázat

Kőolajexport 1978-ban

Exportőr	A szállított kőolaj, millió t.
Közel-Kelet (OPEC)	930
Latin-Amerika	235
Észak-Afrika	155
Nyugat-Afrika	100
Indonézia	85
SzU	60
Összesen:	1656.10 ⁶ t

Leszámítva a SzU és az OPEC országok által csővezetéken szállított 60, illetve 20 millió tonnás mennyiséget, az összes többi hajón szállították, mégpedig úgy, hogy a szállító és a fogadó fél között legalább egy kontinensnyi a távolság, átlagban 3500–5000 tengeri mérföld úthosszal.

Ha figyelembe vesszük, hogy a kőolajat nem exportáló de termelő országok a feldolgozást ugyancsak zömében a kitermelés helyétől távol végzik, feltehetjük, hogy a szállított mennyiség részaránya lényegesen meghaladja az össztermelés felét. Ezen belül mintegy 60–70% esik hajón történő szállításra, míg a maradék a vasúti és közúti szállításra marad.

A szállításkor képződő iszap mennyisége az alapanyagtól, a szállítási úthossztól és az időtől függ. Legnagyobb problémát a szállítóeszközök, elsősorban a tartályhajók ürítése és tisztítása jelenti. Az IMCO-konvenció (14) szerint tengeri hajóknál 500 tonnát meghaladó olajtartalmú keverék ürítése csak akkor megengedett, ha:

- a hajó legalább 50 tengeri mérföldre van a parttól,
- a hajó úton van,
- az ürítés mértéke maximum 60 liter tengeri mérföldenként és
- a keverék olajtartalma nem több, mint 1/10 000.

Az IMCO-konvenciók megtartása technikailag nem mindig lehetséges, ezért újabban szennyvíztisztító egység beépítését javasolják, amely a tartályok mosásából eredő olajos víz és iszap feldolgozását menet közben is lehetővé teszi. A világtengerek olajszennyezettségének túlnyomó részét mégsem a tartályhajók mosóvíze, hanem a belvizi közlekedéshez hasonlóan, a hajómotorok fáradtolaja, fenékvize adja.

A különböző tartályhajó-katasztrófák azért veszélyesek, mert ezek többsége partközelen történik, és így nemcsak a víz, hanem hosszú partszakaszok is súlyosan szennyeződnek. A tartályhajó-haváriánál kiömlő olaj mennyisége — a nagy sajtóvisszhang ellenére — nem jelentős a folyamatos fáradtolaj okozta elszennyeződéshez képest.

A közúti és vasúti nyersolaj- és termékszállításnál ugyancsak képződik olajos iszap. A szállítóeszközök tisztításakor kimosott iszap és emulzió feldolgozását megnyugtató módon eddig még nem sikerült megoldani.

b. Iszapképződés a kőolajfeldolgozáskor (15–25)

A feldolgozás minden olyan műveleti fázisában, ahol valamilyen veszteség léphet fel (pl. tömítetlenség) továbbá ahol a nyersolajból vagy annak egyes termékeiből a tárolás (tartály-iszap), a vegyszeres kezelés (savgyanta), a termikus vagy katalitikus átalakítás (krakkolás) vagy más beavatkozás hatására felhasználásra nem vagy csak korlátozottan alkalmas termékek válnak ki, *olajos iszap képződésével* lehet számolni.

Az iszaphozam a nyersanyagtól, a finomító bonyolultsági fokától és a technológiai fegyelemtől függ. Jól vezetett üzem feldolgozási vesztesége, melynek egy részéből iszap képződhet, fél százalék alatt van.

Hazai vonatkozásban a helyzet a következő. A mintegy 10 Mt/év kőolajfeldolgozás 80%-ban a Dunai Kőolajipari Vállalatra esik. A feldolgozási veszteség itt 1,3–1,5%, ami évi 100 000–120 000 t nyersolajnak felel meg. Ebből a mennyiségből kb. 30 000 tonnát a tisztító telepen visszanyernek. Megközelítőleg ugyanennyit tesz ki az egyéb helyeken összegyűjtött szlop mennyisége. Az abszolút veszteség 40 000–60 000 t/év nagyságrendű, ami az ország teljes feldolgozási volumenére vetítve 50 000–75 000 tonnát tesz ki (26–28). A feldolgozás tényleges vesztesége így 0,5–0,8%-ra módosul.

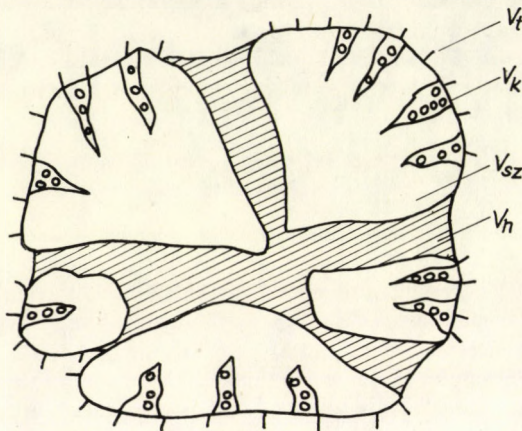
c. A kőolajtermékek felhasználásakor képződő olajos hulladék

A kőolajipari hulladékok döntő részét a különböző *elhasznált fáradtolajok és konzisztens kenőanyagok* teszik ki. Egy átlagosan igénybevett személygépkocsi évi 10 000–15 000 km teljesítmény és 4 l olajfeltöltés figyelembevételével 2–3 olajcserét igényel. Feltételezve, hogy a leürített fáradtolaj a betöltött mennyiség 50%-át teszi ki, a képződött fáradtolaj 4–6 l/év. Ezt a hazai személygépkocsi-állományra vonatkoztatva (500 000 db.) első közelítésben 2–3 millió liternek adódik.

Mivel a közlekedésen kívüli egyéb motoroknak a fáradtolaj felhalmozódásában betöltött szerepét megítélni körülményes, ezért legegyszerűbb magát a kenőolaj termelést alapul venni. Az ERA (Energy Research Administration) (29) felmérése szerint az Amerikai Egyesült Államokban 1977-ben mintegy 3,85 millió tonna kenőolajat használtak fel. A keletkező fáradtolajokból kazánokban eltűzeltek 1,65 millió tonnát, 0,3 millió tonnából regenerálással kenőolajat gyártottak, és 0,7 millió tonnát utak portalanítására és aszfaltkészítésére hasznosítottak. Körülbelül 1,2 millió tonna fáradtolaj sorsa ismeretlen, amelyből legalább részben olajos iszap keletkezett.

3.5.1.2. Az iszapok szerkezete és az iszapfeldolgozás elmélete (30)

Az olajos iszap olyan kolloid szerkezetű szilárdanyag-víz-olaj diszperzió, amelyet rendszerint statikus elektromos töltések stabilizálnak. Az iszap víztelenítési lehetőségeit annak szerkezete, továbbá a víznek és az olajnak a szilárd részecskékhez való kötési módja (31) határozza meg (3.5–1. ábra).



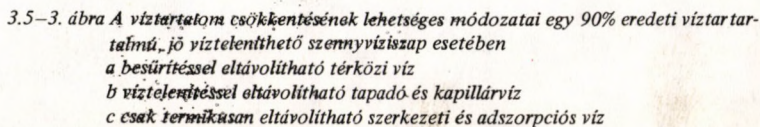
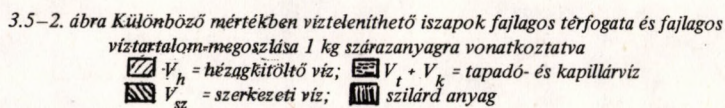
3.5–1. ábra A víz megjelenési formái a szennyvíziszapban

V_t : tapadóvíz; V_k : kapillárvíz;
 V_{sz} : szerkezeti víz; V_h : hézagkitöltő víz

Az iszapszemcsék felületén tapadó víz (V_t) található, ami adhéziós erők révén kötődik meg. Kötési energiáját a szemcse felületének hidrofil vagy hidrofób jellege szabja meg. A felülettel közvetlenül összeköttetésben álló kapillárisokban lévő kapillárvizet (V_k) adszorpció erők tartják megkötve. Az egyes szilárd részecskék közti külső teret hézagkitöltő víz (V_h) foglalja el. A szerkezeti víz (V_{sz}) a kolloid rendszer belső terét tölti ki. A tapadó és a hézagkitöltő vizet szokás külső, a kapillár- és a szerkezeti vizet pedig belső víznek is nevezni.

Az egyes vízkomponensek különböző arányban fordulnak elő a különböző szerkezetű iszapokban (3.5–2. ábra). Legrosszabban azokat az iszapokat lehet vízteleníteni, amelyekben az 1 kg szárazanyag-tartalomra vonatkoztatva nagy a hézagkitöltő víz és a tapadó víz részaránya. A víztartalom eltávolításának lehetősége az említett két vízfajta részarányának, s ezen keresztül az iszap fajlagos térfogatának csökkenése mértékében növekszik.

A víztartalom csökkentésének lehetséges módjait egy 90% víztartalmú, jól vízteleníthető szennyvíziszap esetében a 3.5–3. ábra szemlélteti. Jelentős külső energiaközlés nélkül csak a részecskék közti hézagkitöltő víz távolítható el. Ez a folyamat következik be a besűrítésnél. Mivel az iszappelyhek számos egymás felett elhelyezkedő rétegből tevődnek össze, amelyek egymástól mért távolsága a kapilláris méretig csökken a besűrítés következtében, ennek a vízfajta részének egy része, most már mint kapillárvíz, nem távozik el.



3.5.1.3. Az olajos iszapok kezelése besűrítéssel

Az iszapkezelés első lépcsője a *víztartalom redukálása*. A fajlagos költségek a *besűrítés*, *víztelelítés (szűrés)*, *szárítás* sorrendben növekednek, ezért minden iszaptípusra kísérleti úton kell meghatározni azt a műveletet vagy műveletkombinációt, ami minimális energiabefektetéssel optimális vízleadást biztosít. Hasonló módon ki kell választani azokat a berendezéseket, amelyekben a fenti műveleteket leggazdaságosabban lehet megoldani.

a. Besűrítés szikkasztással

A háztartási és ipari szennyvíziszapok egyik hagyományos besűrítési módja a *szikkasztás*. NOVÁK (32) részletesen ismerteti a homokágyon végzett szikkasztás elméleti kérdéseit. JENNET (33) felhívja a figyelmet, hogy olajos iszapok szikkasztásakor eltömődés miatt már rövid tartózkodási idő után romlanak a vízleadás paraméterei, és az alagcsöveken át kifolyó víz jelentős olajszennyezést tartalmaz. POHLAND (34) hasonló megfigyelést tett háztartási szemét és olajos iszap együttes komposztálásakor.

b. Besűrítés flokkulálással

A kolloid szerkezetű iszap felületén kialakuló elektromos töltésfelesleg a szilárd részecskék kölcsönös taszítása miatt akadályozza a vízleadást. Ha a rendszerhez a kolloiddal ellentétes töltésű elektrolitot adnak, a töltések kiegyenlítődnek, a taszító hatás megszűnik, és a kis részecskék nagyobb pelyhekké összeállva tömörödnek, s a flokkulálás után a hézagkitöltő víz nagy része gravitációs úton távozik.

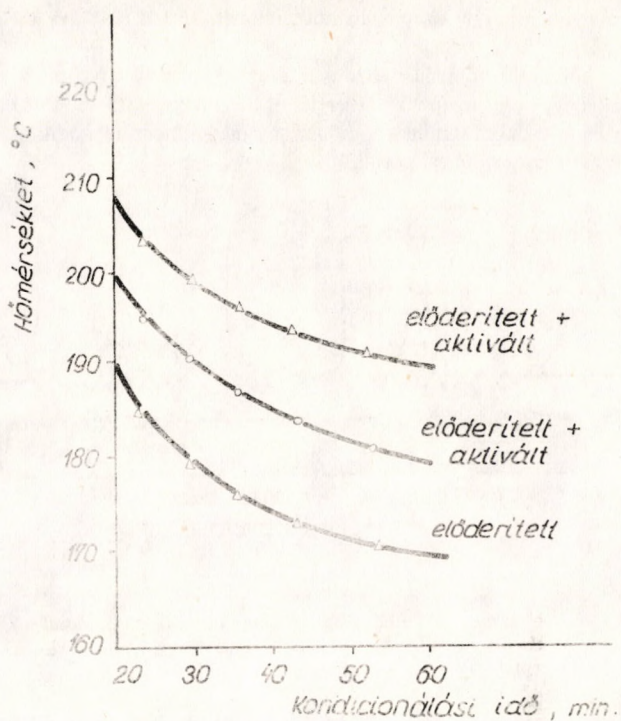
A besűrítés vagy szűrés ilyen elősegítésére az iszap típusának megfelelő anionos, kationos, illetőleg nem ionos flokkulánsokat hoznak forgalomba. A korábban használt vas-klorid, vas- és alumínium-szulfát (35, 36) mellett olajos iszapok esetében is előnyösen használhatók a szerves polielektrolitok (37, 38). Ezek előnye a kis vegyszerszükséglet, és hogy nehezen szűrhető oxid-hidráttal csapadék nem képződik, mint fém-sók használatakor. Hátrány, hogy a kezelési költség 1–3 DM/m³ iszap értéket is elérheti.

c. Besűrítés mechanikai tömörítéssel

Durva szerkezetű iszapok szűrhetősége bizonyos esetekben növekszik, ha a szűrést tömörítéssel vibrációs szítán (39) végzik. Hasonló eredményt lehet elérni ultrahang alkalmazásával (40).

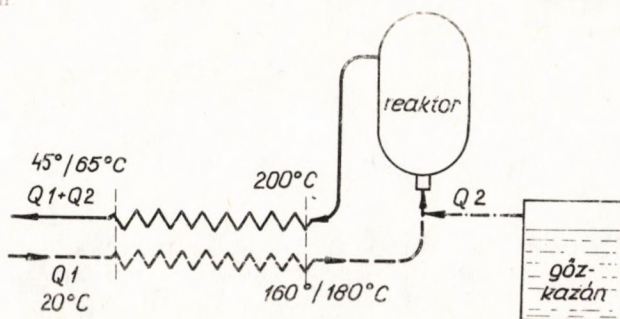
3.5.1.4. Az iszap kondicionálása

Termikus kezelés hatására az iszap kolloid szerkezete megbomlik, fehérjeanyagai koagulálnak, belső víztartalma felszabadul, s ennek hatására a szűrhetőség javul. BOSENİK (40) szerint egyes iszapok szűrhetősége már 60 °C-on végzett hőkezeléssel is 20-ról 50 kg/m².h-ra növelhető. Azonos szűrési teljesítmény eléréséhez szükséges hőmérséklet és kondicionális idő néhány iszapfajtára a 3.5–4. ábra értelmében alakul.



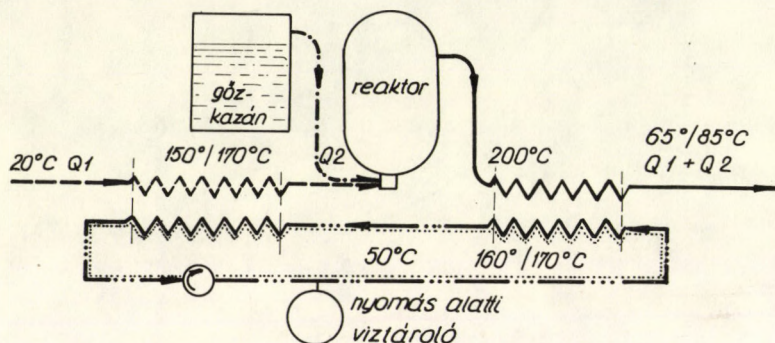
3.5-4. ábra Kondicionált iszapok szűrhetősége
 Δ felülvizsgált, ○ nyers

A kondicionális hőszükséglete tetemes (41). A fajlagos hőenergiaszükségletet speciális hőcserélési és hővisszanyerési módok alkalmazásával csökkentik. Ilyen megoldások láthatók a 3.5-5. -3.5-7. ábrán



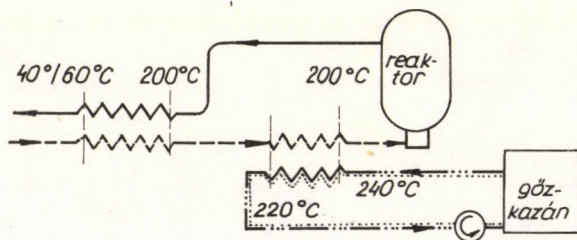
3.5-5. ábra Iszapkondicionálás iszap-iszap hőcserélővel és gőzadagolással
 --- hőfelvevő iszap ——— hőleadó iszap - - - - - gőz

Az iszap-iszap hőcserélő hőátadási viszonyai a lerakódások következtében gyorsan romlanak, ezért eljárhatnak úgy, hogy iszap-víz hőcserélőket alkalmazva (3.5–6. ábra) az iszap a csőközi térben, a víz pedig a csőben áramlik. A csőben így üledék nem képződik. A hiányzó hőmenynyiséget itt is direkt gőzadagolással pótolják.



3.5-6. ábra Iszapkondicionálás iszap-víz hőcserélővel és gözadagolással
 - - - - hőfelvevő iszap — hőleadó iszap - - - - gőz - - - - nyomás
 alatti víz, mint hőátadó közeg

Olyan iszapoknál, ahol a direkt gőzadagolás nem kívánatos, a nyers iszapot iszap-iszap hőcserélőben csak előmelegítik, a kezelési hőmérséklet elérésére pedig iszap-víz hőcserélő szolgál. (3.5–7. ábra).



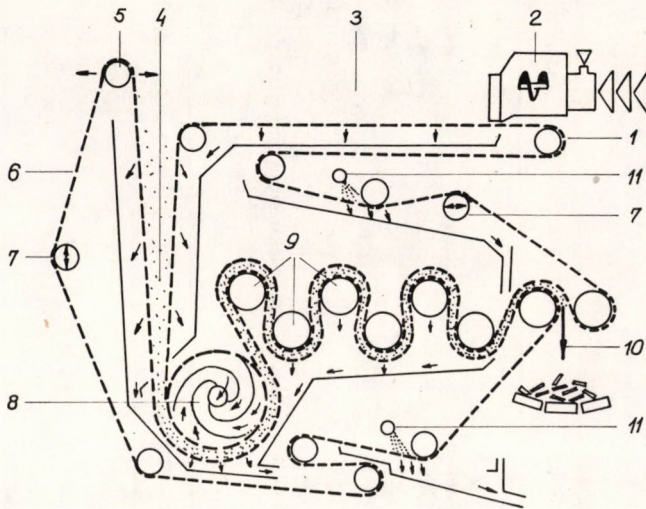
3.5-7. ábra Iszapkondicionálás 1 db iszap-iszap és 1 db tisztavíz hőcserélővel
 - - - hőfelvevő iszap ——— hőleadó iszap - - - nyomás alatti víz,
 mint hűtendő közeg

3.5.1.5. Az iszap víztelenítése (szűrés) (42–45)

Az iszapok víztelenítésére legáltalánosabban használt művelet a *szűrés*. FORD (46) a kérdést a víztelenítésre felhasználható készülékek oldaláról megközelítve összeállítást közöl (3.5–3. táblázat) a leggyakrabban használt berendezések főbb paramétereiről.

Ezek a berendezések közismertek (47–49), ezért ismertetésüktől eltekintünk, bemutatunk viszont olyanokat, amelyek az iszapkezelés elméleti eredményeit felhasználva jobb szűrési teljesítményt biztosítanak, így elterjedésükre az olajos iszapok feldolgozásánál is számítani lehet.

A 3.5–8. ábrán a szalagos *szűrőprések* olyan változata látható, amely két műveletet, mégpedig a külső energiaközlést nem igénylő gravitációs szűrést is a présszűrést kapcsolja egybe (50).



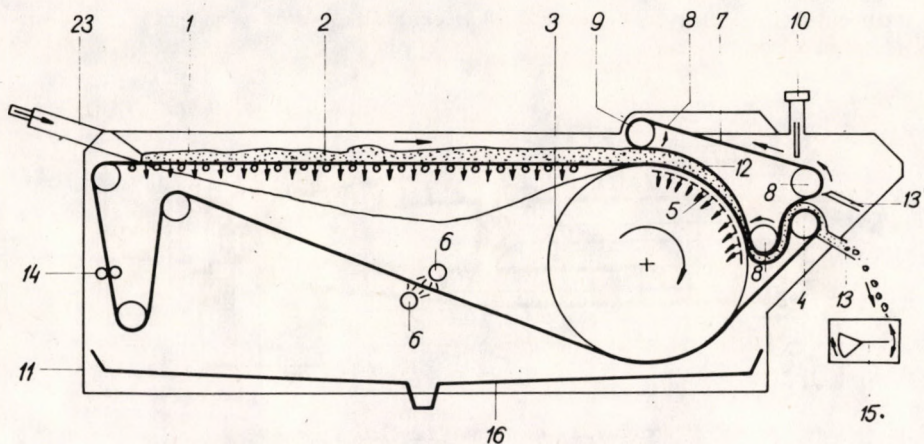
3.5–8. ábra Hosszú prészuttal rendelkező szalagszűrő (Bellmer-prés)

- 1 – végtelenített körbefutó felső szítaszövet
- 2 – flokkulációs-bekeverő
- 3 – elővíztelenítés, főleg a felszabaduló szűrtet elvezetésére
- 4 – ék alakú akna, víztelenítés gravitációs úton
- 5 – berendezés az akna (4) szögének változtatására
- 6 – végtelenített, körbefutó alsó szítaszövet
- 7 – szűrőszalag sebességének szabályozása
- 8 – első prészóna speciális víztelenítő hengerrel
- 9 – a prëshengerek körül S-alakban vezetett szűrőszalag a mángorló hatás következtében nagyfokú víztelenítést eredményez
- 10 – prészónylefedés
- 11 – szűrőszövet tisztítás nagynyomású permetvízzel

Iszapok víztelentítésére használható berendezések jellemző adatai

	Centrifuga	Szalagos szűrőprés	Szűrőprés	Forgó vákuumszűrő
Helyigény	minimális	átlagos	nagy	átlagos
Beruházási költség	kicsi	közepes	nagy	közepes
Üzemeltetési költség	kicsi	kicsi	közepes-nagy	közepes-nagy
Folyamatos üzemeltetés	igen	igen	igen	igen
Szilárdanyag-kihozatal	nagy	nagy	nagyon nagy	nagy
Szűrőleptény szárazsága	jó	jó	igen jó	jó
Kondicionáló szer	polielektrolit	polielektrolit	mész/réz-szulfát	mész, réz-szulfát, Al-klórhidrát polie- lektrolit
Gyártott berendezések mérettartománya	minden méretben	kis és közepes	minden méretben	minden méretben

Rosszul vízteleníthető iszapokra méretezték az előbbi típusnak a 3.5–9. ábrán bemutatott változatát. Itt különösen jól megfigyelhető a gravitációs és a présszűrés elkülönített munkafázisa. Jellemző a hosszú tartózkodási idő, ami kiméletes szűrést tesz lehetővé. Ha e két utóbbi szűrőtípust összehasonlítjuk a közönséges vákuum- vagy présszűrőkkel, amelyek a teljes munkafolyamatban energiát fogyasztanak, kézenfekvő ennek az új megoldásnak az előnye.



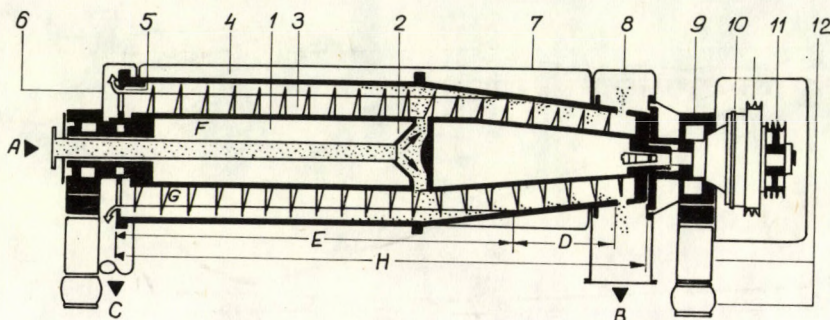
3.5–9. ábra A szalagos szűrőprés működési elve

- 1 – szűrőszalag
- 2 – görgő
- 3 – hajtott présdob
- 4 – közlőmű
- 5 – vízlevezető nyílások
- 6 – mosóvíz
- 7 – gumiszalag
- 8 – görgő
- 9 – préshézagállítás
- 10 – feszítőállvány-állító csavar
- 11 – váz
- 12 – préshézag
- 13 – préslepleny-lekaparó
- 14 – tisztító hengerpár
- 15 – mágneses műszer a szűrőleplenyvastagság ellenőrzésére
- 16 – szűrletgyűjtő tálcá

A szűrés meggyorsítására mindkét típusnál hozzávetőleg 1–4 kg polielektrolitot is adagolnak 1000 kg száraz anyagra számítva. A szűrőlepleny víztartalma 65–75, szárazanyagtartalma 25–35% lehet.

Az ülepítő *centrifugák* (51) egyik érdeklődésre számottartó változata a gyors dekanter (3.5–10. ábra). A vízszintes elrendezésű és a centrifugális erő hasznosításán alapuló berendezés eltömődésre hajlamos szerkezeti elemeket nem tartalmaz, ami az olajos iszapok feldolgo-

zásakor külön előnyt jelent. McLAIN (52) 1974-es adatok alapján kiszámította, hogy Pennwalt (Anglia) gyártmányú és 30 m³/h teljesítményű dekanter 30 000 £ beszerzési ára pl. fém-megmunkáló üzemekből származó használt munkafolyadékok és emulziók feldolgozási költségeinek csökkenése révén rövid idő alatt megtérül. WOOLCOCK (53) 90 °C-ra előmelegített olajos iszap feldolgozására használta eredményesen ezt a készüléktípust. TEMPLE (54) kedvező eredményeket ért el gyors dekanterrel a kávéextrahálás, burgonyafeldolgozás, répacukor-gyártás iszapjainak szűrésekor is.



3.5–10. ábra Tárcsás gyors dekanter szennyvíz és iszap sűrítésére

- | | |
|-------------------------------|--|
| 1 – betáplálóső | 11 – ékszíjtárcsák |
| 2 – elosztófej | 12 – tartószerkezet és elasztikus alátét |
| 3 – csiga | A – szuszpenzió-belépés |
| 4 – fém dob | B – szilárdanyagkihordás |
| 5 – túlfolyógát | C – kifolyási hely |
| 6 – dekanterház köpenye | D – szárítózóna |
| 7 – burkoló lemez | E – derítózóna |
| 8 – a szilárdanyagház köpenye | F – dobátmérő |
| 9 – görgős csapágy | G – a kifolyógát magassága |
| 10 – meghajtás | H – a dob hosszúsága |

3.5.1.6. A szárítás

Az olajos iszapok már viszonylag kis olajtartalom esetében is elégethetők, ezért a *szárítás*, mint külön művelet ennél az iszapfajtánál nem játszik szerepet.

A különféle víztelenítési módok összehasonlítását a fűtési költségek alapján nyílik lehetőség. ZIMMER (31) 1970-es árszinten végzett számításai alapján a derített iszap szárazanyag-tartalmára vonatkoztatott költségek a 3.5–4. táblázatban foglalt határok között mozogtak.

Derített iszap víztelenítési költségei különböző módszerekkel 3.5–4. táblázat

Víztelenítési mód	középérték DM/t száraz anyag	határérték
Szikkasztás	30	10– 60
Vákuumszűrés	55	30– 75
Szűrőprés	46	42– 51
Centrifugálás	–	10– 20
Szárítás	–	55–117

Ezek a fajlagos adatok olajos iszapokra mintegy 20–30%-kal nagyobbak, tekintettel az itt felmerülő manipulációs nehézségekre.

3.5.1.7. Az olajos iszapok ártalmatlanítása deponálással

Az olajszennyezett iszapok elhelyezésének kezdetétől fogva alkalmazott módja a bányagödörökbe, mezőgazdaságilag nem hasznosított területekre történő *deponálás* (55, 56). A témakörrel foglalkozó szakmunkák (57, 58) külön fejezetben tárgyalják az iszapelhelyezésnek ezt a módját, ideértve az olajos iszapokét is. Az olajnak a talajban végbemenő migrációja lassú folyamat, mérsékelt csapadékvízviszonyok mellett a környezetszennyező hatás közvetlenül nem jelentkezik. Ha viszont az olaj eléri a vízvezető rétegeket, nehezen megszüntethető elszennyeződés jön létre. RUZICKA (59) kimutatta, hogy üzemanyagraktárak közelében sok az olajszennyezett kút. Ez a szennyezés tartós szivattyúzás hatására sem szűnt meg, és az üzemanyagraktár szanálása után is még évekig megmaradt. Egyes olajfinomítók talajának elszennyeződése pl. olyan mértékű lehet, hogy az üzem területén belül telepített kutakkal a talajvíz nyugalmi szintjének süllyesztését, depresszióját kell biztosítani, hogy ezzel az olaj kifelé irányuló migrációját megakadályozzák (60).

3.5.1.8. Ártalmatlanítás biodegradációval

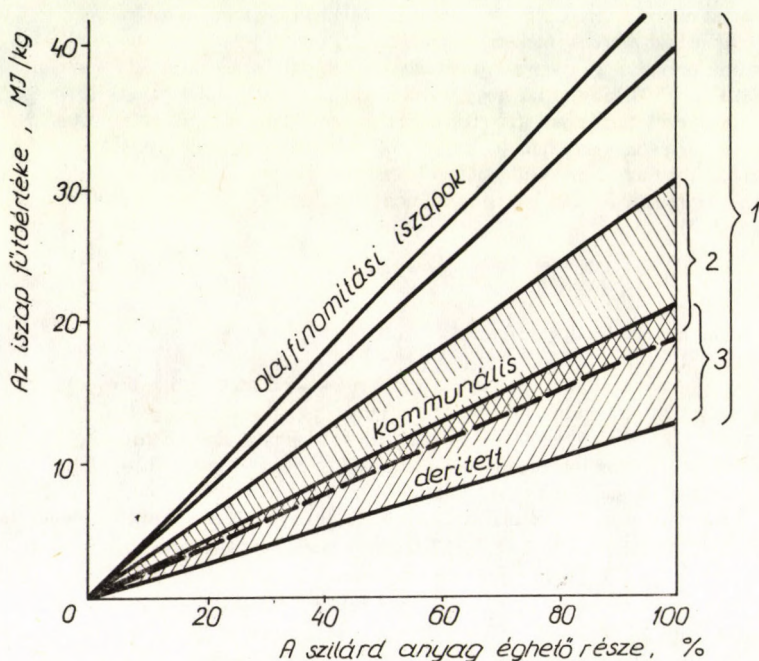
A talajba kis koncentrációban bekevert kőolajtermékeknel az aerob mikroorganizmusok *biodegradációs* folyamatokat indítanak meg. Ez a jelenség analóg a szennyvízben megfigyelt aerob bomlással (61). GROVE (62) állítása szerint, ha a talaj megfelelően műtrágyázott, akkor az olaj lebomlása 8 hónapos mezőgazdasági tenyészidő alatt elérheti a 32–40 l/m² (800–1000 barrel/acre) értéket. A nagy olajvállalatok tetemes összegeket fordítanak a biodegradációs kutatásokra, mert ebben látják az olajos iszapok és hulladékok megsemmisítésének legelőszőbb megoldását. A MOBIL-nál vagy az ESSO-nál pl. az iszapnak a talajba történő bekeverése csak 7 dollárba kerül tonnánként, ugyanakkor az elégetés 35–40 dollár ráfordítást igényel. KINCANNON (63) és DOTSON (64) tenyészkísérletekkel egybekapcsolt biodegradációs vizsgálatokat ismertet, ahol a híg olajos iszapot a bulgár-kertészetben is használt csatornarendszeren át juttatják a talajba. SWENNEY (65) arról közöl adatokat, hogy az Ontario (USA) állambeli Oakville-ben lévő és a SHELL-csoporthoz tartozó olajfinomító szennyvíztisztító rendszerében felgyülemelő olajszennyezett iszapot egy erre a célra megvásárolt 40 acre nagyságú, laza talajú területre egész éven át kipermetezik.

A biodegradációval elért kétségtelenül látványos eredmények ellenére bizonyos fenntartással kell élnünk. A tenyészkísérletek egy szezonnra, de legfeljebb néhány évre vonatoznak. A lebontás mértékét a talaj megmaradt olajtartalma alapján adják meg. Ez a módszer nagy bizonytalanságot rejt magában, ugyanakkor az olajnak a mélyebb rétegekbe történő migrációja meghamisíthatja az eredményeket.

Ezen túlmenően azt kell feltételeznünk, hogy az olajos iszapnak csak bizonyos könnyen bontható részei degradálódnak, ugyanakkor az ellenálló rész több éves expozíció alatt ugyanúgy felhalmozódik, mint ahogy ez a DDT-nél vagy más növényvédőszernél is tapasztalható.

3.5.1.9. Az iszap elégetése (66–72)

Az olajos iszapok *égetés* útján történő megsemmisítése akkor jöhet számításba, ha a benne lévő hasznos komponenseket gazdaságosan kinyerni, elkülöníteni már nem lehet (73). Az égetési költség és az iszap szilárd szervesanyag-tartalma fordítva arányos. Bár az olajos szennyezők általában folyékonyak, REH (74) javaslatára az olajos iszapokat, mint éghető anyagot „éghető szilárd anyagnak” nevezik. Ilyen átszámítással készült a 3.5–11. ábra, amely a különböző iszapok fűtőértékét szemlélteti. Az elégetés előfeltételei az olajos iszapnál a legkedvezőbbek.

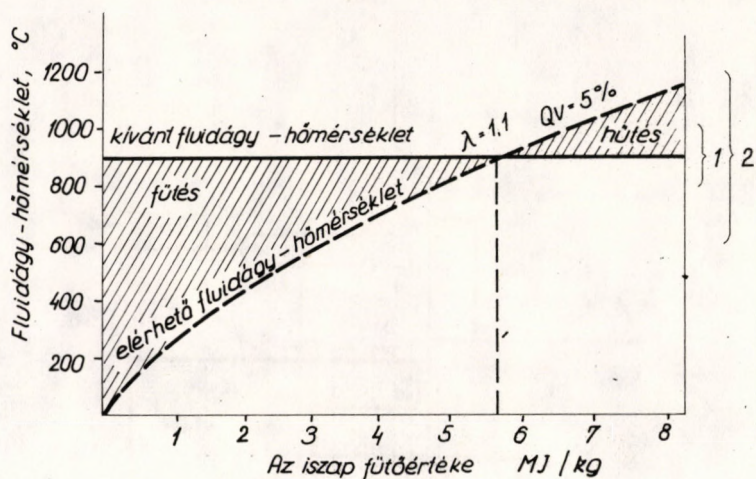


3.5–11. ábra Különböző eredetű iszapok fűtőértéke (MJ/kg száraz anyag)

- 1 – ipari derített iszap
- 2 – friss iszap
- 3 – rothasztott iszap

Gazdasági megfontolások alapján valamely tüzelőberendezés költségei akkor minimálisak, ha a tüztérben legalább az autoterm üzemvitelhez szükséges hőmérsékletet tudjuk biztosítani.

Ezeket a viszonyokat egy modern fluidágyas égetőre (75) vonatkoztatva mutatja a 3.5–12. ábra. Látható, hogy ez az optimum a vizsgált iszapra 5,6 MJ/kg iszap fűtőérték és mintegy 820 °C tüztérhőmérsékletnél adódik. Nem célszerű ezért az iszap olajtartalmát az optimum fölé növelni, ugyanakkor híg iszapokat csak pót fűtással égethetnek.



3.5–12. ábra Olajtartalmú iszap 10% hamu fluidágyas elégetésekor elérhető tüztérhőmérséklet levegő-előmelegítés nélkül

1 kedvező üzem

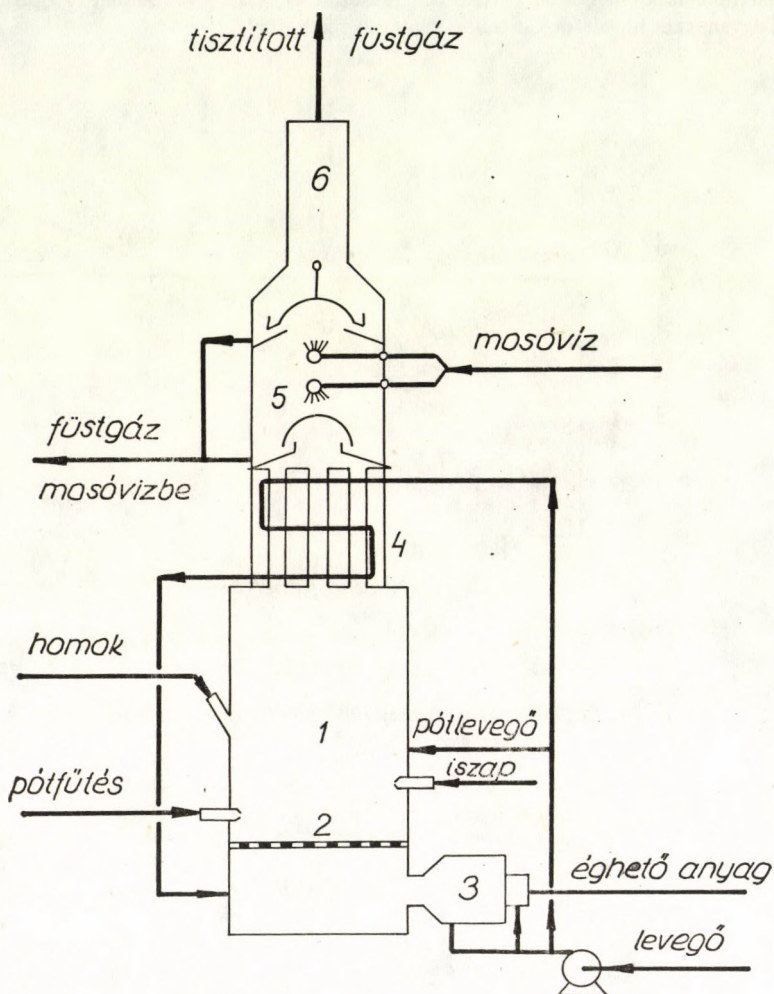
2 lehetséges üzem

λ légfelesleg-tényező

Q_v = reaktor-hővesztesség, %

Olajtartalom %	5	10	15	20
Iszap-fűtőérték, MJ/kg	0	2,12	4,23	6,33

A *fluidágyas égető* elvi sémája a 3.5–13. ábrán látható. A kalorikus hatásfokot a levegő rekupe-
ratív előmelegítésével javítják. Hasonló célt szolgál a tűzgyba bevitt homok, ami a hőhordozó
szerepét tölti be.



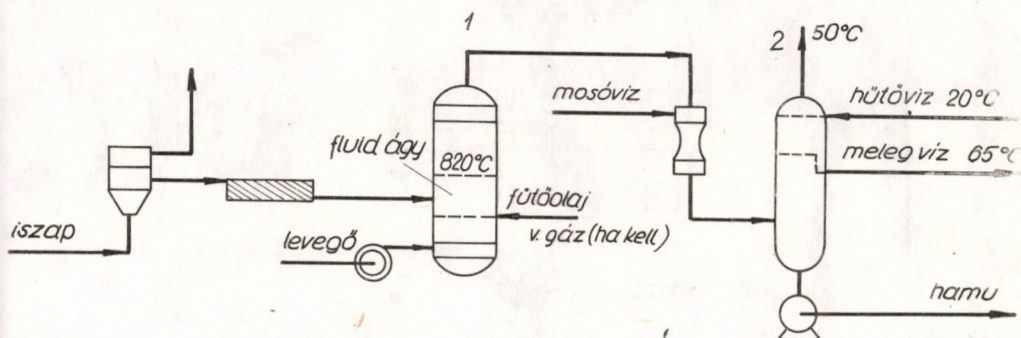
3.5–13. ábra Szennyvíziszap fluidizációs elégetése rekuperatív légelőmelegítéssel

- 1 fluidágyas reaktor
- 2 rostély
- 3 keverő
- 4 levegőrekuperátor
- 5 füstgázmosó
- 6 kémény

A fluidágyas égetők számos kiviteli formája ismeretes. A 3.5–14. ábrán feltüntetett séma a 3.5–12. ábra feltételeinek felel meg. Az égetést az autoterm viszonyokra megállapított 820°C -on végzik. Kis olajtartalmú iszapok esetében pötfűtést alkalmaznak. A hamut is tartalmazó füstgázt Venturi-mosóban és hagyományos hűtőben hűtik. A hamueltétel iszap formájában a hűtő aljáról történik. Egy további változatban a levegőt a füstgázokkal előmelegítik. (forró légkamrás égető) Ez analóg a 3.5–13. ábrán bemutatott változattal. Mivel a gáz-gáz hőcserélő hatásfoka viszonylag kicsi, jobb hőhasznosítás érhető el, ha a füstgázokkal túlhevített vizgőzt termelnek, amit plaz iszap termikus kondicionálására használnak fel (16).

A fluidágyas égetők alkalmasak nemcsak iszapok, hanem olajleválasztók híg termékének feldolgozására is. Lewerkusen egyik olajfinomítójában (77) az API-szeparátorok olaját égetik ilyen berendezésben.

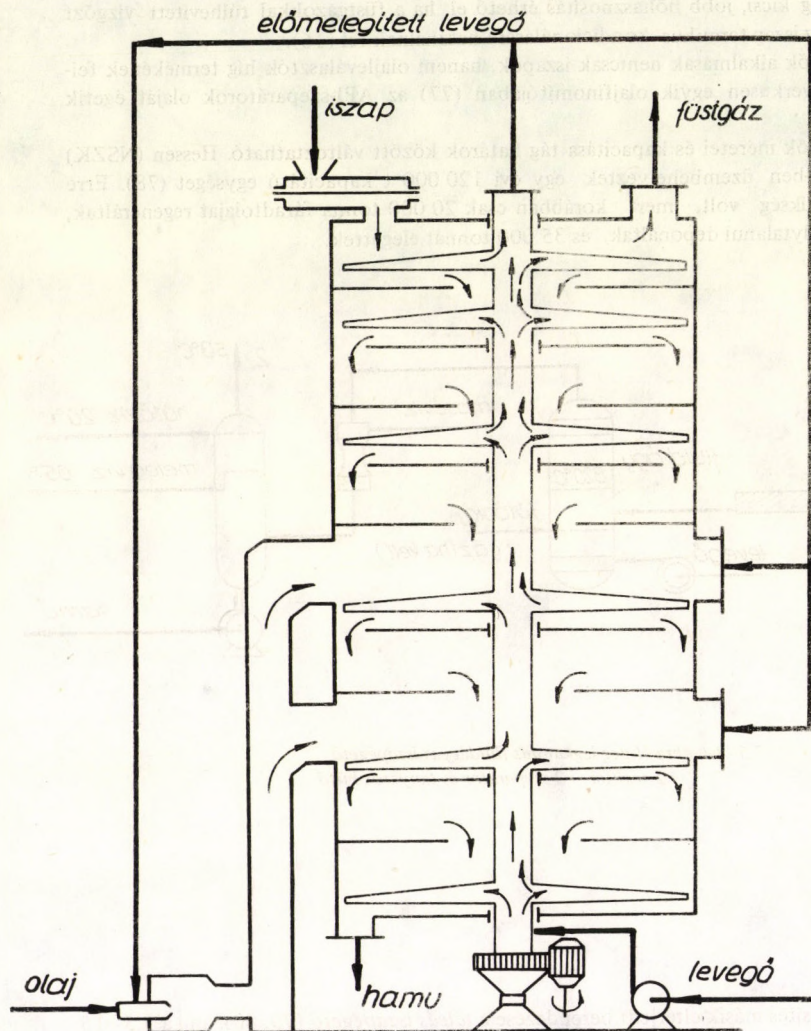
A fluidágyas égetők méretei és kapacitása tág határok között változtatható. Hessen (NSZK) tartományban 1971-ben üzembehelyeztek egy évi 120 000 t kapacitású egységet (78). Erre annál is inkább szükség volt, mert korábban csak 20 000 tonna fáradtolajat regeneráltak, 65 000 tonnát szabálytalanul deponáltak, és 35 000 tonnát elégettek.



3.5–14. ábra Hideg légkamrás fluidágyas iszapégető
1 reaktor. 2 szeparátor és tányéros hűtő

Az iszapmegsemmisítés másik elterjedt berendezése a tálcás iszapégető (79, 80), ami a 3.5–15 ábrán látható. A felül betáplált iszapot az egész berendezésen átnyúló keverőszervezet tálcáról-tálcára vándoroltatja. Az ellenáramban haladó füstgázok előbb szárítják az iszapot, majd az alsó tálcákon az összes szerves anyag elhamvad. A keverőkarokat levegővel belülről hűtik, és ezt az előmelegített levegőt használják az alátüzelésnél. A berendezés az iszap olajtartalmától függően

működhet külső fűtéssel vagy autoterm üzemben. Rendkívül üzembiztos, kapacitása változtatható. Az idevonatkozó fontosabb adatokat a 3.5–5. táblázat tartalmazza. A berendezés fajlagos mutatói 100 000 lakosegyenértékű (LE) terhelésnél a legkedvezőbbek. Egyelőre 5,5 m átmérőjűnél nagyobb egységet nem építenek.



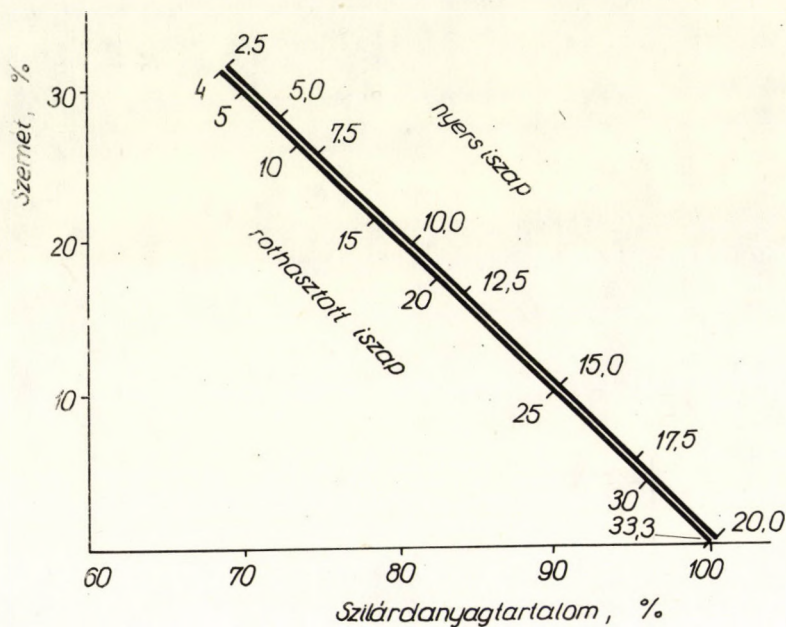
3.5–15. ábra Talcás iszapégető

Tálcás iszapégető adatai

	1000	20000	50000	100000	1 · 10 ⁶
Összes szolg. költség, \$	36,5	57,0	43,0	70,0	215,0
\$/t szállard anyag	5,2	4,06	1,24	1,01	0,31
Elégetett iszap: nedves t/hét	28,0	56,0	139,0	278,0	2870,0
száraz t/hét	7,0	14,0	34,75	69,5	695,0
Üzemidő, óra/hét	35	35	70	70	168
Betáplálás, t/h	0,7	1,4	1,8	3,6	14,9
Kemenceátmérő, m	3	4	4	5,5	2 db. 6
Tálca, db.	5	5	6	6	8
Beruházási költség, \$	12000	180000	200000	310000	750000
Heti fűtőanyagköltség, \$	27,5	45,0	30,0	45,0	50,0
Heti energiaköltség, \$	9,0	12,0	13,0	25,0	165,0
Összesen:	36,5	57,0	43,0	70,0	215,0
Operatív költség, \$/t száraz anyag	5,2	4,06	1,24	1,01	0,31
Szűrési költség, \$/t száraz anyag	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Karbantartási költség, \$/t száraz anyag	0,7	0,6	0,6	0,5	0,4
Összes elhelyezési költség, \$/t száraz anyag	13,9	12,66	9,84	9,51	8,71

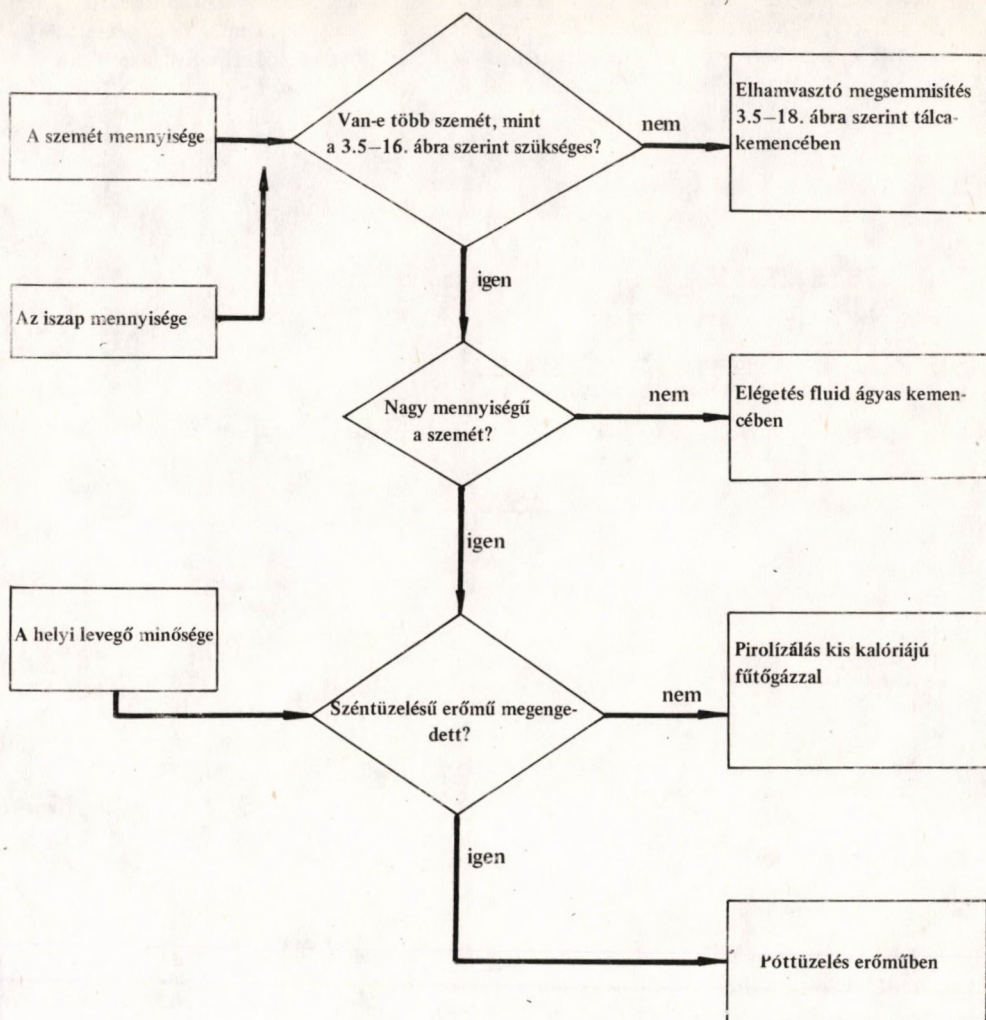
3.5.1.10 Az olajos iszap és szemét együttes megsemmisítése

Gyakran előfordul, hogy valamely gyűjtőterületen belül olajos iszap és háztartási vagy ipari éghető szemét megsemmisítését egy berendezésben célszerű megoldani. Első közelítésben itt is azt kell eldönteni, biztosítható-e olyan szemét- iszap arány, ami az égető autoterm üzeméhez szükséges. Az elvi összefüggést szemét és kommunális iszap esetére a 3.5–16. ábrán tanulmányozhatjuk. Hasonló ábra készíthető olajos iszapra is.



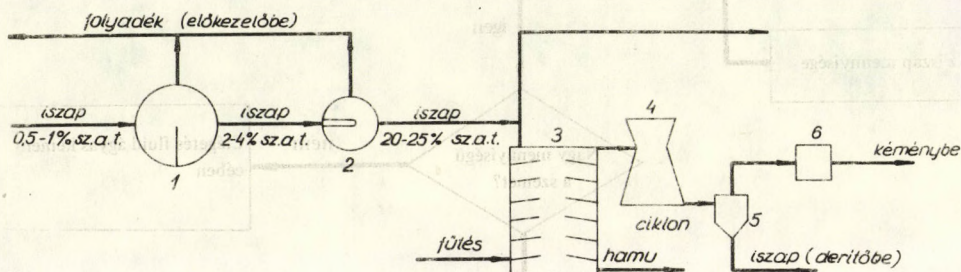
3.5–16. ábra Önfenntartó égéshez szükséges iszap/szemét arány

A szemét-iszap arányra vonatkozó ideális minőségi és mennyiségi feltételek rendszerint nem teljesülnek, ilyenkor a 3.5–17. ábrán bemutatott döntési sémából indulunk ki, ami bizonyos környezetvédelmi szempontokat is figyelembe vesz (81).



3.5–17. ábra Döntési séma szemét és iszap együttes égetési eljárásának kiválasztására

Ha a rendelkezésre álló szemét nem elegendő az iszap autoterm égetéséhez, akkor külső hőforrást is igénybevevő eljárást kell választani (3.5–18. ábra). A hőigény csökkentésére az iszapot két lépcsőben víztelenítik, majd külső fűtésű *tálcás égetőben* elhamvasztják. A füstgázt Venturi-mosóban hűtik, a hamut hidrociklonnal választják le.



3.5–18. ábra Szemét és iszap együttes elégetése

- 1 gravitációs vagy flotációs sűrítő
 - 2 centrifugál vagy vákuumszivattyú
 - 3 többlettálcás égető
 - 4 Venturi-mosó
 - 5 ciklon
 - 6 elszívó ventilátor
- sz. a. t. = szárazanyagtartalom

Ha a szemét mennyisége több, mint amennyi az iszap elégetéséhez szükséges, az iszapsűrítés második fokozata elhagyható és az égetés *fluidágyas reaktorban* végezhető.

Ha a nagy mennyiségű szemét elégetését környezetvédelmi okokból erőműben elvégezni nem engedélyezik, akkor abból külső fűtésű reaktorban pl. *Purox-eljárás*sal végzett részleges pirolízissel éghető gázokat állíthatnak elő.

A pirolizáló reaktor kézbentartása, különösen ingadozó alapanyagminőség esetén, nehézségekkel jár, ezért egyszerűbb megoldás a szemét/iszap elegyet *kondenzációs erőműben* eltüzelni. Az erőmű kisnyomású gőzeivel az iszap tetszés szerint vízteleníthető, ami jó hatások elérését teszi lehetővé.

3.5.2. OLAJSZENNYEZETT ISZAPOK GÁZLEADÓ KÉPESSÉGÉNEK VIZSCÁLATA

A kemizálás és a motorizálás fokozódásával egyre több olyan szennyező anyag jut a kommunális szennyvíztisztító telepekre, amelyek a biokémiai lebomlási, szennyvíztisztítási folyamatokat hátráltatják. Ilyen tipikus szennyeződésnek számítanak napjainkban a kőolaj és a különböző kőolajtermékek. Mivel ezek jelenlétét kiküszöbölni nem lehet, a kérdés úgy vetődik fel: mennyi nem kommunális jellegű szennyezés lehet jelen a tisztító telep biológiai egyensúlya felborulásának veszélyeztetése nélkül.

A továbbiakban leírt kísérletek a tisztítási művelet utolsó fázisaként a rothasztó toronyba került *olajszennyezett iszap* gázleadó képességének, illetőleg az aerob lebontás lehetőségének vizsgálatára vonatkoznak (61).

3.5.2.1. A kommunális szennyvíztisztító telep működése és a működés modellezése

A *szennyvíztisztító telepeken* a beérkező szennyvíz durva rácson és homokfogón áthaladva az előülepítőbe kerül, ahol a fekális iszap nagy része leülepszik. Innen az előderített szennyvizet az eleveniszapos egységbe vezetik, ahol intenzív levegőztetés hatására elszaporodó aerob organizmusok végzik a szerves anyag lebontását biomassza leválása közben. A szennyvíz maradék iszaptartalma az utóülepítőben válik le, s a derített víz a befogadóba kerül.

Az elő- és utóülepítőben, valamint az eleveniszapos egységben leváló iszap szerves anyagát 30–33 °C-ra fűtött iszaprothasztóban levegő kizárásával anaerob mikroorganizmusok enyhén lúgos közegben metánra és szén-dioxidra bontják le.

A rothasztótoronyban lejátszódó folyamatok modellezése 30 °C-ra fűtött klimaszekrénybe helyezett 1 liter térfogatú lombikból és ehhez kapcsolt kiegyenlítőtartályos gázbürettából álló egyszerű berendezés felhasználásával történt. A kísérleti paramétereket a 3.5–6. táblázat tartalmazza, a felhasznált iszapok összetételét a 3.5–7. táblázat mutatja.

3.5–6. táblázat

Az iszaprothasztási kísérletekben választott paraméterek

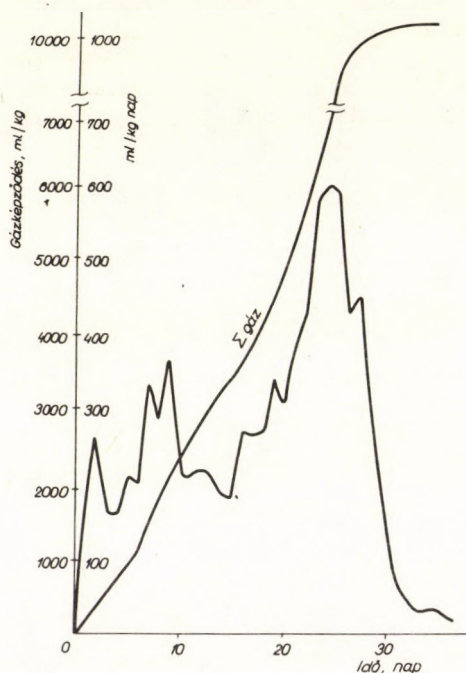
Kísérlet száma	Frissiszap, g	Oltóiszap, g	Összes iszap, g	Frissiszap, %	Frissiszap-oltóiszap arány
1	—	750	750	—	—
2	150	600	750	20	1:4
3	190	560	750	25	1:3
4	250	500	750	33	1:2
5	375	375	750	50	1:1
6	500	250	750	67	2:1
7	560	190	750	75	3:1
8	600	150	750	80	4:1

Az első kísérletsorozatban felhasznált iszapok összetétele

	Szilárdanyag- tartalom , %	Víz-tartalom , %	Izzítási maradék, %	Izzítási vesztés, %
Frissiszap	4,78	95,22	38,30	61,70
Oltóiszap	9,71	90,29	54,76	45,74

3.5.2.2. Frissiszap rothasztása beoltás nélkül

A frissiszap beoltás nélküli *anaerob* lebomlásával kapcsolatos gázképződés menetét a 3.5–19. ábra szemlélteti az idő függvényében. Látható, hogy a gázképződés csak lassan indul meg, mivel az anaerob mikroorganizmusok elszaporodásához hosszabb időre van szükség. A folyamat semleges vagy enyhén savas közegben indul, majd enyhén lúgos közegben folytatódik. Az első fázis gázleadási maximuma a 10. a másodiké a 25. napon jelentkezik. A gázképződés a második maximum elérése után fokozatosan csökken, a teljes lebomlás 50–60 napot vesz igénybe.

3.5–19. ábra Az 1 kg frissiszapból nyert gázmennyiség alakulása (beoltás nélkül).¹

3.5.2.3. Iszaprothasztás beoítással

A gázképződési ciklus lerövidítésére a frissiszapot az anaerob mikroorganizmusokat nagy koncentrációban tartalmazó kirothasztott iszappal oltják be. A 3.5–20. ábra az oltóiszapnak a gázképződés menetére gyakorolt hatását szemlélteti.

A 3.5–20. ábra szerint az anaerob bomlásra jellemző gázképződési maximum annál rövidebb idő alatt érhető el, illetőleg a metanizálódás intenzitása annál nagyobb, minél nagyobb az elegy oltóiszaptartalma. A rothasztótorony kapacitásának jobb kihasználása érdekében mégsem alkalmaznak nagy oltóiszaphányadot, hanem a gyakorlatban 2:1 – 3:1 frissiszap/oltóiszap arányt választanak, amihez fűtött rendszer esetén kb. 30–40 napos ciklusidő tartozik.

A gázhozam alakulását az iszapösszetétel és az idő függvényében a 3.5–21. ábra mutatja. Ebből kitűnik, hogy a gázhozam a frissiszap mennyiségével arányos. Nagy frissiszaparány ugyanakkor a gázleadás elhúzódtását eredményezi. Adott esetben a kellően ki nem gázosodott oltóiszap gázleadása is számottevő lehet.

A 3.5–7. táblázat szerinti iszapok különböző elegyeiből nyert rothasztási gáz mennyiségére és összetételére vonatkozó adatokat a 3.5–8. táblázat tünteti fel. Ezek alapján készült a 3.5–22. ábra.

A rothasztási gáz 76–83% metánt és 17–24% szén-dioxidot tartalmazó értékes fűtőgáz. A metántartalom az oltóiszaparány növekedésével emelkedő tendenciát mutat. A gázhozam a keverési arány és az iszapalegy szervesanyagtartalmának a függvénye. A gyakorlatban alkalmazott 2:1 – 3:1 keverési arány esetén a gázhozam és a gázösszetétel alig változik.

Gyakran előfordul – különösen nyáron –, hogy a frissiszap már berothadt állapotban érkezik a rothasztó toronyba. Ha a rothadási folyamat az aerob műveleti fázisokra is áttérjed, az üzemet le kell állítani és kitakarítani. Az üzemkiesés elérheti az egy hónapos időtartamot is.

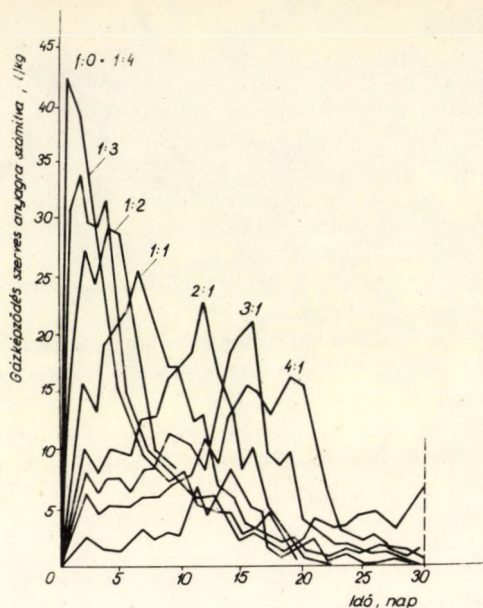
Laborkísérletek alapján maga a rothasztási folyamat anomális körülmények között is modellezhető. A gázképződés jellegzetessége ilyenkor, hogy a rothadást bevezető első maximum minden esetben elmarad, a második maximum viszont az oltóiszap mennyiségétől függetlenül már a második, harmadik napon jelentkezik. A gázképződés 20 nap múlva minimálisra csökken.

A kumulatív gázhozamok alakulását anomális körülmények között monoton növekvő görbék reprezentálják, amelyeknek a 3.5–21. ábrán bemutatott görbékkel ellentétben inflexiós pontjuk nincs. Ennek az az oka, hogy a vajsavas erjedés már a kísérlet megkezdése előtt végbement.

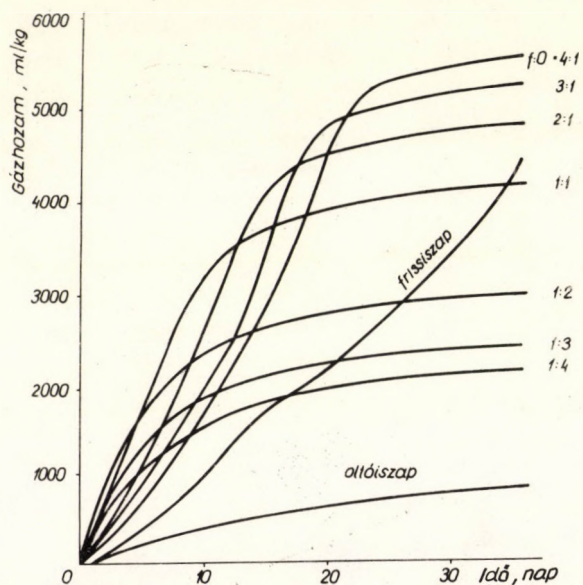
3.5–8. táblázat

A gázhozam és a gázösszetétel a keverési arány függvényében

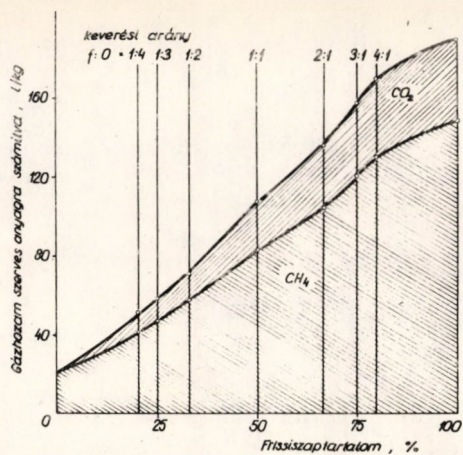
Kísérlet száma	Az elegy frissiszap-tartalma %	Gázhozam iszapalegyre		Gázösszetétel, tf %	
		ml/kg iszapalegy	l/kg szervesanyagá	CH ₄	CO ₂
1	0	940	21,2	82,8	17,2
2	20	2255	52,8	80,0	20,0
3	25	2465	58,6	80,4	19,6
4	33	3020	73,3	79,4	20,6
5	50	4215	108,3	76,2	23,8
6	67	4960	136,8	76,9	23,1
7	75	5395	155,0	77,5	22,5
8	80	5725	169,6	76,0	24,0
9	100	5605	190,1	76,9	23,1



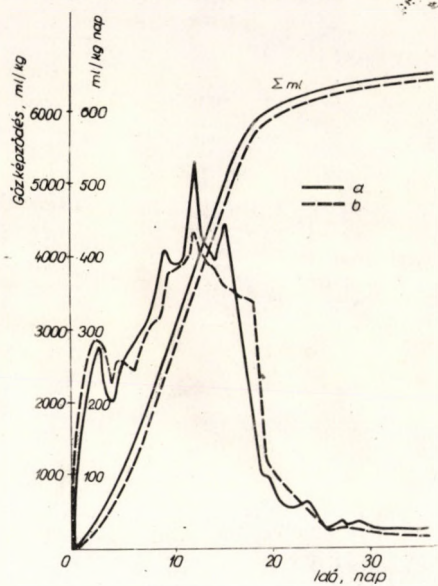
3.5–20. ábra Gázhozam alakulása az oltóiszaptartalom függvényében



3.5–21. ábra Az 1 kg iszaptól nyert gázmennyiségek alakulása különböző keverési arány mellett (rothasztási idő: 40 nap)



3.5-22. ábra. Az iszaptelep szervesanyagtartalmára számított gázhozam és gázösszetétel a keverési arány függvényében



3.5-23. ábra. A szennyvíziszapból nyert gáz mennyisége
a) Adalékolás nélkül (frissiszap: oltóanyag = 2:1)
b) 800 mg/l nyersolaj-adalékolással (frissiszap: oltóiszap = 2:1)

Iszapösszetétel

	Szilárdanyag- tartalom , %	Víztartalom , %	Izzítási maradék , %	izzítási veszteség , %
Frissiszap	5,33	94,67	47,90	52,10
Oltóiszap	4,53	95,47	60,29	39,71

3.5–10. táblázat

A gázhozam és a gázösszetétel alakulása az olajszennyezett iszapok rothasztásakor
(ciklusidő 40 nap, elegyösszetétel, illetve frissiszap:oltóiszap arány = 500g : 250g)

Kísérlet száma	Kőolajadagolás , mg/l	Gázhozam iszapelegyre ml/kg iszapelegy	ml/kg szervesanyag	Gázösszetétel, CH ₄	tf % CO ₂
1	0	6600	272	74,3	25,7
2	20	6360	262	75,3	24,7
3	60	6365	262	76,0	24,0
4	100	6735	277	75,8	24,2
5	200	6465	266	75,5	24,5
6	400	6615	272	75,6	24,4
7	800	6635	272	75,0	25,0
8	frissiszap	9395	338	75,6	24,4
9	oltóiszap	140	7,8	—	—

3.5.2.4. Olajszennyezett szennyvíziszapok rothasztása

Ebben a kísérletsorozatban, 2 : 1 = frissiszap : oltóiszap arány mellett 20,100,200,400 és 800 mg/l algyői eredetű kőolajat adva az iszapelegyhez, a rothasztási kísérletek az előzőekkel analóg módon, 30 °C-on történtek. Az iszap összetételét a 3.5–9., a gázképződés menetét a 3.5–10. táblázat mutatja. A rothasztás ideje 40 nap volt.

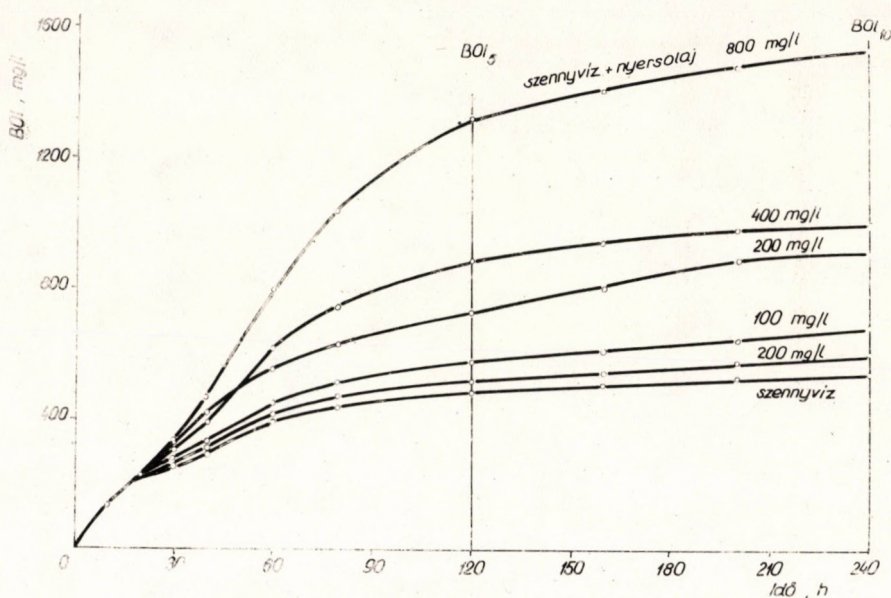
Az eredmények azt mutatják, hogy az olajszennyezés jelenléte sem a rothasztási gáz mennyiségére, sem összetételére nincs jelentős kihatással. Ezt a tényt, a gázképződés időbeli lefutása jól szemlélteti a 3.5–23. ábrán. Ezek mindegyikén jól látható, hogy a gázképződés intenzitására jellemző két maximum a 2. és a 11. napon jelentkezik. A görbék alakja, a gázhozamok mértéke az olajadalekolástól függetlenül azonosnak tekinthető. Az eltérések a kísérleteknél megengedett hibahatárok között vannak.

3.5.2.5. A kőolaj lebontása aerob körülmények között

Az olaj biológiai lebonthatóságának *aerob* körülmények közötti vizsgálatára, derített szennyvízhez 20–800 mg/l koncentrációban algyői kőolajat adva, a biokémiai oxigénigény időbeli alakulásának nyomonkövetése látszott alkalmasnak (3.5–24. ábra).

Az adatok szerint az aerob mikroorganizmusok megindítják az olaj lebontását szénsva és vízre. Öt nap elteltével az oxigénfogyasztás az olajadagolás mértékével arányos. A kísérletet tovább folytatva a görbék ellaposodnak, és a biokémiai oxigénfogyasztás egy becsülhető végértékhez közeledik.

Mindezek alapján a laboratóriumi kísérletekből megállapítható, hogy az olajszennyezés 20–800 mg/l koncentrációtartományban még nem befolyásolja az iszaprothasztás folyamatát. Aerob körülmények között megindul ugyan a bomlás, de ennek elmélyüléséhez a szennyvíztisztító telepen a rövid néhány órás tartózkodási idő miatt nincs lehetőség. Az olajszennyezés legnagyobb része az iszapra adszorbeálódik. Folyamatos olajszennyezés esetén különösen a recirkuláltatott iszap olajtartalma nő meg, és csökkenti vagy teljesen megszünteti annak aktivitását, ami üzemzavart eredményezhet. Az olajszennyezett iszap deponálása vagy mezőgazdasági hasznosítása ugyanakkor nehézségekbe ütközik.



3.5-24. ábra Derített szennyvíz biokémiai oxigénigénye az olajtartalom függvényében

- (1) Nagy, Z.: Műszaki Tervezés, 3, 29 (1975).
- (2) Pulanne, J.: Kemia-Kemi (Helsinki) 1, 343 (1974).
- (3) Benfield, L. D. et al.: Water and Sewage Works, 122, 52 (1975).
- (4) Bradley, R. M.: The Public Health Engineer, 1975, 13.
- (5) Sherrard, J. H. et al.: JWPCF, 45, 1889 (1973).
- (6) Novak, J. T.: Water, 71, 235 (1975).
- (7) Farrel, J. B.: „Overview of Sludge Handling and Disposal” in Municipal Sludge Management, Washington, D. C.: Information Transfer Inc., 1974.
- (8) Mony, G. S.: Journal of the Institution of Engineers, 56, (Okt) 26 (1975).
- (9) —: Erdöl und Kohle, 28, 109 (1975).
- (10) —: Erdöl und Kohle, 29, 104 (1976).
- (11) —: Erdöl und Kohle, 30, 100 (1977).
- (12) Pásztó, P.: BMTI 4951. Vízminőségvédelem, vízminőségszabályozás, Bp. 1977.
- (13) SHELL Refining Service, 1978.
- (14) Svensson, J.: Schiff und Hafen, 28, 640 (1976).
- (15) Deák, Á., Müller, V-né, Szabó, Z.: Dunai Kőolaj, 1977, (2) 3.
- (16) Pinkovszkij, J. I.: Himija i Tehnol. Topliv i Maszel, 1974, (6) 33.
- (17) Lucas, N. R.: Europe and Oil (München), 9, (3) 32 (1970).
- (18) Willey, R. A.: The Oil and Gas J. 66, 63 (1968).
- (19) Levcsenko, D. N.: Bergstein, N. V.: Obesszol. نفتي, Moszkva, 1973.
- (20) Dietrich, K. D.: Die Abwassertechnik A. Hütig Verlag, Heidelberg, 1973.
- (21) Mahov, A. F. et al.: Nefteper. i Neftehimija, 1976, (1) 1.
- (22) Seyfried, : Industrieabwässer, 1977 (Juni), 26.
- (23) Joakimsz, E. G. et al.: Himija i Tehnol. Topliv i Maszel, 1974, (9) 26.
- (24) —: Industrie Pétrole, 43, (Apr.) 45 (1975).
- (25) Japan's Oil Refining and Petrochemical Industry. 9. World Petroleum Congress V. 11–16, 1975.
- (26) Sebestyén, B.: Dunai Kőolaj, 1977, (2), 46.
- (27) Düwel, L.: Erdöl und Kohle, 30, 227 (1977)
- (28) Kondor, E. et al.: Dunai Kőolaj, 1976 (1), 58.
- (29) —: Hydrocarbon Processing, 56, (8) 13 (1977).
- (30) Zamfirache, R. et al.: Petrol si Gase, 25, 328 (1974).
- (31) Zimmer, E.: Chemiker-Zeitung, 95, 224 (1971).
- (32) Novak, J. T.: Proc. ASCE J. of the Env. Eng. Div., 101, 1 (1975).
- (33) Jennet, J. C. et al.: ASCE, Journal of the San. Eng. Div., 1969. Okt. 95. No SA5.
Proc. Paper 6833.
- (34) Pohland, G. et al.: Water, 71, 308 (1975).
- (35) Bugg, H. M. et al.: J. Am. Water Works Assn. 62, 792 (1970).
- (36) Bell, J. A.: M. S. Thesis, Univ. of Missouri-Columbia, 1973.
- (37) Shēpman, Cornell: Sewage Ind. Wastes, 28, 1443 (1956).
- (38) Genter, A. L.: Sewage Ind. Wastes, 28, 829 (1956).
- (39) Kiess, F.: Gas- und Wasserfach, 99, 1121 (1958).
- (40) Bosenick: Chem. Ing. Techn., 28, 762 (1965).
- (41) Degrémont: Prospekt.
- (42) Calkins, D. C.: M. S. Thessis, Univ. of Missouri-Columbia, 1973.

- (43) Eckenfelder, W. W.: Water Quality Engn. for Practicing Engineers. Barnes and Novle, New York, 1970.
- (44) Calkins, R. J. et al.: J. Am. Water Works Assn., 65, 423 (1973).
- (45) Clen, et al.: J. Am. Water Works Assn. 65, 414 (1973).
- (46) Ford, J.: Process Engineering, 1975, 106.
- (47) Horváth, I.: Szűrés a víz- és a szennyvíztechnológiában, BMTI 4851, 1972.
- (48) Stein, J.: Gas-und Wasserfach, 1965, 1369.
- (49) -: Water and Waste Treatment, 17, 15 (1974)
- (50) Degrémont: Prospekt No 1378D.
- (51) Meinck, F.: Industrieabwässer, G. Fischer Verlag, Stuttgart, 1968.
- (52) McLain, L.: The Engineer (London) 238, 6172 (1974).
- (53) Woolcock, R. J.: Filtration and Separation, 12, 174 (1975).
- (54) -: Food Processing Industry, 44 (521) 43 (1975).
- (55) J. Am. Water Works Assn. 61, 541 (1969).
- (56) Yapijakis, C.: Water and Sewage Works, 1976 (Aug), 38.
- (57) Baum, B. et al.: Solid Waste Disposal, Vol. I. Ann. Arbor Science Publishers Inc., 1974, Michigan.
- (58) Baum, B.: (lásd 57., Vol. 2.).
- (59) Rusicka, J.: Vodni Hosp., 1970. p. 23.
- (60) Szlovnaft, Inf., 1977.
- (61) Schultheisz, Z.: Faulfähigkeit ölverschmutzter Schlämme, Forschungsbericht, TH Darmstadt (NSZK), 1969.
- (62) Grove, G. W.: Hydrocarbon Processing, 54 (May 5) 82 (1975).
- (63) Kincannon, C. B.: EPA-R2-72-110., Dec., 1972,
- (64) Dotson, G. K. et al.: The Fifth International Water Poll. Res. Conf., Vol. 1., Section II. 36/1-36/15. Pergamon Press, 1971.
- (65) Swenney, F. J.: Oil and Gas J., 73, (27), 52 (1975).
- (66) Weyer, H.: Chem. Ing. Techn., 46, 489 (1974).
- (67) -: Pétrole Informations, 1972 (Juni 9) 21.
- (68) Ageev, B. L. et al.: Neftepererab. i. Neftehimija, 1972 (2) 6.
- (69) Davies, D. J. I.: Chem. and Process Engineering, 1971, 52, (56-57).
- (70) Ploos, J. J. A., et al.: Chem. Ing. Techn., 45, 1205 (1973).
- (71) -: Brennstoff, Wärme, Kraft, 18, 239 (1966).
- (72) Weyer, H.: Chem. Ing. Techn., 48, 529 (1976).
- (73) Krause, H.: Wasserwirtschaft, 65, 210 (1975).
- (74) Reh, L.: Chem. Ing. Techn., 39, 165 (1967).
- (75) Becker, K. P., et al.: Hydrocarbon Processing, 54, (Okt.) 88 (1975).
- (76) Joffre, R.: Nuisances et Environnement., 1974, 43.
- (77) Holthausen, S. H. J., Wolf, B.: Industrieabwässer, 1973, (Juni) 12.
- (78) Kiefer, W.: Chem. Ing. Techn., 43, A1137 (1971).
- (79) Dunn, K.: Chemical Engineering Deskbook Issue, 82, (Okt. 6.) 141 (1975).
- (80) Cardinal, P. J.: Water and Waste Treatment, 12, (2) 62 (1978).
- (81) Loran, B. I.: Water and Wastes Engng. 12, (10) 65 (1975).

3.6. Kőolajipari hulladékok ártalmatlanítása és hasznosítása égetéssel

A kőolaj kitermelése, feldolgozása és felhasználása során egyaránt képződnek a környezetre káros hatású hulladékok. A hulladékok egy része a technológia tökéletlenségének vagy az emberi hanyagságnak termelése, más része pedig technológiai melléktermék.

A hulladékok ártalmatlanítására, felhasználására sokféle eljárást dolgoztak ki. A kidolgozott módszerek közül az *égetést* a múlt század közepétől üzemszerűen alkalmazzák. Az égetés célja, hogy az éghető anyagokat egyszerű oxidokká, a salakot fertőtlenítőmentessé alakítsa. Nagymennyiségű, 10^4 t/év nagyságrendű hulladék esetében célszerű külön hulladékégető üzem létesítése.

A hulladékégetési és termikus bontási eljárásokat bekapcsolva a technológiai folyamatba, hulladékmentes technológiát lehet kialakítani. A hulladékmentes technológia nyilvánvaló előnyökkel jár és így az ilyen technológia kialakítása a jövő, sőt már a ma célkitűzése.

3.6.1. KŐOLAJIPARI HULLADÉKOK ÉGETÉSE, TERMIKUS BONTÁSA

A kőolajipari hulladékok mennyiségi és minőségi megoszlását az alkalmazott technológia modernsége, a feldolgozási mélység és az üzem kapacitása határozza meg. A hulladékok összetétele korlátozza az ártalmatlanításra, hasznosításra alkalmas eljárások körét. Hazánk kőolajipara a becslések szerint (1) 40 . . . 45 000 t/év mennyiségű égethető hulladékot termel. A nagy mennyiségű éghető hulladék szükségessé teszi – egyéb technológiák mellett – az égetéses ártalmatlanítás, hasznosítás alkalmazását.

Az üzemek szervesanyagban dús szennyvizeit, szilárd anyaggal stabilizált emulzióit, olajos szennyvíziszapjait célszerű külön hulladékégető berendezésben elégetni.

3.6.1.1. Hulladékégető rendszerek

A hulladékégető berendezésekkel szemben támasztott fontosabb követelmények (1):

- Legyen érzéketlen a hulladékösszetétel változására
- A tüztér hőmérsékletén a salak stabilizálódjék
- Tüzeléstechnikai határfoka maximális legyen
- Az égetőtérben az égés befejeződjék

A hulladékégetési technikában alkalmazott eljárások a felsorolt követelményeknek csak részben tesznek eleget. A követelmények kielégítését elsősorban a *forgódobkemencék és az örvényágyas égetőberendezések* közelítik meg (2 . . . 9).

a. Forgódobkemence

A forgódobkemencékbe az összes égési levegőt a forgódob homlokfalán a hulladékbetáplálással azonos helyen vezetik be. A belépés helyén az alacsony hőmérséklet miatt az áramlási sebes-

ség kicsi. A dob égési zónájában az emelkedő hőmérséklet, és a kiegészítő képződő gázok hatására az áramlási sebesség megnő, az áramlás turbulenssé válik. A turbulencia elősegíti az égési folyamatot. Az égési zónában felszabaduló hőmennyiség a dob tűzálló falazatát felhevíti. A felhevített falazat a forgás révén az adagolt hulladék alá fordul és annak száradását, bomlását, hatásos kiégését segíti (2. . . 7).

Forgódobos kemencében gáz, folyadék és szilárd halmazállapotú hulladékokat lehet elégetni (2. . . 3). *Előnyei* között lehet említeni:

- a forgó mozgást,
- felhevített falazat és a forró füstgázok közvetlen érintkezését az elégetendő hulladékkal,
- a forgó dobban a szilárd anyag állandó átkeveredését,
- a turbulens égés feltételeinek megvalósítását.

A forgódobos kemencék üzemeltetésekor *hátrányos*, hogy

- állandó figyelemmel kell kísérni a tüztér hőmérsékletét, mert magas hőmérséklet esetén a salak megolvad
- a sok illóanyagot tartalmazó hulladékok esetében az égés nem tökéletes, (4) a füstgázzal sok szén-monoxid távozik, ezért utóégetőre van szükség.

b. Hulladék égetése örvényágyas berendezésben.

Az örvényágyas eljárás alkalmas gáz-, folyékony és szilárd halmazállapotú hulladékok elégetésére és pirolízisére (1,8 . . . 9). A szilárd hulladékokat kezelés előtt őrölni, fajtázni kell. Az új eljárással elsősorban szilárd hulladékokat célszerű elégetni, ekkor számos *előnye* van más eljárásokhoz képest:

- Szerkezete egyszerű, nincs mozgó alkatrésze.
- A szilárd anyag teljes elkeverésével izoterm folyamatot lehet elérni.
- A fluidizált részecskék között megnő a hőátadási tényező.
- A szilárd részecskék és az örvényágyat biztosító levegő között a reakció intenzív, ezért kis léghéleslegre van szükség.

Az eljárás alkalmazásának *korlátai*, illetve *hátrányai*, hogy

- a műveleti hőmérsékletnek a mozgóágyként alkalmazott szilárd anyag lágyuláspontja alatt kell lennie,
- az örvényágyból elragadott szilárd halmazállapotú anyagok miatt hatásos porleválasztó berendezést kell alkalmazni,
- az örvényágy előállításához szükséges nagy nyomásesés miatt nagyobb fuvóteljesítményre van szükség, mint a nyugvágyas eljárásoknál,
- a kezelendő anyagot a teljes keresztmetszetre egyenletesen kell elosztani,
- a salak és az örvényágyat képező anyag szétválasztása csak homogén hulladékok esetén oldható meg,
- a sokféle komponenst, szilárd iszapot és folyadékot egyaránt tartalmazó ipari hulladékok univerzális égetésére az örvényágyas eljárás nem alkalmas (9).

A gazdasági és környezetvédelmi szempontok, megfontolások az ipari hulladékok centralizált kezelését indokolják. A nagy hulladékegető telepen fokozottan érvényesíthetők a környezetvédelmi előírások. A beruházási és üzemeltetési költségek fajlagos adatait Körbel (10) vizsgálta. A vizsgált esetek alapján megállapította, hogy 1 t hulladék égetési költsége legkevesebb (14, 28 DM/t) az áramot termelő hő hasznosításakor és legnagyobb (35,89 DM/t) hőhasznosítás nélkül.

3.6.1.2. Termikus bontás és hasznosítás kőolajipari hulladékokkal

A kőolajipari üzemekben különleges helyet foglalnak el a különböző *hulladékgázok és a savgyanta*.

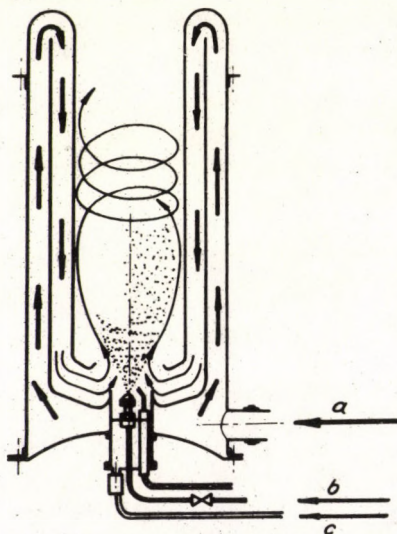
A gázhalmazállapotú hulladékok egy részét fáklyára viszik és különleges gázégőkben elégetik. A bitumen fuvatásakor képződő ún. fuvatási gáz kis mennyiségben – 1...3 tf% – tartalmaz éghető anyagot. Az éghető anyag nagyobb része – 90...95 tf%-a – szénhidrogén, kisebb része kénhidrogén és szénmonoxid.

A kis éghetőanyagtartalom és a kis – éghetőségi határ alatti – oxigénkoncentráció miatt a bitumenfuvatási gázok égetését csak különleges feltételek mellett lehet megoldani.

A különböző égető berendezésekben gáz-, folyadék- és szilárd halmazállapotú tüzelőanyaggal tüzelnek. A gázokat és folyadékokat égők segítségével lehet eltüzelni. Az égők helyes megválasztása az égető eredményes működése szempontjából jelentős. A továbbiakban először a gázégőkkel foglalkozunk azért is, mert az égés folyamatát Intézetünkben is vizsgáltuk olyan égőkkel, amelyekben az égés turbulens áramban valósul meg. (Az égés folyamatát turbulensnek nevezik akkor, ha az ún. turbulens szabad úthossz lényegesen nagyobb, mint a lamináris lángfelület vastagsága (11).

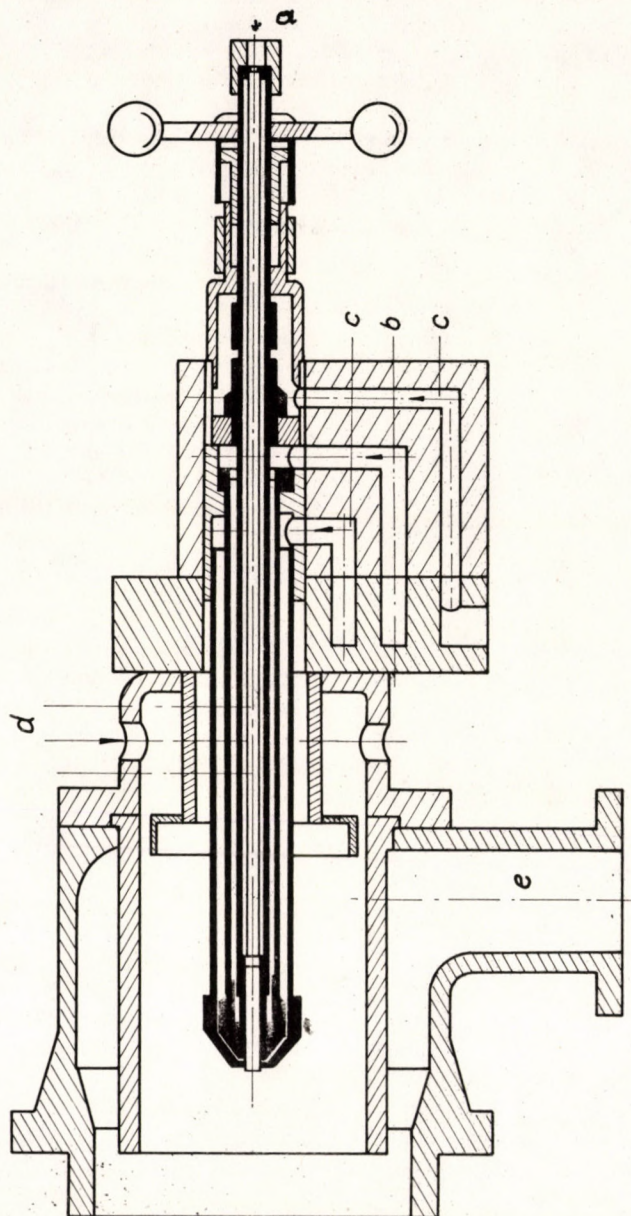
a. Gázok és folyadékok égetése

A gáz és folyékony halmazállapotú hulladékok átalakítására használt égőtípusok közül kettőt mutatunk be. A *Combustor-típusú* égetőberendezésben a primer tüzelőanyaggal előállított magas hőmérsékletű égéstermékhez a bontó térben keverik hozzá a szennyezést kis koncentrációban tartalmazó nagy mennyiségű levegőt. A keverés elősegítésére perdület elemeket építenek az égetőtérbe. A szennyezés tökéletes kiégése érdekében hosszú, 4...5 s tartózkodási időre, nagy reakcióterre van szükség (3.6–1. ábra).



3.6–1. ábra Combustor-égő
a Szennyezett gáz, b Fűtőgáz
c Levegő

A Ghelfi-típusú égő gáz és folyékony halmazállapotú anyagok elégetésére alkalmas. Az égőt gyűrű alakúra képezték ki. Az égéshez szükséges összes levegőt a primer tüzelőanyaggal viszik be. Az égő közepén vezetik be a porlasztott hulladékot, így módon egyetlen anyagáramot hoznak létre. Az égetőtérben – rossz keveredés miatt – hosszú láng, inhomogén reakciózóna alakul ki, ez a kis koncentrációban levő szennyezések átalakulási feltételeit rontja (3.6–2. ábra).



3.6-2. ábra Ghelfi-égetőfej
a Iszap, b Olaj, c Gőz, d Gáz, e Égési levegő

b. A savgyanta hasznosítása (12. . . 23)

A savgyanta a kőolajiparban a különböző kőolajtermékek kénsavas finomítása során keletkező környezetszennyező melléktermék.

A kénsavas finomítás az egyik legrégebben ismert és alkalmazott eljárás. A különböző termékek színének, szagának és tárolási stabilitásának javítására, valamint korróziós tulajdonságának csökkentésére vezették be.

A kénsav hatását — így a művelet során képződő savgyanta összetételét, tulajdonságait — nagymértékben befolyásolja a felhasznált sav koncentrációja, mennyisége, a reakció hőmérséklete és a kezelés időtartama. Kisebb, 40 °C alatti hőmérsékleten a kénsav szelektív oldószer jellege, míg nagyobb hőmérsékleten a kémiai hatása dominál. A koncentráció, valamint a savmennyiség növelésével a hatás fokozódik, de nő a finomítási veszteség — a savgyanta mennyisége. A kezelési idő csak bizonyos optimumig növelhető, mert a keletkező gyanta a termékbe visszaoldódhat.

A savgyanta felhasználása, hasznosítása a savgyantában levő sav-szénhidrogén aránytól függ.

A nagy savtartalmú (70. . . 95 s%) gyanták feldolgozása elsősorban a kénsav hasznosítására irányul (17. . . 18), míg a kis (30. . . 50 s%) savtartalmú gyanták feldolgozásakor a szénhidrogének hasznosítása a cél (12. . . 16, 19. . . 23).

A savgyantahasznosítási módszerek közül két égetéssel eljárást ismertetünk.

A *petróleum kénsavas kezeléséből* származó 20. . . 40 s% szervesanyagtartalmú savgyantát kemencében oxigénfeleslegben égetik el. A szénhidrogének szén-dioxiddá és vízzé, a kénsav a hőmérsékletnek megfelelő egyensúly szerint kén-dioxiddá, kén-trioxiddá, oxigénné és vízzé alakul át. Az égéstermékneként kapott gázt hűtik, így a vízgőz kondenzál. A kapott kondenzátumot a kén-dioxid-tartalmú gázzal sztrippelik és a gázt az égőhöz a kemencébe visszavezetik. A maradék folyadékot füstgázok segítségével bepárolják s az így nyert koncentrátumot visszavezetik a kemencébe. Ilyen módon a savgyanta összes kéntartalmát kén-dioxid formájában nyerik ki (17).

Sziszin és munkatársai (18) az *alkilezés*kor keletkező savgyanta termikus bontását ismertetik.

A savgyanta kénsavtartalma 83. . . 85 s%. A bontáshoz szükséges hőmennyiséget kén-hidrogén elégetésével biztosítják. A savgyantát levegő és vízgőz segítségével porlasztják be a reakciótérbe, amely tulajdonképpen két sorbakapcsolt kemence.

A folyamatra jellemző adatokat a 3.6—1. táblázat tartalmazza. Az ismertetett adatok alapján a hőmérséklet maximálisan 1200 °C, az adagolt kénhidrogén mennyisége 400 Nm³/h, a levegőfelesleg 1,1. . . 1,2 volt.

3.6.2. ELJÁRÁS KŐOLAJIPARI HULLADÉKOK TERMIKUS BONTÁSÁRA, HASZNOSÍTÁSÁRA ÉGETÉSSSEL

A Magyar Ásványolaj- és Földgázkísérleti Intézetben folyó kutató-fejlesztő munkák között évtizedes múltja és kiemelkedő szerepe van a speciális égetéssel technológiák kidolgozásának. A korábbi kutató-fejlesztő munkákra alapozva lehetett vállalkozni a *savgyanta* bontási technológiájának és a *bitumenfúvatási gázok* közvetlen égetési eljárásának kidolgozására.

A termikus bontáskor a paraffinüzemben képződő savgyantából nagy kén-dioxid-tartalmú gáz képződik. A nagy kén-dioxid-tartalmú gázból a kénkinyerő Claus-üzemben elemi ként lehet előállítani. A paraffin- és a Claus-üzemet összekapcsoló bontási eljárás hulladékmentes technológiához vezet.

A savgyantabontás paramétere

Közepes hőmértéklet, °C	Belépő mennyiségek		A porlasztó		Átlagos hőmérséklet, °C		A kemence ellenállása		
	Levegő, Kén-hidrogén, Savgyanta, Porl.levegő,		levegő nyo- a kemencében a hőcserélőben						
	Nm ³ /h	Nm ³ /h	kg/h	Nm ³ /h	kPa	I.	II.	Pa	
1165	2000	378	400	555	220	850	545	335	90
1135	2000	370	400	565	210	845	550	330	90
1150	2000	350	380	550	100	840	540	330	100
1165	2000	360	400	400	100	845	520	340	100
1145	2500	370	450	555	300	850	525	340	100
1150	2500	360	400	565	350	850	510	335	100

A bitumenfuvatási gázokat — egy e célra tervezett és méretezett égő segítségével — előtisztítás nélkül a bitumengyár olajmelegítő kemencéjében lehet elégetni. A gázok elégetése a hulladék eltüntetése mellett energiamegtakarítást is eredményez.

Az eljárás lényege abban áll, hogy a termikus átalakításhoz szükséges hőmennyiséget éghető gázok, gőzök vagy folyadékok égetésekor keletkező, magas hőmérsékletű hőhordozó gázok és hulladékok összekeverésével visszük be a folyamatba. A termikus átalakításban résztvevő valamennyi anyagáramot több részáramra osztjuk. Az anyagáramokat egymással részarámonként összekeverjük, a keletkező éghető elegyáramokat meggyújtjuk. A keletkezett magas hőmérsékletű gázáramokat a termikus átalakításra kerülő részáramokkal keverjük, és a reakció végbemeneteléhez szükséges ideig együtt áramoltatjuk. A részáramok számát a résztvevő anyagáramok térfogatából, az összekevert éghető elegyáramok égési sebessége alapján határozzuk meg. Az eljárás megvalósításához előnyös, ha a termikus bontásban résztvevő anyagáramokat vagy azok bármelyikét előmelegítjük (27).

3.6.2.1. A kísérleti üzemek technológiai tervezése

A kísérleti egység kapacitását az üzemi méretekben feldolgozandó anyagáramok ismeretében határoztuk meg. A kapacitást olyan mértékűre választottuk, hogy az üzemi mérethez való áttérés ne okozzon méretnövelési problémát.

A fogadó üzem különleges igényeinek és a kísérleti egység kapacitásának ismeretében terveztük meg a berendezéseket. A savgyanta termikus bontása és a bitumenfuvatási gázok égése összetett folyamat. A folyamat vizsgálatára alkalmas készüléket úgy kellett megtervezni, hogy az az égéstechnikai, hőtechnikai, termokémiai és reakciókinetikai feltételeknek megfeleljen.

Az égéstechnikai követelmények kielégítése az égő biztonságos üzemeltetésének feltétele. Az égő biztonságos üzemét és teljesítményhatárait két alapvető égési paraméter, az éghető elegy lángleszakadási és visszagyulladás sebessége határozza meg. A lángleszakadás és visszagyulladás sebessége az éghető elegy összetételén, hőmérsékletén és nyomásán kívül, az égő kiömlőnyílása átmérőjének is függvénye. A visszagyulladás sebessége és az égőszájnyílás átmérője közötti kapcsolat, Heiligenstadt (28) szerint, a következő közelítő tapasztalati formulával írható le:

$$V_v = 2 \sqrt{d} - 3,5 \quad (1)$$

Ahol: V_v — az éghető gázelegy visszagyulladás sebessége, m/s
 d — az égő átmérője, mm

A hőtechnikai követelmények kielégítésével a megfelelő hőgazdálkodási hatásfokot lehet biztosítani. A hőgazdálkodás hatásfokát a készülék meghatározott részében — pl. a reakciótér végén — elhelyezett hőcserélővel lehet növelni. A hőcserélőben visszanyert energia révén növelni lehet a bontási gázban a hasznos anyagok — esetünkben a kén-dioxid — koncentrációját a ballasztanyagok rovására, és csökkenteni lehet a bevitt energia mennyiségét.

A közvetlen hőtechnikai igények kielégítéséhez tartozik, hogy az adott hőmérsékleten a reakcióba lépő anyagoknak csak a reakció befejezéséhez szükséges és elégséges ideig kell a készülékben tartózkodniuk.

A termokémiai feltételek kielégítése a reakció hőszínezetének biztosítását, a termikus egyensúlyi viszonyokkal meghatározott maximális konverziót jelenti. A termokémiai paraméterek —

hőszínezet, hőmérséklet és konverzió — által meghatározott adatok teszik lehetővé a rendszer anyag- és energiaforgalmi jellemzőinek meghatározását (24. . . 26).

3.6.2.2. Savgyantabontó kísérleti üzem

Kísérleti tapasztalataink és irodalmi adatok (17, 18) alapján tervezett és megépített 20. . . 70 kg/h kapacitású savgyantabontó kísérleti üzem létesült a Dunai Kőolajipari Vállalatnál, Százhalombattán. A kísérleti berendezés két fő része: az égő és a kemence.

Az égővel a homogén reakciófeltételeket és a folyamathoz szükséges energiát állítjuk elő. A savgyanta bontására alkalmas égővel szemben támasztott különleges igény, hogy az agresszív közegnek ellenálljon és a folyadék porlasztását elvégezze, emellett a lángleszakadási és visszagyulladásos égési paraméterek megfelelőek legyenek, és az égő tág terhelési határok között megbízhatóan működjék. Az égő ismertetésére a későbbiek során visszatérünk.

A savgyantabontó kemence (3.6–3. ábra) két függőleges hengerből áll. A két henger közötti összeköttetést vízszintes, hengeralakú alagút biztosítja. A kemence tűzálló és hőszigetelő falazattal van ellátva. Az első henger felső részén a főégő, oldalt — az alagút nyílásával szemben — a kisegítő égő található. A reakciózóna végén a kemence második hengerének utolsó harmadába helyeztük el a levegő előmelegítőt. A kemence felső kúpos részére szerelt égőbe adagoltuk a 4. . . 500 °C-ra előmelegített levegőt, a környezeti hőmérsékletű fűtőgázt és a 70. . . 80 °C-os savgyantát. A savgyanta az előmelegített levegő hatására az égőben felmelegedett, a reakciózóna kezdetére gőz-, illetve gázállapotba került. A főégőből a savgyanta az 1100. . . 1300 °C hőmérsékletű reakcióterbe kerül, ahol éghetőanyagtartalma kiég, savtartalma kén-dioxidra, vízre és oxigénre bomlik. A keletkezett gázok a kemence második hengerének tetején elhelyezett kéményen át távoznak.

A szabályozott nyomású levegőt és fűtőgázt mennyiségmérés és mennyiségsszabályozás után adagoltuk a fő és kisegítő égőbe.

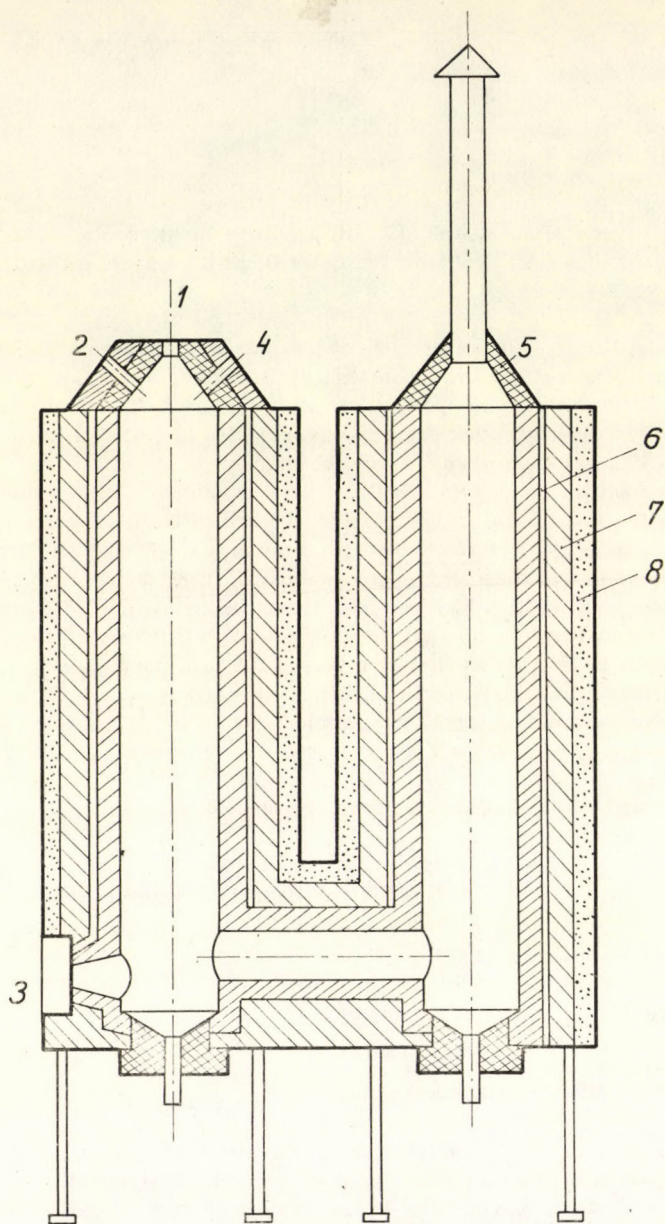
A savgyantát kb. 1. . . 1,5 m³ térfogatú tartályban tároltuk, és keringető centrifugál szivattyúval biztosítottuk homogenitását. A tárolóból a savgyanta a közlekedő edények elvén jutott az e célra készített 2 db. 0,05 m³-es adagolótartályba. A tartályokból a savgyantát 40 kPa (0,4 at) túlnyomás segítségével adagoltuk a kemencébe.

A folyamat ellenőrzésére a kemencében UV-típusú lángőrt és hőmérőket helyeztünk el.

3.6.2.3. A savgyanta termikus bontása kísérleti üzemen

A kísérletek ellenőrzésére, a bontási gázok főbb komponenseinek meghatározására abszorpciós módszert alkalmaztunk. A meghatározáshoz Orsat-gázelemző készüléket használtunk. Az oxigént lúgos pirogallol-oldatban, szén-dioxidot kálium-hidroxid; a kén-dioxidot jóddoldatban nyeltük el. Az adott módszerrel a bontási folyamatra jellemző komponensek koncentrációját 1. . . 2 tf%-os hibával lehetett meghatározni. A fűtőgáz összetételét gázkromatográfiásan mértük.

A kísérletek első időszakában a feladat a bevezetett anyagáramok (savgyanta, fűtőgáz, levegő) alsó és felső mennyiségi értéktartárainak meghatározása és a kemence hőmérsékleteloszlásának mérése volt.



3.6-3. ábra Savgyantabontó kísérleti kemence
 1 Főégő, 2 Gyűjtő égő, 3 Kisejtő égő, 4 Lángör, 5 Tűzálló beton, 6 Légrés,
 7 Hőálló tégl, 8 Bazaltgyapot

A kísérletek ideje alatt a savgyanta (G_s) mennyiségét 30... 70 kg/h, a fűtőgáz (Q_f) mennyiségét 2,5... 4,4 Nm³/h, a levegő (Q_l) mennyiségét 50... 85 Nm³/h értékek között változtattuk. Az elbontott savgyanta mennyisége 2,0 t volt. Az előkísérleti adatok és tapasztalatok azt mutatják, hogy

- a fő- és kiegészítő égőt a tervezett 1... 2 Nm³/h fűtőgázterhelési érték felett 1,5... 2-szeres mértékben lehetett túlterhelni a láng leszakadása nélkül,
- a kemence kilépő pontján a reakciózóna végén 1000... 1100 °C hőmérsékletet mértünk,
- a kemencében kokszképződés nem volt,
- az égő ellenáll az agresszív közegnek,
- a kemence szemmel látható változás nélkül bírta a napi felfűtással és lehűtással járó igénybevételt.

Az előkísérletek alapján megállapítottuk, hogy a kísérleti berendezés a tervezett célnak megfelelő.

Az előkísérletek tapasztalatait felhasználva készítettük el a *folyamatos bontási kísérleteket*. A kísérletek során 7... 8 t savgyantát bontottunk meg.

A kísérletek célja a savgyantabontás paramétereinek (hőmérséklet, tartózkodási idő), termékösszetételének, a kemence teljesítményének – anyag- és energiaforgalmának – meghatározása volt.

A savgyantát 70... 80 °C hőmérsékleten, az 1,5 m³ térfogatú, fűtéssel ellátott tárolótartályba tároltuk. A kísérletek idején a folyamat ellenőrzésére, követésére, óránként mértük a fűtőgáz és a bontási gáz összetételét, valamint a kemence hőmérsékleteloszlását. A savgyanta összetételét naponta határoztuk meg. (A savgyantatartályban egy napi mennyiséget tudtunk tárolni.)

A savgyanta összetételére jellemző mért adatokat a 3.6–2. táblázatban foglaltuk össze. A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a savgyantában az éghető anyag tartalom 5... 10 s% között, a szabad kénsav mennyisége 90... 95 s% között változott. Az elemzési adatok alapján számított termékösszetétel a 3.6–3. táblázatban található 1 kg savgyantára vonatkoztatva.

A savgyanta jellemző adatai

3.6–2. táblázat

Sorszám	Összetétel, g/100 g		s% Szénhydr.	Sűrűség, kg/m ³	Számított levegőigény Nm ³ /kg
	H ₂ SO ₄	SO ₃			
1.	73,6	18,4	8,0	1773	0,2570
2.	76,0	19,0	5,0	1780	–0,0274
3.	72,0	18,0	10,0	1770	0,5140

1 kg savgyantából képződő égéstermékek mennyisége

3.6–3. táblázat

Sorszám	Az égéstermék számított összetétele			
	O ₂	CO ₂	Nm ³ /kg savgyanta H ₂ O	SO ₂
1.	–	0,1380	0,2373	0,2198
2.	0,0060	0,0862	0,2171	0,2272
3.	–	0,1724	0,2510	0,2150

A fűtőgáz jellemző adatai

Sorszám	Összetétel, tf%					Sűrűség, kg/Nm ³	Égéshő, MJ/Nm ³
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀		
1.	6,50	4,75	17,39	33,21	38,14	1,9358	90,2
2.	—	—	5,24	31,59	63,17	2,3554	108,3
3.	—	0,10	4,10	30,32	65,49	2,3751	109,2
4.	0,10	0,71	6,80	30,64	61,74	2,3254	107,0

A fűtőgáz összetételét, sűrűségét és égéshőjét a 3.6—4. táblázat tartalmazza. A 3.6—5. táblázatban a fűtőgáz elégetésekor képződő CO₂ és H₂O mennyiségét és a levegőigényt adtuk meg 1 Nm³ fűtőgázra vonatkoztatva.

A kísérleteket 970... 1080 °C kilépő hőmérséklet határok között és G_s = 20... 70 kg/h savgyantaadagolás mellett végeztük.

A belépő mennyiségi adatok (G_s, Q_{r1}, Q_{r2}, Q₁₁, Q₁₂) és az összetétel adatok ismeretében anyag- és hőmérlegszámításokat végeztünk. A hő- és anyagmérleg adatokat a 3.6—6. táblázatban foglaltuk össze.

A kísérletek ideje alatt a berendezésben 300... 320 órán át végeztünk bontást és elbontottunk kb. 10 t savgyantát. Az üzemeltetés során szerzett tapasztalatok és mérési eredmények alapján az alábbiakat állapítottuk meg:

- a berendezés a tervezettől — 45 kg/h — eltérő, 20... 70 kg/h terheléskor is megfelelően működött,
- a 300... 320 órás bontási idő alatt kokszképződést nem tapasztaltunk, bár a savgyantával ez idő alatt kb. 6... 700 kg, kokszképződésre hajlamos anyagot vittünk be,
- a tervezett égőben a porlasztási folyamat megfelelően lejátszódott,
- a földgáztüzelésre tervezett égők a földgáztól nagymértékben eltérő összetételű finomítói gázzal is megbízhatóan működtek,
- a kísérleti berendezésben az üzemeltetés során a reakciózóna kezdete és vége közötti hőmérsékletkülönbség max. 40 °C volt,
- a savgyanta mennyisége 20... 70 kg/h, a fűtőgázé 1,4... 2,2 Nm³/h, a levegőé 54... 80 Nm³/h volt,
- a termékgáz a 9... 12 th% SO₂ mellett 10... 13 tf% CO₂-t és 1... 3 tf% O₂-t tartalmazott,
- az anyagmérleg alapján számított hőmérleg szerint a rendszer hővesztesége 75,4... 105, MJ/h ill. a berendezés felületére számítva 3,9—5,5 MJ/m²h értékek között változott,
- a kilépő termékgáz mennyisége 75... 110 Nm³/h értékek között változott,
- a savgyanta bontásakor a termékgázban 9... 12 tf% SO₂ volt, ami megfelel a Claus-üzemben szükséges koncentrációnak.

1 Nm³ fűtőgázból képződő termékek mennyisége

A kísérlet sorszama	Az égéstermék számított összetétele, Nm ³ /Nm ³ fűtőgáz		Levegőigény, Nm ³ /Nm ³
	H ₂ O	CO ₂	
1.	3.9171	2.9172	23,20
2.	4.5793	3.5793	27,97
3.	4.6123	3.6122	28,17
4.	4.5318	3.5319	27,60

3.6–6. táblázat

A savgyantaégetés hő- és anyagmérlege különböző terheléseknél

Anyagáramok					
Savgyanta ^x , kg/h	22,5	37,50	45,0	56,0	67,5
levegő, Nm ³ /h	54,0	70,00	67,0	67,0	67,0
fűtőgáz, Nm ³ /h	1,4	2,13	1,9	1,9	1,9
Hőmérséklet, °C					
A belépő levegő	520	520	500	500	460
A reakciózóna kezdete:	1080	1070	1040	1040	1020
A reakciózóna vége:	1080	1030	1000	1000	990
A képződött termékek mennyisége: Nm ³ /h					
N ₂	42,7	55,3	52,9	52,9	52,9
CO ₂	6,9	11,1	11,6	13,3	14,7
H ₂ O	11,3	18,2	18,0	20,6	23,3
SO ₂	5,1	8,5	9,9	12,4	14,9
O ₂	3,3	2,0	2,7	2,1	1,5
A mérhető komponensek mennyisége, tf%:					
A számított:					
CO ₂	10,0	11,7	12,2	13,1	13,7
SO ₂	7,4	8,9	10,4	12,2	13,8
O ₂	3,8	2,1	2,8	1,9	1,4
Mért:					
CO ₂	9,8	12,2	15,2	10,0	9,2
SO ₂	6,4	8,4	12,1	12,0	10,8
O ₂	1,8	1,4	1,2	2,0	2,1
Hőmérleg, MJ/h					
Bevitt	250	341	356	343	416
Kilépő	172,5	234	268	268	331
Veszteség	77,5	107	88,0	75,0	79,2

x Különböző minőségben (l. 3.6–2. táblázat)

3.6.2.4. Gázállapotú hulladékok átalakítására alkalmas kísérleti égő

A bitumenfuvatási gázt, a meglévő üzemi adottságokat kihasználva, a bitumengyártó üzem olajmelegítő kemencéjében célszerű elégetni. Az olajmelegítő kemencében finomítói gázzal tüzelnek. Az égőnek ezért alkalmasnak kell lennie a fuvatási és finomítói gáz együttes eltüzelésére is.

A bitumengyártó üzemből $800 \dots 2400 \text{ Nm}^3/\text{h}$ fuvatási gáz képződik. A fuvatási gáz a mért és irodalmi adatok szerint $25 \dots 30 \text{ g/Nm}^3$ éghető anyagot, elsősorban szénhidrogéneket tartalmaz. A szénhidrogének mellett – a feldolgozott nyersanyagtól függően – több-kevesebb, $1 \dots 4 \text{ tf\%}$ kén-hidrogén is van. A bitumengyártó üzem kemencéjének hőterhelése 7800 MJ/h . A kemencét 3 db egyenként 2600 MJ/h teljesítményű gázégővel fűtik.

A kísérleti égővel szemben támasztott követelmények:

- Alkalmasnak kell lennie a fuvatási gázokban lévő szennyezések tökéletes elégetésére,
- Kapacitása a bitumengyártó üzem kemencéjében lévő égő teljesítményével azonos – 2600 MJ/h – legyen,
- Az égőben – az égő kalória teljesítményének változása nélkül – fuvatási és finomítói, illetve csak finomítói gáz egyaránt eltüzelhető legyen.

Az égetési kísérletekhez, az adottságok miatt, 2600 MJ/h hőteljesítménynél kisebb, 629 MJ/h hőteljesítményű égőt kellett tervezni. A 629 MJ/h hőteljesítményű égő elemeinek geometriai méretei, anyagáramai és áramlási viszonyai azonosak az üzemi égőével.

A 3.6.2.1. fejezetben hangsúlyozott égéstechnikai paraméterek meghatározásakor savgyantabontási tapasztalatainkat is figyelembe vettük. A savgyantabontásnál alkalmazott égőt az adott feladatra $600 \dots 1000$ órán át üzemeltettük, $1 \dots 4$ -szeres terhelési határok között. Visszagyaladási és leszakadási jelenséget nem tapasztaltunk. A tervezéshez kiindulási adatként az így meghatározott sebességviszonyokat $v_{\min} = 9 \text{ m/s}$, $v_{\max} = 32 \text{ m/s}$ választottuk. (Ezek az adatok jó egyezésben vannak az irodalmi adatokkal.) A választott adatok felhasználásával határoztuk meg az égő fő geometriai méreteit.

A kísérleti égőfej felépítését a 3.6–4. ábrán mutatjuk be.

3.6.2.5. Égetési kísérletek

A kísérleteket a már korábban felépített és már ismertetett savgyantabontó berendezésben végeztük. A rendszer folyamatábráját a 3.6–5. ábrán mutatjuk be.

Az égetési kísérletek biztonságának növelése érdekében

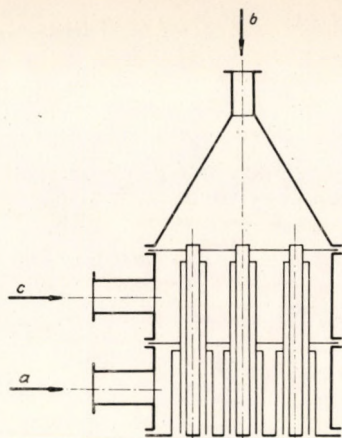
- az égőfejre UV-lángórt,
- a fűtőgáz- és fuvatási gáz vezetékeibe a lángőr által vezérelt mágneses szelepeket szereltünk,

A kísérletek idején a fűtőgáz- és a fuvatási gáz összetételét naponta, a füstgázét óránként határoztuk meg.

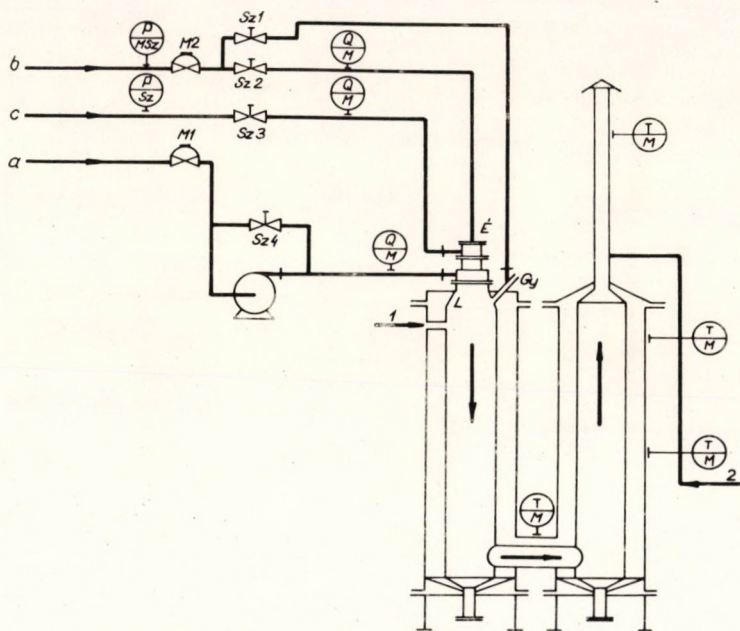
A fűtőgáz- és a fuvatási gáz szénhidrogéntartalmát gázkromatográfiás módszerrel vizsgáltuk. A fuvatásigáz és a füstgáz CO_2 - CO - és O_2 -tartalmát Orsat-készülékkel mértük, a szénhidrogéntartalmát Dräger-csővel vizsgáltuk. A füstgázminták szagát is ellenőriztük.

A méréseket az üzemi viszonyoknak megfelelő anyagáramarányok mellett végeztük. Az égő működését, az üzemi viszonyokat jellemző $0,0$, 60 és $180 \text{ Nm}^3/\text{h}$ mennyiségű fuvatási gáz adagolása mellett vizsgáltuk. Az égőbe mindig annyi fűtőgázt adagoltunk, hogy hőteljesítménye lehetőleg állandó, minimálisan 629 MJ/h , maximálisan 838 MJ/h érték legyen.

Az előkísérletek alkalmával az égő terhelhetőségét vizsgáltuk, a kísérletnek ebben a szakaszában fuvatási gázt nem adagoltunk. A légfeleslegtényezőt $1,29$ állandó értéken tartottuk.



3.6-4. ábra Kísérleti égőfej felépítése
a Fúvatósi gáz, b Fűtőgáz, c Levégő



3.6-5. ábra Gázhalmazállapota nulladékok termikus átalakításának folyamatábrája
 M_1, M_2 – mágnesszelep, Sz_1, Sz_2 – szabályozó szelep, 1,2 – mintavételi hely, É – égőfej, Gy – gyújtó égő, L – UV érzékelő lángőr
a Fúvatósi gáz, $60 \dots 180 \text{ Nm}^3/\text{h}$
b Fűtőgáz (finomított) $3,5 \dots 6 \text{ Nm}^3/\text{h}$
c Levégő, $130 \dots 190 \text{ Nm}^3/\text{h}$

Az előkísérletek célja az égő biztonságos üzemeltetési feltételeinek meghatározása volt.
A kísérletek ideje alatt finomítói gáz és levegő adagolásakor

$$Q_{fg} = 2 \dots 8 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$Q_l = 70 \dots 280 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

tartományban lángkialvást, leszakadást, visszagyulladás nem tapasztaltunk.

Az előkísérletek tapasztalatai és mérési adatai alapján terveztük meg a *fuvatási gázzal végzett méréseket*. A kísérlet célja:

- az égő terhelési paramétereinek: a fűtőgáz és a fuvatási gáz, valamint a levegő mennyiségi áramának,
- a láng leszakadási, kialvási és visszagyulladás sebességének,
- a kiegészi zóna hosszának meghatározása volt.

A kísérletek első részében

a fűtőgázt	$Q_{fg} = 6,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$
a fuvatási gázt	$Q_f = 60,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$
a levegőt	$Q_l = 190 \text{ Nm}^3/\text{h}$

mennyiségben adagoltuk és vizsgáltuk az égő működését.

A fűtőgáz átlagos összetételét és jellemző adatait a 3.6–7. táblázatban, a fuvatási gázét a 3.6–8. táblázatban foglaltuk össze.

3.6–7. táblázat

A fűtőgáz átlagos összetétele

Komponens	tf%
CH ₄	0,82
C ₂ H ₆	9,39
C ₃ H ₈	30,27
C ₄ H ₁₀	53,09
iC ₅ H ₁₂	6,43
Sűrűség	2,33 kg/Nm ³
Fűtőérték	107 MJ/h/Nm ³

Komponens	tf%
$N_2 + H_2O$	91,0
CO_2	2,5
O_2	6,5
Szénhidrogének	35 g/Nm ³
Fűtőérték	1,5 MJ/Nm ³

A füstgázból két helyen az égőtől 0,45 m távolságban és a kéményben kiépített mintázóhelyekről vettünk mintát. Meghatároztuk a füstgáz CO_2 , CO - és O_2 -tartalmát, és vizsgáltuk a szagát. A szénhidrogéntartalmát gázkromatográfiásan mértük.

A gázkromatográfiás módszerrel 1...3 mg/m³, a Dräger-csöves vizsgálattal 1 mg/m³ mennyiségű szénhidrogént mutattunk ki. A mért adatokat a 3.6–9. táblázatban foglaltuk össze. Az égőtől 0,45 m-re vett mintákat (1), a kéményből vett mintákat (2) sorszámmal jelöltük.

A kísérletek ideje alatt (kb. 100 óra) az égő megfelelően üzemelt, leszakadási, kialvási és visszagyulladás jelenséget nem észleltünk.

3.6.–9. táblázat

A füstgáz átlagos összetétele

Minta jele	Komponens, tf%			Szénhidrogének mg/Nm ³
	CO_2	CO	O_2	
1.	10,4	0,0	0,6	1...3
2.	10,8	0,0	0,6	
1.	10,0	0,0	0,8	
2.	10,4	0,0	0,6	

A füstgáz összetételadatai és a szagvizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy

- a kiegészítés az égőtől mérve 0,45 m távolságra már befejeződött,
- a szénhidrogéntartalom 1...3 mg/m³ értékre csökkent,
- a füstgáz szagtalan volt,
- a vizsgált terhelési tartományban az égő kifogástalanul üzemelt.

A kísérletek második részében az égőre adott anyagáramok mennyiségi arányait megváltoztattuk. Az egyes anyagáramok mennyiségét:

a fűtőgázt $Q_{fg} = 4,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$
a fuvatási gázt $Q_f = 180 \text{ Nm}^3/\text{h}$
és a levegőt $Q_l = 133 \text{ Nm}^3/\text{h}$

értékre állítottuk be. A kísérletek időtartama 60...65 óra volt.

A fűtőgáz és a fúvatási gáz átlagos összetételét és jellemző adatait a 3.6–10. és 3.6–11. táblázatban adjuk meg.

3.6–10. táblázat

A fűtőgáz átlagos összetétele

Komponens	tf%
CH ₄	0,88
C ₂ H ₆	8,01
C ₃ H ₈	28,56
C ₄ H ₁₀	57,68
iC ₅ H ₁₂	4,87
Sűrűség	2,2152 kg/m ³
Fűtőérték	102 MJ/Nm ³

3.6–11. táblázat

A fúvatási gáz átlagos összetétele

Komponens	tf%
N ₂ + H ₂ O	93,3
CO ₂	2,2
CO	0,0
O ₂	4,5
Szénhidrogének	45 g/Nm ³
Fűtőérték	1,9 MJ/Nm ³

A füstgáz összetételére jellemző adatokat a 3.6–12. táblázatban foglaltuk össze. Az égőtől 0,45 m távolságra vett mintákat (1), a kéményből vett mintákat (2) sorszámmal jelöltük.

3.6–12. táblázat

A füstgáz átlagos összetétele

A minta jele	Komponens, tf%		O ₂	Szénhidrogének mg/Nm ³
	CO ₂	CO		
1.	8,5	0,0	1,5	2...3
2.	10,5	0,0	0,2	
1.	8,2	0,0	2,3	
2.	9,5	0,0	1,3	

A kísérleti *tapasztalatok* és a mért *adatok* azt mutatták, hogy

- az égő a vizsgált tartományban megfelelően működik,
- az égőtérben kialakult láng hossza maximálisan 0,5 m,
- az éghető anyag kiégése az égőtől mért 0,45 m távolságra befejeződött.

A láng tengelyére merőleges síkban vett minták elemzési adataiból megállapítottuk, hogy az égőtérben homogén áramlási, égési és koncentrációviszonyok alakultak ki.

A fuvatási gázok égetése kapcsán külön vizsgáltuk a *lángleszakadás* és a *visszagyulladás* feltételeit.

Visszagyulladást, illetve lángleszakadást általában a lángterjedési és a gázáramlási sebesség egyenlőtlensége okozza.

A visszagyulladás nélküli égés biztosításának egyik legalkalmasabb módszere az égő kilépő részének hűtése.

A lángleszakadás megakadályozásának több módszere ismert a gyakorlatban, ezek:

- a gáz és a levegő előzetes összekeverése,
- a szükséges égési hőmérséklet biztosítása, az égésben résztvevő közegek felmelegítése révén,
- a keverék áramlásának turbulenssé tétele,
- az égési front felületének növelése az egyes fáklyának több kisebb fáklyára való bontása révén,
- a keverék stabil gyulladásának biztosítása.

Az égő tervezésekor a felsorolt módszerek közül az utolsó kivételével valamennyit alkalmaztuk.

Az elvégzett visszagyulladás kísérletekben visszagyulladást nem tapasztaltunk, ez főleg abban a térben elosztott előkeverés és az égő hűtésének eredménye.

A lángleszakítási kísérleteinket a következő anyagáramarányok mellett végeztük:

fűtőgáz:	$Q_{fg} = 5,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$
fuvatási gáz:	$Q_f = 200 \text{ Nm}^3/\text{h}$
levegő:	$Q_l = 150 \text{ Nm}^3/\text{h}$

A lángleszakítási kísérletben a fűtőgáz vagy a levegő mennyiségét változtattuk. A láng akkor szakadt le, ha a megadott értékekhez képest:

- a fűtőgáz mennyiségét növeltük vagy csökkentettük $0,2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ mennyiséggel (a fuvatási gáz és a levegő mennyisége nem változott),
- a levegő mennyiségét növeltük vagy csökkentettük $5 \dots 6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ mennyiséggel (a fuvatási- és fűtőgáz mennyisége nem változott),
- a fuvatási gáz mennyiségét növeltük $5 \dots 10 \text{ Nm}^3/\text{h}$ mennyiséggel.

A kísérleti égő a vizsgált tartományban a tervezettnek megfelelően működött, ezért alkalmasnak tartjuk a bitumenfuvatási gázok ártalmatlanítására.

HIVATKOZOTT IRODALOM

- (1) Fehér L., Kelemen L., Kolonics Z., Sipos Z., Takáts A.: Ipari hulladékok és megsemmisítésük. Tanulmány, Bpest, 197.
- (2) —: *Energie*, 21, 239 (1969).
- (3) —: *Brennstoff — Wärme — Kraft*, 22, 461 (1970).
- (4) —: *Energie*, 25, 148 (1973).
- (5) —: *Aufbereitungstechnik*, (5) 270 (1971).
- (6) Kolonics Z.: Vegyipari Szennyvizek és Levegőszennyezés, 11, 183 (1978).
- (7) Weismantel, G. E.: *Chemical Engineering. Symposium Series*, 68, 122 (1972).
- (8) *Solid Wastes. Environmental Science and Technology*, Reprint book, 1967. . . . 1970.
- (9) Witt, P. A.: *Chemical Engineering*, 78, (October 4.) 62 (1971).
- (10) — : *Energie*, 22, 350 (1970).
- (11) Lavrov, N. V., Surugin, A. P.: *Az égés- és gázosításelmélet alapjai. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1965.*
- (12) Winnacker, K., Küchler, L.: *Kémiai technológia I. Szerveskémiai technológia. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1962.*
- (13) Hravets, V. P., Pitnjak, O. V.: *Him. Prom . Nauk. Tehn.*, 3, 23 (1962).
- (14) Brant, V. L.: USA szabadalom, 2,965.558 (1960).
- (15) Karsay, B.: USA szabadalom, 3,048.473 (1962).
- (16) Antonisin, V. I.: *Him. Tehnol. Topliv i Maszel*, (7) 24 (1975).
- (17) Hurlburt, H. Z.: USA szabadalom, 2,789,035 (1957)
- (18) Sziszin, M. F. et al.: *Nefteper. Neftehim.* (1) 23 (1970).
- (19) Yoshiyuki Shinriki: Japán szabadalom, 1319 (1956)
- (20) Antonisin, V. I. et al.: *Neft. Gaz. Prom.* (5) 45 (1970).
- (21) Kudaseva, F. H. et al.: *Izv. VUZ Neft. i Gaz.* (10) 53 (1975).
- (22) Kitsukawa, K. et al.: Japán szabadalom, 73. 14,702 (1973).
- (23) Litchfield, W. H.: USA szabadalom, 3,146.067
- (24) Nettleton, M. A., Stirling, R.: *Twelfth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburg, Pennsylvania. 1969.*
- (25) Stule, R. D.: *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds. John Wiley Sons, New York—London—Paris—Toronto—Sydney, 1969.*
- (26) Vukalovics, M. P. et al.: *Termodinamiceszkije szvojsztva gazov. Goszadarsztvennoje Naucsno-tehniceszkije Izdatelsztvo, Moszkva, 1953.*
- (27) Nagy Z. et al.: MA—3035 asz. találm. bej. (1978).
- (28) Heiligenstadt, W.: *Gas*, 73 (1942).

4. A SZÉNHIDROGÉN–FELHASZNÁLÁS KÖRNYEZETVÉDELME

4.1. A motorbenzinek minőségének javítása a szokásostól eltérő komponensekkel a gépjárművek emissziója által okozott környezetszennyezés csökkentése céljából

A fejlett motorizációval rendelkező országokban egy-két évtizeddel ezelőtt vált sürgős megoldást igénylő problémává a gépjárművek okozta levegőszennyeződés. A helyzet elsősorban az Egyesült Államokban kezdett kritikus lenni, Los Angelesben 1971 januárjában egy felmérés adatai szerint (1) a *benzinüzemű gépjárművek* az összes légszennyező anyag mennyiségének 87,5%-át adták, és ezen anyagok 88%-át képezte a szén-monoxid, ami szinte teljes egészében a közlekedési eszközöktől származott. A fenti példa szélsőséges esetet tükröz és nem általánosítható Los Angeles kedvezőtlen meteorológiai viszonyai miatt sem, valamint amiatt sem, hogy ebben a körzetben 1948-tól kezdődően szabályozták a helyhez kötött szennyező forrásokat. míg a gépjárművek környezetszennyező „tevékenységének” szabályozására első ízben 1963-ban került sor, így a köztük lévő arány az elmúlt idő alatt eltolódott.

Mindazonáltal az Egyesült Államokra vonatkozó becslések alapján 1963-ban a gépjárművek a levegőszennyezés 40%-át (2), 1972-ben 60%-át adták (3); az utóbbi időben pedig ennél is jelentősebb részarányt képviseltek az összes szennyezésen belül.

Ezek az adatok is indokolják az Egyesült Államokból kiinduló és a fejlett ipari országokban valamilyen formában mindenütt megjelenő, a gépjárművek levegőszennyezésének mértékét szabályozó intézkedéseket.

A KGST és a fejlődő országok esetében a jelenlegi helyzet még nem indokol drasztikus intézkedéseket, viszont a tervszerű megelőzés mégis szükségessé teszi a kérdés napirenden tartását és az intézkedések megfelelő ütemezését, valamint az optimális megoldási lehetőségek kutatását.

Ebben a fejezetben a benzinüzemű gépjárművek kipufogó gázainak káros alkotóit sorra véve, elsősorban azt vizsgáljuk, hogy azok jelentkezése milyen módon befolyásolható az üzemanyag összetételének módosításával, esetleg részleges kiváltásával nemszénhidrogén-alapú egyéb üzemanyag bevezetése révén. Nem vizsgáljuk tehát a benzinmotor szerkezeti módosításának, a kiegészítő berendezéseknek, valamint a forgalomszervezési és karbantartási kérdéseknek hatásait

4.1.1. A BENZINÜZEMŰ GÉPJÁRMŰVEK KIPUFOGÓ GÁZAINAK KÖRNYEZETSZENNYEZŐ ALKOTÓI

4.1.1.1 Ólomadalék

Az *ólom-tetraetil* 1923 óta alkalmazzák a motorbenzinben oktánszámnövelő adalékként. A motor hatásfoka és a kompresszióviszony közötti egyenes arányosság a motorok fejlesztése során egyre nagyobb oktánszámú üzemanyagot igényelt és a szokásos benzinyártási technológiák mellett az ólomalkilátok felhasználása tette lehetővé megfelelően nagy kompressziótűrő benzinek előállítását viszonylag kis költség mellett. A benzin ólomalkilát-tartalmának mintegy 70%-a a kipufogó gázokkal a levegőbe kerül, erre a káros motortérbeli lerakódások megakadályozása miatt van szükség. Az így levegőbe került ólomvegyületek egészségkárosító hatására vonatkozóan a közvélemény egyértelműen negatív álláspontot képvisel. Az alábbiak-

ban viszont a kérdés tárgyilagos megítélése céljából ismertetjük néhány tudományos igényű felmérés eredményét.

Az Egyesült Államokban 1961–62-ben három nagyvárosban végeztek méréseket az ólom-szennyezettség megállapítására. A felmérés adatai szerint a városközpontokban a levegő ólom-tartalma magasabb volt, mint a városszéleken és hasonlóképpen alakult az ottani lakosok vérének ólomszintje is. A szint azonban nem haladta meg a normálisnak elfogadott szint felső határát, a $40 \mu\text{g}/100 \text{ ml-t}$. A levegő ólomkoncentrációja a nagyforgalmú útvonalak környékén az átlagnak ($1,4\text{--}2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) mintegy tízszerese volt (4). Az 1968-ban, ugyanezen városokban végzett felmérés (5) jelentős ólomszint-növekedésről tanúskodott a levegő ólomtartalmára vonatkozóan, viszont a vizsgált személyek vérének ólomtartalma nem változott számottevően az előző felmérés adataihoz képest.

A levegőben és a környezetben lévő ólom hatásainak illusztrálására ismertetünk néhány megállapítást az Institute of Petroleum, a British Occupational Hygiene Society és a Chemical Society által rendezett konferencián (6) elhangzott megállapításokból:

- a városok közlekedési útvonalainak légtérben lévő ólom legnagyobb részét a gépjárművekből származik;
- az emberi szervezetbe jutó ólom, átlagos körülmények között, napi $0,4 \text{ mg}$, ebből 75% kerül be a táplálékkal és csak 25% a vízzel és a levegővel;
- az országutak menti talaj ólommal való szennyezettsége kb. 100 m-es távolságig jelentős;
- növényekkel végzett kísérletek szerint az ólom csak a gyökérzetben érte el a talaj ólomtartalmának mértékét, a hajtásba ennek csak mintegy egyhatede jutott;
- juhokkal lefolytatott kísérletek alapján megállapíthatóan az állati szervezetben az ólom nem dúszult fel

A konferencián résztvevők mindenesetre arra a következtetésre jutottak, hogy egészségügyi szempontok bizonyíthatóan egyelőre nem indokolják az ólomadalekok alkalmazásával kapcsolatos kérdések kiemelését az olajfeldolgozó- és gépjárműipar hatásköréből.

Az emberi szervezet „normális” ólomtartalmának megállapítására 1967-ben végzett felmérés (7) adatai szerint: az átlagértékek $7\text{--}26 \mu\text{g}/100 \text{ g}$ vér között vannak Peru, Egyesült Államok, Finnország, Anglia, stb. lakossága körében mértek alapján. Érdekes és sokat idézett tény, hogy Új-Guinea primitív körülmények között élő őslakóinál a fenti érték $22 \mu\text{g}/100 \text{ g-nak}$ adódott, azaz nagyobb, mint a környezeti ártalmaknak kitett amerikai állampolgárok $18 \mu\text{g}/100 \text{ g-os}$ ólomszintje.

Az ólomalkilátok felhasználása mellett állást foglalók gyakran hivatkoztak adata az Egyesült Államokban érvényben lévő $200 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{-es}$ MAK-érték (ólomfeldolgozó ipar) és az 1969-ben $10 \mu\text{g}/\text{m}^3\text{-ben}$ maximált 30 napos átlagérték. (Összehasonlításképpen a Szovjetunióban a 24 órás átlagérték $0,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (8).

A felsorolás végére kívánczik még egy felmérés megállapítása, eszerint a klinikák által nyilvántartott ólommérgezések a következő három csoportba oszthatók:

- ipari, nem megfelelő kezelés miatt;
- gyermekmérgezés, ólomtartalmú festékek orális bejutása miatt;
- ólommal szennyezett, illegálisan desztillált szeszszital fogyasztása miatt (9).

A fentiek tulajdonképpen a gépjárművek által a levegőbe juttatott ólom káros hatását az egészségre nem bizonyítják, ezzel szemben fennáll viszont egy vitathatatlan tény: a környezetszennyezés.

A fejlett országokban az 1971-es évtől kezdődően bevezetett ólomadalek-felhasználási korlátozások oka csak részben a közvetlen környezetszennyezés; különösen az Egyesült Államokban

játszott döntően közre az egyéb emissziós komponensek (CO , CH , NO_x) csökkentése céljából kifejlesztett katalitikus konverterek alkalmazása. Ezek hatékonyságát, élettartamát és regenerálhatóságát a kipufogógázok ólomtartalma drasztikusan csökkenti, így azok elterjedése szükségessé tette egyidejűleg a teljesen ólommentes benzin bevezetését is. Tájékoztatásul a 4.1–1. táblázatban ismertetjük az 1971-től kezdődően bevezetett és az 1978-ban ténylegesen fennálló ólomtartalom-határértékeket néhány fejlett ipari országban (10).

A KGST országokat illetően jelenleg csak Bulgária és az NDK közelíti meg az európai átlagszintnek tekinthető 0,4 gPb/l-es értéket, a Szovjetunióban érvényes rendelkezések szerint a nagyvárosokban és a kiemelt üdülőkörzetekben csak ólommentes benzin forgalmazható (11).

Az ólomalkilat-felhasználás csökkentésének vagy kizárásának igen komoly gazdasági konzekvenciái vannak, amelyek nemcsak a finomítókat érintik érzékenyen, hanem jelentős energiafelhasználási többletet is jelentenek. Ez a tény nagymértékben hozzájárult az egyéb oktánszámnövelési lehetőségek kutatásának felgyorsulásához.

4.1.1.2. Egyéb levegőszennyező komponensek

A jelenlegi benzinmotorok égésterében a szénhidrogének tökéletes elégetése nem valósítható meg. Általában több-kevesebb *szén-monoxid* keletkezik és marad el nem égett *szénhidrogén* is. Ezekhez járul az égéshőmérsékleten a levegő nitrogénjéből keletkező többféle *nitrogén-oxid* (NO_x). Ezek azok a komponensek, amelyeknek maximális kibocsátható mennyiségét a levegőszennyezés csökkentése érdekében rendeleti úton szabályozzák. Az első gépjárművek károsanyag-emisszióját korlátozó rendelet 1966-ban lépett érvénybe Kaliforniában, amely állam a mai napig is a legszigorúbb előírásokat hozza. Elsőként a CO -és a CH -emissziót, majd 1973-tól az NO_x tartalmat is korlátozták.

A *korlátozások mértékének* illusztrálására: az 1975-ös évjáratú amerikai gépkocsik megengedett emissziós szintje az 1970 előtt gyártott gépkocsikénak csak 10%-a. Ez a korlátozás a gépkocsi-gyártóknak – a fejlesztésre rendelkezésre álló idő rövidege miatt – jóformán egyetlen kiutat tett lehetővé, a nemesfém katalizátoros vagy termikus segédberendezések alkalmazását és a finomítótól az ólommentes benzin gyártását igényelte. (A pontosság kedvéért: a termikus utóégetők ólomtartalmú üzemanyaggal is használhatók). Az Egyesült Államokban forgalomba hozott ólommentes benzin következtében, (kísérleti oktánszám- RON : 91) – a becslések szerint – mintegy 6%-kal emelkedett az ehhez a minőséghez tervezett gépkocsik fogyasztása a kompresszióviszony csökkenése miatt (12).

Az európai autómotorok átlagosan kisebb hengerűrtartalma – ezáltal a kibocsátott kipufogó gáz kisebb mennyisége- és nem utolsósorban az ilyen szempontból kedvezőbb meteorológiai körülmények miatt az Európában bevezetett emissziós korlátozások kevésbé drasztikusak és a kívánt szintet több fokozatban tervezik elérni. A szabályozási tevékenységet az ENSZ égisze alatt működő Európai Gazdasági Bizottság (EGB) fogja össze, határozatai csak az egyes előírásokhoz csatlakozó országok számára kötelező érvényűek.

Az EGB által elfogadott mérési módszer, az „Európa-Test” alapvetően különbözik az Egyesült Államokban kialakított módszertől és az európai nagyvárosok közlekedési körülményeit reprezentálja.

Az alábbiakban az EGB előírások fejlődését és várható fejlődési trendjét ismertetjük. Az eredeti EGB–15 előírás és az egymást követő fokozatok közötti viszonyt mutatja be a 4.1–2. táblázat.

Az 1971-től tervezett és az 1978-ban érvényben lévő előírások a motorbenzin ólomtartalmára vonatkozóan, néhány fejletti ipari országban

Ország	Tervezett bevezetés ideje	Tervezett maximális ólomtartalom, gPb/l	Az 1978-ban érvényes előírás, gPb/l
Ausztria	1972.01.01.	0,4	0,4
NSZK	1976.01.01.	0,15	0,15
Japán	1971.07.01.	0,32	0,25
Svédország	1973.01.01.	0,4	0,4
Svájc	1971.10.01.	0,57 Premium 0,54 Regular	0,4 0,15
Anglia	1974.11.01.	0,55	0,45
Hollandia	1978.01.01.	0,4	0,4
Egyesült Államok:	1974.01.01.	4,23-ról 2,0-ra ólommentes minőség gyártása is előírt.	Premium: 37 2,3-3,8
(Feltüntettük a különböző minőségű benzinekből 1978-ban forgalmazott mennyiségeket millió tonnában és az ólomtartalom-előírásokat gPb/US gallonban)	1974.07.01.		
	1975. 01.01.	2,0-ról 1,7-re	Regular: 177
	1976. 01.01.	1,7-ről 1,5-re	2,3-3,8
	1977.01.01.	1,5-ről 1,25-re	Ólommentes: 100
			Kalifornia: 0,68 gPb/US gallon maximális ólomtartalom megengedett

A gépjárművekre vonatkozó gázemissziós előírások (EGB 15 TÍPUS I).
(Szériagyártású gépjárművekre vonatkozóan)

A gépjármű vonatkoztatási tömege (kg)	Eredeti előírás		EGB 15-01 módosítás		EGB 15-02 módosítás		EGB 15-03 módosítás		
	CO	CH	CO	CH	CO	CH	CO	CH	NO _x
		g/test, max.		g/test, max.		g/test, max.		g/test, max.	
<750	120	10,4	96	8,8	96	8,8	78	7,8	10,2
750-850	131	10,9	105	9,3	105	9,3	85	8,2	10,2
850-1020	140	11,3	112	9,6	112	9,6	91	8,5	10,2
1020-1250	161	12,2	129	10,4	129	10,4	104	9,2	12,2
1250-1470	182	13,1	146	11,1	146	11,1	119	9,9	14,3
1470-1700	203	14,0	162	11,9	162	11,9	132	10,5	14,8
1700-1930	223	14,8	178	12,6	178	12,6	145	11,2	15,4
1930-2150	244	15,7	195	13,3	195	13,3	158	11,8	15,8
2150<	264	16,6	211	14,1	211	14,1	172	12,5	16,3

Az EGB 15–02 előírás azért érdemel különös figyelmet, mert az 1980. január 1-én hatályba lépő MSz–21870/1.2.3.4/78. szabvány gyakorlatilag ezeket a határértékeket tartalmazza. Ugyanilyen ütemben csatlakozott az előírások bevezetéséhez a KGST országok közül az NDK, a CszSzk. A Szovjetunióban jelenleg érvényben lévő GOSZT az EGB 15 értékeit tartalmazza. A fenti és a tervezett határértékek teljesítése a modern motorok esetén egyelőre nem igényel alapvető konstrukciós módosításokat, esetleg az EGB 15–03 előírás üresjárat és tartam-határértékének megtartása okozhat nehézségeket.

4.1.2 INTÉZKEDÉSEK, KUTATÁSOK ÉS EREDMÉNYEK A KÖRNYEZETSZENNYEZÉS CSÖKKENTÉSE TERÉN

4.1.2.1. Ólommentes benzin gyártására vonatkozó intézkedések és a kapcsolatos gazdasági kérdések

A környezetvédelmi korlátozások hatása a motorbenzingyártásra eddig egyelőre csak az *ólommentes benzin* előállításának kötelezettségében nyilvánult meg. Az Amerikai Egyesült Államokban hozott erre vonatkozó rendeletek első lépésként Kaliforniában, majd javaslatként szövetségi szinten minden motorbenzin forgalmazónak előírták, hogy egyféle, 91 RON feletti ólommentes benzint köteles forgalmazni, továbbá, hogy a terv szerint 1977. július 1-től valamennyi forgalomba hozott benzin ólommentes legyen (4.1–1. táblázat). Az intézkedés erőteljes tiltakozást váltott ki a finomítók és a gépkocsigyártók részéről egyaránt. Az ólomcsökkentés szükségessége elleni érveket a 4.1.1. pontban ismertettük, az egyéb tiltakozást kiváltó okokat az alábbiakban – a teljesség igénye nélkül – soroljuk fel.

Az Egyesült Államokban az ólommentes benzin gyártási kötelezettségének bevezetését megelőzően számos tanulmány készült annak gazdasági hatásáról a finomítók üzemvitelére. Egy 1967-ben publikált anyag (14) az oktánszámszintet az 1965-ös értéken tartva, a következő költségeket becsülte az ólom teljes kizárásának esetére: 4,25 mrd dollár beruházási költség, 2,2 cent/gallon (0,6 ¢ / 1) önköltségtöbblet és 5,5%-kal több feldolgozandó kőolaj. Az 1971-ben készült hasonló becslés már 6,8 mrd dollár beruházási költségtöbbletet jelzett. A valóságban jóval kedvezőbb helyzet alakult ki azáltal, hogy az ólomadalékolást csak részlegesen tiltották meg. Problémát jelentett viszont az ólommentes benzin magasabb fogyasztói ára, amely előnytelenné tette vásárlását. A finomítók nemcsak a fenti költségtöbbleteket kénytelenek figyelembe venni, hanem számos technikai hátrányt is: az oktánszámmérleg egyensúlya több aromás komponens felhasználását igényli, ami petrokémiai alapanyagként előnyösebben lenne értékesíthető; a benzinkeverés rugalmassága csökken; az elosztóhálózat az ólommentes benzin megjelenésével bővül és a szennyeződési lehetőség nagyobb figyelmet kíván.

Míndezek, valamint a világszerte jelentkező kőolajbeszerzési nehézségek és áremelkedések indokolták, hogy az Amerikai Egyesült Államokban az ólommentes benzin általános bevezetésének időpontja kitolódott (4.1–2. táblázat).

4.1.2.2. A környezetvédelmi intézkedések vonzatai a gépkocsigyártásban

A modern benzinmotorok kompresszióviszonya által igényelt üzemanyagoktánszám 98–100 RON. Az Egyesült Államokban bevezetett ólommentes benzin – amelyet a CO, CH-emisszió előírások miatt szükséges *katalitikus konverter* igényelt – oktánszámát 91 RON-ban határozták meg. Önmagában ez a tény – figyelembevéve a kompresszióviszony és az üzemanyag-

fogyasztás összefüggését – azt jelentette, hogy az emissziós előírásoknak megfelelő gépkocsi fogyasztása megnőtt. Ehhez járul a konverter költsége, valamint az a tény, hogy ezzel a gépkocsi menettulajdonságai is romlottak. Ezen hátrányos tényezők kiküszöbölésére *egyéb motorkonstrukciós megoldások* tűntek fel, – pl. levegőbefuvarítás, ólomcsapda, nemkatalitikus (termikus) utánégető, rétegtöltésű motor, stb. – tömeges elterjedésük azonban várat magára.

Európában a kevésbé szigorú korlátozások – mint említettük – egyelőre nem igényelnek ilyen konstrukciós változtatásokat, bár a régebbi konstrukciójú motorok az előírásoknak már pontos beszabályozás esetén sem tesznek eleget

4.1.2.3. Oktánszámnövelő adalékok

Az ólomalkilátok októszámnövelőként való felhasználásának korlátozásával egyidejűleg egyéb adalékok vizsgálatára került sor. Egy, a Shell-laboratóriumban végzett szisztematikus kutatómunka, amely a hammentes *októszámnövelő adalékként* számításba vehető vegyületek közül mintegy 970-et vizsgált meg, azzal az eredménnyel zárult, hogy az egyik leghatékonyabbnak talált vegyület, az *N-metil-anilin* gyakorlati felhasználása sem gazdaságosabb a meglévő kőolajipari technológiák nyújtotta októszámnövelési lehetőségeknél. Az októszámnövelőként ismert, fémtartalmú adalékok hatékonysága – összehasonlítva az ólomalkilátok hatékonyságával – a 4.1–3. táblázatban szerepel (16).

4.1–3. táblázat

Különböző kopogásgátló adalékok relatív hatékonysága

F é m	Szerves gyök	Relatív hatékonyság (fématomra számítva)
Pb	-metil, -etil	100
Mn	-karbonil, -ciklopentadienil	65
Tl	-naftenát	64
Fe	-karbonil	43
Cu	metilamino-metilén-aceton	40
Ni	-karbonil	30
Ce	-tetraheptándionát	14

Az adatok alapján nem meglepő, hogy az Egyesült Államokban az ólommentes benzin gyártáskor nagyobb mennyiségben alkalmazott egyedüli adalék a *metil-ciklopentadienil-Mn-tri-karbonil* (MMT). A MMT felhasználás gazdaságossága – az adatok szerint (17) 0,05–0,1 g Mn/gal (0,013–0,026 g Mn/l) koncentrációtartományban optimális, az egyéb kőolajipari technológiákkal szemben. Felhasználása azonban néhány problémát okozott, amelyeknek vizsgálata folyamatban van. Ezek a következők: a gyújtógyertyák élettartamának csökkenése, a katalizátoros utánégetők hatékonyságának csökkenése, valamint egy igen lényeges szempont: a

CH-emisszió jelentős növekedése, ami emelte az üzemanyag-felhasználást. Ez utóbbi tény vezetett a MMT használatának letiltására Kaliforniában 1977 közepén (18).

4.1.2.4. Alkohokok, mint benzinkomponensek

Az Otto-motorok üzemeltetésére alkalmas, folyékony, *nemszénhidrogén üzemanyagok* kutatása jelentős múltra tekinthet vissza. Gyakorlati felhasználásuk azonban csak a metanol esetében és csak a versenymotorok céljára valósult meg, alkalmazásának pedig a kőolajipari technológiák fejlődése – a magas oktánszámú benzinek előállítása – véget is vetett. Az utóbbi évek környezetvédelmi törekvései és a rövid idő alatt immár másodszor bekövetkezett „kőolajválság” újra felszínre hozta a metanol üzemanyagként történő felhasználásának lehetőségét.

a. Metanol

A metanol önmagában való alkalmazásával egyenlőre nem lehet számolni a szükséges gyártókapacitás és elosztóhálózat hiánya, valamint a jelentős motorkonstrukciós módosítások szükségessége miatt.

Ólommentes benzin előállításához nagy oktánszámú komponensként való alkalmazására viszont jelentős kutatásokat folytatnak az Egyesült Államokban, a Szovjetunióban, az NSZK-ban, valamint Dél-Afrikában és Új-Zélandban.

A környezetvédelmi szempontból végzett értékelések eredményeit a Volkswagen Werk, Wolfsburg széleskörű vizsgálatai alapján ismertettjük (19). A vizsgálatok során 15% metanolt tartalmazó üzemanyagot (M 15) hasonlítottak össze tiszta, szénhidrogén alapú motorbenzinnel. (A benzin ólomtartalmára vonatkozóan nincs adat, valamint az oktánszám sem szerepel.) A stationer üzemben egyhengeres kísérleti motoron, teljes terhelésnél a légfeslegtényező függvényében felvett CO_2 , CH- és NO_x -emisszó az alábbiak szerint alakult.

A CO-emisszió az üzemanyag fajtájától csaknem függetlenül alakult, illetve a sztöchiometrikus levegő-üzemanyag aránynál az M 15 minimálisan kedvezőbb értéket mutatott. Az el nem égett szénhidrogének koncentrációja a sztöchiometrikus aránynál 20–25%-kal alacsonyabb az M 15 metanoltartalmú üzemagnál, az ez alatti és feletti légfeslegtényezőnél ez az érték még kedvezőbb. Az NO_x -emisszió a sztöchiometrikus arány alatt (tehát dús keveréknél) gyakorlatilag azonos, e felett azonban az M 15 5–10%-kal alacsonyabb.

Az emissziós előírások teljesítésének vizsgálatára négyhengeres, vízhűtéses, benzinmotoros gépkocsin végeztek méréseket az „Európa Test” módszer szerint. Az eredmények a 4.1–4. táblázatban láthatók.

*Metanoltartalmú üzemanyag hatása a károsanyag-emisszióra „Európa-Test”
módszerrel mérve*

Üzemanyag	CO, g/test	CH, g/test
Etalonbenzin		
hidegindításnál	136	9,8
melegindításnál	112	7,9
15% metanoltartalmú benzin		
hidegindításnál	56	8,3
melegindításnál	34	6,5

A CO-emisszió – az adatok alapján – igen jelentős mértékben csökken, és a CH-kibocsátás 10%-os csökkenése is figyelemre méltó. Hiányolhatók viszont az NO_x-re vonatkozó mérési adatok, amelyek más források szerint emelkedő tendenciát mutatnak.

A metanol-benzin üzemanyag alkalmazása felvet egyénhány megoldandó kérdést, ezek közül nem a legutolsó a metanol mérgező voltának problémája.

MAK-értékek:

metanol 50 mg/m³
benzin 300 mg/m³ (ÁBEO, 1965)

További komoly problémát jelent a metanol-benzin elegyek vízérzékenysége, amelyet csak egyéb segédanyagok bekeverésével lehet kiküszöbölni. Ezen kívül a metanol korróziós hatása miatt a jelenlegi üzemanyagrendszer szerkezeti anyagai módosításra szorulnak, nemkülönben a gumi- és műanyag-alkatrészek is.

b. Etanol

Korábban már benzinkomponensként használták, és az utóbbi években ismét a gyakorlati alkalmazás stádiumába lépett az *etanol* üzemanyagként való felhasználása. Nagy tömegű előállítása azonban csak a kedvező feltételekkel és fejlett mezőgazdasággal rendelkező országokban valószínű (20), a gazdaságos előállítás ugyanis élelmiszeripari és egyéb növények fermentációjával és desztillációjával történik. Az etanolprogram Brazíliában a közeli jövőben megvalósul, de az Egyesült Államokban is jóváhagyásra vár egy programtervezet a „Gasohol” üzemanyag (etanol-benzin keverék) kifejlesztésére és az ehhez szükséges etanol biztosítására (24). A kérdés környezetvédelmi aspektusai ebben a kutatási szakaszban egyelőre csak az ólomadalek kiküszöbölésére korlátozódnak, az emissziós hatások valószínűleg a metanoléhoz állnak közel.

c. Tercier butil-alkohol (TBA)

A *terc. butil-alkohol* 1969 óta alkalmazzák motorbenzinben, a termék az „Oxirane” propilén-oxid-eljárás melléktermékeként keletkezik (22).

Ugyancsak benzinkomponensként való felhasználásra tesz javaslatot a Jaroszlávli Műszaki Főiskola (23); közleményük szerint a TBA szintén az etilén- és propilén-oxid-gyártás mellékterméke. Bár a lehetséges benzinösszetételek vizsgálatát közlik, környezetvédelmi vonatkozása – az etanolfelhasználással kapcsolatban említettekkel egyezően – az ólommentes benzinek előállításánál jelentkezik.

d. Szekunder butil-alkohol

Felhasználása a továbbiakban tárgyalt metil-terc, butil-éter (MTBE) felhasználásához kapcsolódik.

4.1.3. A METIL-TERC.BUTIL-ÉTER ÉS A SZEK. BUTIL-ALKOHOL, MINT ÓLOMMENTES OKTÁNSZÁMNÖVELŐ ÉS MINT NEMSZÉNHYDROGÉN-ÜZEMANYAGKOMPONENS

4.1.3.1. Előállítási lehetőségek

A *metil-terc. butil-éter* (MTBE) benzinkomponensként történő felhasználásának tapasztalatairól közzétett publikációk egyértelműen pozitív adatai, az évek óta működő, 50–100 000 t/év kapacitású üzemek, és a szerzett felhasználási tapasztalatok, valamint a MÁFKI-ban – a Szovjetunió Össz-szövetségi Kőolajfeldolgozási Kutató Intézetével közösen – végzett több éves kutatások feltétlenül indokolják az MTBE-nek az előbbieknél részletesebb tárgyalását, különös tekintettel a környezetvédelmi szempontokra.

Az MTBE-gyártás legkézenfekvőbb nyersanyaga jelenleg a pirolízisüzemek és különböző krakolási eljárások melléktermékeként keletkező, izobutilén-tartalmú C_4 -frakció, valamint a széles nyersanyagbázissal rendelkező metanol.

A jelenlegi eljárások a kiindulási alapanyagokban, a katalizátorokban és az alapanyagok előkészítésében különböznek egymástól.

A működő üzemek *ioncserélő katalizátort* alkalmaznak (24, 25), és *butadiénmentes C_4 -frakció* feldolgozására alkalmasak.

A MÁFKI-ban kifejlesztett eljárás (26) nagy butadiéntartalmú nyersanyag felhasználásával is hatékony.

A gyártás – összevetve az egyéb benzinkomponens gyártó technológiákkal – a beruházási és üzemeltetési költségek tekintetében közepes helyet foglal el (24) (4.1–5. táblázat) (27).

Különböző benzinyártási technológiák költségeinek összehasonlítása

Technológiák	Költségarányok	
	Beruházás	Üzemvitel
Desztilláció	1,0	1,0
Katalitikus reformálás	3,5	4,5
Izomerizáció	2,5	5,5
Katalitikus krakkolás	5,0	4,0
Hidrokrakk-eljárás	8,0	10,0
Alkilátgyártás	8,0	11,0

Az MTBE-előállítás a működő üzemek alapján az izomerizálás költségeivel mérhető össze.

A működő, az építés alatt álló és a tervezett MTBE-üzemeket a 4.1–6. táblázatban soroljuk fel:

4.1–6. táblázat

Üzemek a metil-terc.butil-éter szintézisére

Ország	Kapacitás (et/év)
Egyesült Államok	
ARCO	200 ⁺⁺
Petro-Tex	280 ⁺⁺
Phillips Chem. Co.	kb. 100 ⁺⁺
Schenactady Chem. Inc.	100 ⁺⁺
Német Szövetségi Köztársaság	
Chemische Werke Hüls AG.	120 ⁺⁺⁺
Deutsche Texaco AG.	12,5 ⁺
Olaszország	
Snamprogetti /ANIC	100 ⁺⁺⁺
Jugoszlávia	
FSK Zrenjanin	31,5 ⁺
Csehszlovákia	30 ⁺⁺

⁺ Építés alatt

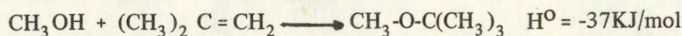
⁺⁺ Tervezett

⁺⁺⁺ Üzemelő

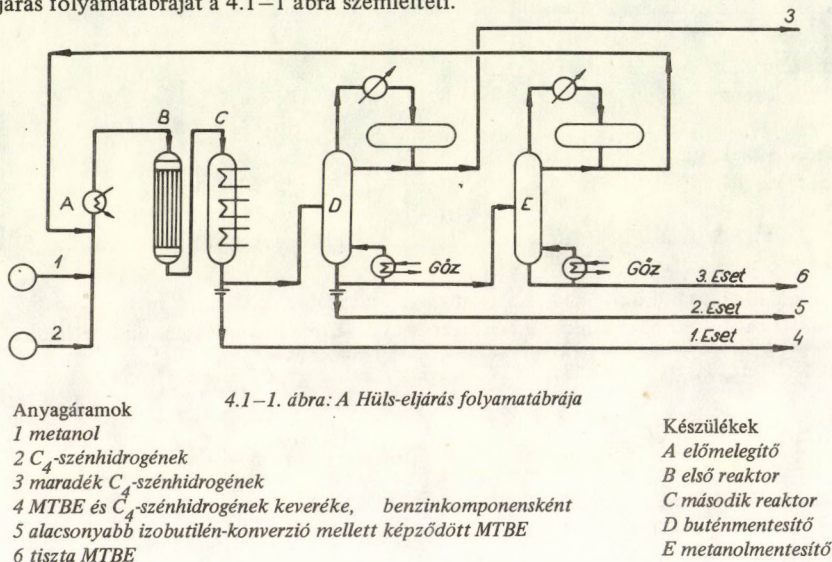
Az MTBE perspektívája még szélesebb, ha figyelembe vesszük a nem kőolaj-, hanem szénelapú előállításának lehetőségeit is.

a. Hüls-eljárás (Chemische Werke Hüls AG, 60 000 t/év 1976 január óta)

Az eljáráshoz alapanyagként használt C_4 -szénhidrogénáram izobutilén-tartalma savas (ioncserélő gyanta) katalizátor jelenlétében reagál a bevezetett metanollal. A szintézis $100\text{ }^\circ\text{C}$ alatti hőmérsékleten, folyadékfázisban játszódik le nagy szelektivitással a következő egyenlet szerint:



Az eljárás folyamatábráját a 4.1–1 ábra szemlélteti.



A folyamatábrából is kitűnik az eljárás rugalmassága

- az alapanyag,
- az átalakítás mértéke és
- a végtermékek minősége tekintetében.

Az alapanyagok rendelkezésre állása és a kívánt termékminőség függvényében az eljárás a következő üzemmódokban működhet:

1. eset: amikor a pirolízisből származó megközelítőleg 50% izobutilént tartalmazó C_4 szénhidrogén-frakciót táplálnak be alapanyagként. (A C_4 -áramból a butadiént előzőleg extrahálják). Ebben az esetben a reaktorból távozó termék kb. 60 s% MTBE-t tartalmaz, a megmaradó 40 s%-ot a nemreagált C_4 és a metanol keveréke alkotja. Ezt a többkomponensű keveréket közvetlenül lehet felhasználni benzin keverőkomponensként további feldolgozás nélkül.

2. eset: ilyenkor (az 1. eset szerinti üzemmód mintegy további lépéseként) a reaktorból távozó anyagáramot buténmentesítő egységen vezetik keresztül. Ezzel, maximálisan 95%-os izobutilén konverziót figyelembevéve 98%-os tisztaságú MTBE-terméket nyernek, ami igen alkalmas a benzinek oktánszámának javítására keverőkomponensként.

3. eset: 99,8%-os vagy ennél nagyobb tisztaságú MTBE-termék állítható elő 98%-os izobutilén konverzió mellett, ha (2. eset szerinti) buténmentesítési lépést egy – a felesleges metanol el-távolítását célzó – nyomás alatti metanol elválasztási lépés követi a feldolgozási sorban.

Az egyes üzemmódokban keletkező termékek összetételét a 4.1-7. táblázat szemlélteti.

Az MTBE-termékek összetétele (s%-ban)

Üzem mód	1. eset	2. eset	3. eset
Izobutilén-konverzió	95%	95%	98%
MTBE	57,4	98,4	99,35
Metanol	1,9	1,2	0,40
terc. Butanol	0,2	0,2	0,20
C ₄ -Szénhidrogének	40,5	0,2	0,05

A technológia gazdasági vonatkozásai terén alapként egy 100 000 t/év kapacitású MTBE-gyártó üzemet tekintve, 99,35%-os tisztaságú termék (3. esetnek megfelelő üzem mód) esetén, 98%-os konverzió mellett, a pirolízisből származó butadiénmentes C₄-frakciót felhasználva a fajlagos mutatók a következő (1t MTBE-gyártásra vonatkoztatva):

– Alapanyagok

C₄-frakció (50 s% izobutilén), kg 1294

Metanol, kg 392

– Katalizátorköltség < 0,05

– Melléktermékek

Maradék C₄-frakció^x, kg 686

– Közművek

Gőz, kg 400

Hűtővíz ($\Delta T = 10^\circ C$), m³ 26

Villamosenergia, kWh 8

– Munkaerő (más egységekkel való párhuzamos működés esetén)

Üzemvitel
Üzemellenőrző laboratórium } 1 fő műszakonként

– Beruházási költség

Meglévő vegyipari üzemben belüli létesítés (beruházás) költsége – beleértve a katalizátort is – 1978 januárjában a Német Szövetségi Köztársaságban 2 millió dollár volt

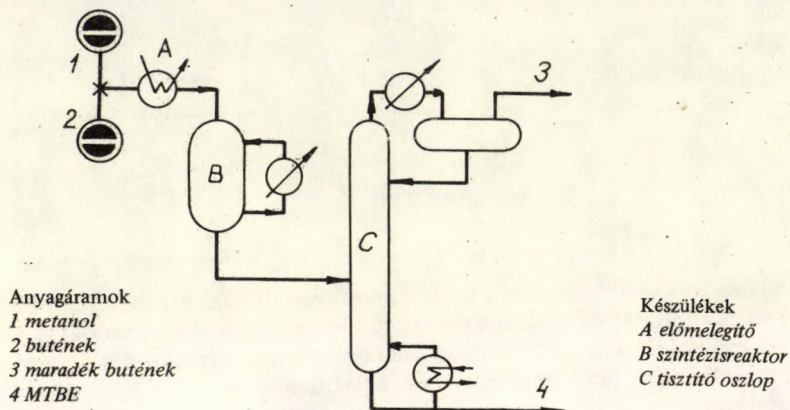
1978. nyarán egy második MTBE-gyártó kapacitás is belépett a Hüls AG-nál (120 000 t/év), ami a tiszta MTBE gyártás mellett lehetővé teszi olyan metanolmentes C₄-szénhidrogének gyártását, amelyek csak nyomokban tartalmaznak izobutilént. Ilyen értelemben az MTBE gyártást kulcsmegoldásnak kell tekinteni az összes butének elválasztása és hatékony vegyipari hasznosítása tekintetében.

^x A megválasztott feltételek mellett 1,9 s% izobutilénnel és 3,8 s% metanollal. Vizes mosás beiktatásával ezt a metanolartalmat el lehet távolítani és vissza lehet vezetni még egyszer a feldolgozási folyamatba, ami a metanol felhasználást 366 kg-ra csökkenti.

b. Snamprogetti (ANIC-eljárás, 100 000 t/év, 1973 óta)

Az MTBE szintézise a Hüls-eljárásnál ismertetett reakcióegyenlet szerint történik metanolból és izobutilén-tartalmú bután/butén keverékből.

Az eljárás folyamatábráját a 4.1–2. ábra szemlélteti.



4.1–2. ábra: A Snamprogetti-eljárás folyamatábrája

A technológia nagy hozam és nagy szelektivitás mellett nagyon egyszerű eljárással teszi lehetővé a metanolmentes MTBE termelését. A megválasztott reakciókörülmények olyanok, hogy a nemkívánatos melléktermékképződés meglehetősen korlátozott, ami a 4.1–8. táblázatban összeállított termékösszetételből is kitűnik.

4.1–8. táblázat

Az MTBE-termék jellemzői

Komponens	Tartalom
MTBE, s%	98–99 min.
Butének, s%	0,5 max.
Metanol, s%	0,5 max.
Diizobutén, s%	1,0 max.
terc. Butanol, s%	0,5 max.
Triizobutén, s%	nyomokban
Víz, mg/kg	50 max.

Szükség esetén a technológia egyszerűen módosítható, ez esetben 99%-os vagy ennél nagyobb tisztaságú terméket nyernek, a C_4 -frakció pedig 1% alatti izobutilént tartalmaz.

Az eljárás egyszerűségéből adódóan a tervezése könnyen megoldható és viszonylag rövid építési és szerelési (kivitelezési) időt igényel. Könnyen üzemeltethető és működése nem okoz környezetszennyezést.

Az eljárás néhány gazdasági mutatója évi 100 000 t MTBE-t gyártó üzemet alapulvéve:

– *Beruházási költség:* 2 millió \$

Közvetlen üzemeltetési költségek

(beleértve a katalizátor-, a közmű-,

a munkaerő- és a fenntartási költségeket,

1977 évi olaszországi alapon)

1 t MTBE-re, \$ 7,00

A fajlagos szükségletek 1 t MTBE gyártására vonatkoztatva:

– *Alapanyagok*

Metanol, kg 370

Butének, (50 s% izobutilén-tartalom) kg 1370

– *Melléktermékek*

Visszanyert butének

(Metanoltartalom: 2%), kg 740

– *Közművek*

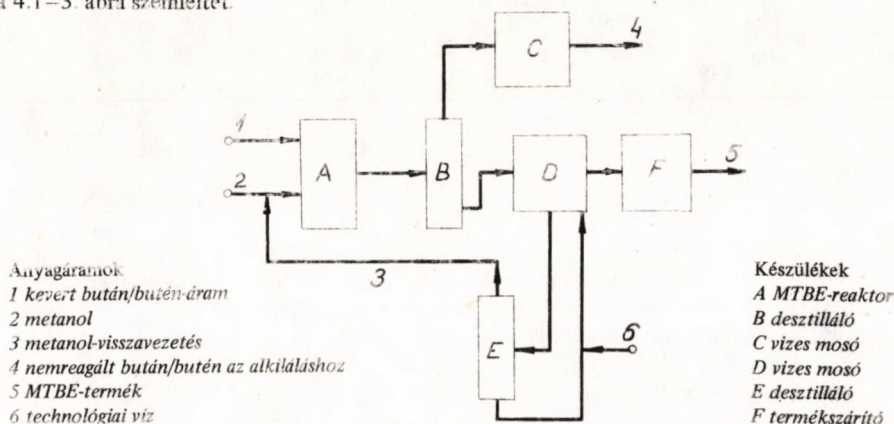
Gőz, (alacsony nyomású), kg 500

Hűtővíz, m³ 20

Villamos energia, kWh 16

c. A Sun Oil Company eljárása

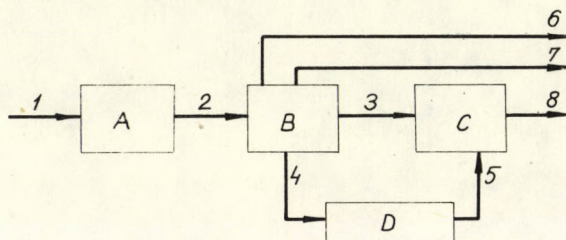
Az Amerikai Egyesült Államokban a Sun Oil Company dolgozott ki eljárást az MTBE-nek izobutilénből és metanolból kiinduló szintézisére ioncserélő katalizátor jelenlétében, amelyet a 4.1–3. ábra szemléltet.



4.1.–3. ábra. A Sun Oil eljárásának folyamatábrája

Az eljárás lényeges vonása az, hogy az MTBE-gyártást kombinálja az alkilátgyártással, ílymódon egyrészt az étertermelés miatt növeli a nagy oktánszámú, jó minőségű benzinalapanyag-termelést, másrészt jobb minőségű alkilátot tud előállítani.

A szükséges alapanyagokat a hagyományos finomítói anyagáramokból vagy perspektivikus megoldásként szénből származó szintézisgázból nyerik. A szénszintézisgázra kidolgozott eljárás folyamatábráját a 4.1–4. ábra mutatja. A folyékony energiahordozók napjainkban tapasztalható csökkenő hozzáférhetősége és növekvő ára mellett bizonyosnak látszik, hogy a szén-eredetű szintézisgáz alapra kidolgozott – jelenleg még gazdaságtalan – technológia megvalósításra kerül a jövőben.



4.1–4. ábra A szén-szintézisgázra kidolgozott eljárás elvi folyamatábrája

Anyagáramok

- 1 szén
- 2 szintézisgáz
- 3 metanol
- 4 izobutanol
- 5 izobutilén
- 6 szénhidrogének
- 7 magasabb alkoholok
- 8 MTBE

Műveletek

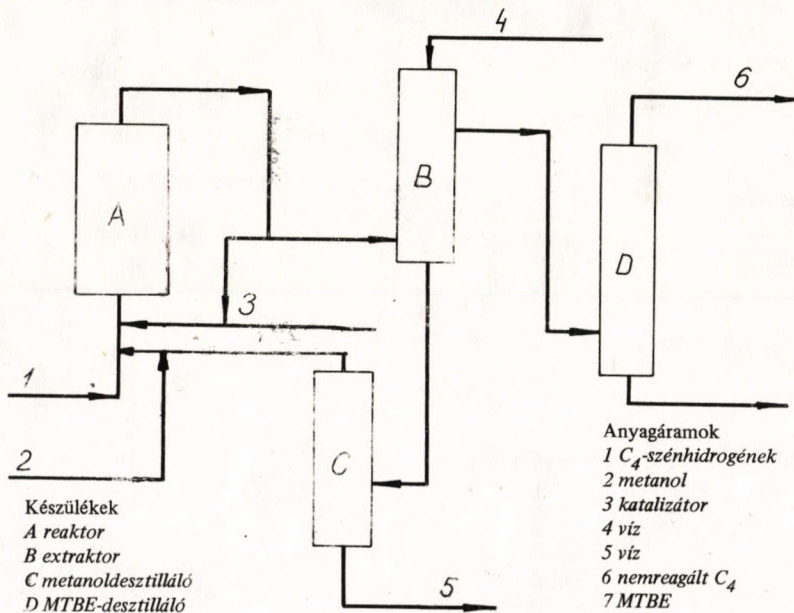
- A gázosítás és tisztítás
- B alkoholszintézis és feldolgozás
- C MTBE szintézis
- D dehidrogénezés

4.1.3.2. A metil-terc.butil-éter gyártására kidolgozott eljárásunk

Az *Intézetben* kifejlesztett MTBE-gyártási eljárás is a metanolnak izobutilénre történő addícióján alapszik, ami a Hüls-eljárásnál leírt reakcióegyenlet szerint játszódik le. Alapanyagként eljárásunk is a benzínpirolízis C_4 -frakcióját használja fel, melynek összetételét a 4.1–9. táblázat mutatja. A táblázatból látható, hogy a nyersanyag közel 50%-os butadiéntartalma mellett jelentős mennyiségű C_4 -acetilénket is tartalmaz.

Komponens	Mennyiség %-ban
Izobutilén	24
Butadién	46
n-Butén-1	12
cisz-butén-2	5
transz-butén-2	6
Izobután	1
n-Bután	5
C ₄ -Acetilének és propadién	1

A 4.1–5. ábrán látható az eljárás folyamatábrája, mely szerint, – ellentétben az ismert eljárásokkal – a C₄-alapanyagáramnak először az izobutiléntartalmát alakítják át MTBE-re kis mennyiségű H₂SO₄-katalizátor jelenlétében homogén folyadékfázisban. Ezt követően a D jelű MTBE-desztillációs oszlopból távozó, butadiénben dús, 6 jelű nem reagált C₄-szénhidrogénáramból nyerhető ki a butadién, a C₄-frakció komplex feldolgozása során ugyanis kedvező extrakciós körülményeket biztosít a butadiénben dús izobutilénmentes C₄-szénhidrogénáram. A keletkezett MTBE termék összetételét a 4.1–10 táblázat szemlélteti:



4.1–5. ábra A MÁFKI-eljárás folyamatábrája

Az MTBE-termékek összetétele

Komponens	Tartalom s%-ban
MTBE	min. 98
C ₄ - Szénhidrogének	max. 0,8
terc.Butanol	max. 0,8
Metanol	max. 0,1
Víz	max. 0,1
Diizobutilén	max. 0,2

Az eljárás fajlagos adatait a 4.1–11. táblázatban foglaltuk össze, amelyeket egy 50 t/év kapacitású folyamatos kísérleti üzem működése során nyertünk. A fajlagosok benzinpirolízisből származó, 23% izobutilént tartalmazó C₄-frakcióból kiindulva 1 t MTBE gyártására vonatkoznak.

4.1–11. táblázat

Anyag- és energiafajlagosok	Adatok
Alap- és segédanyagok	
C ₄ -frakció, t	2,93
Metanol, t	0,368
NaOH, t	0,014
Katalizátor	
H ₂ SO ₄ , t	0,017
Közművek	
Gőz (0,3 MPa), t	0,65
Hűtővíz ($\Delta t = 10^\circ\text{C}$), m ³	68
Villamos energia, kWh	31
Beruházási költségek, MFt	
(Évi 30 000 t MTBE-t gyártó üzem esetén, amely kizárólag az MTBE-gyártó blokkot foglalja magában.	130

4.1.3.3. A metil-terc.butil-éter motorbenzin-komponensként való felhasználásának általános kérdései

Az alábbiakban röviden összefoglaljuk azokat a jellemző *hatásokat és tulajdonságokat*, amelyek a benzinkomponensként való felhasználást befolyásolják (24, 28, 29, 30, 31).

- Az MTBE a szénhidrogén benzinekkel bármely arányban elegyíthető, mind ólomadalékokat tartalmazó, mind ólommentes formában, ugyanakkor az elegy nem vízérzékeny.
- Kisebb fűtőértéke miatt minden MTBE-százalék 0,2%-os fűtőérték-csökkenést okoz az elegyre vonatkoztatva; ez a motorikus felhasználás szempontjából elhanyagolható.
- Sűrűsége a szokásos benzinek sűrűsége tartományába esik.
- A desztillációs tulajdonságokat előnyösen befolyásolja, növeli a 100 °C-ig átdesztilláló hányadot.
- Nem befolyásolja a benzinek kémiai stabilitását (Peroxidképződés, indukciós periódus, jelenlévő gyantatartalom, stb.).
- Kompressziótűrési jellemzői kiválóak:
Tényleges keverési oktánszám: RON = 115–135, MON = 98–110.
- Az MTBE koncentrációjával közel proporcionális az elegy oktánszámnövekedése.
- A benzin szenzitivitása (RON–MON) némileg romlik, azonban az úti oktánszámmra és az útérzékenységre gyakorolt kedvező hatása miatt ennek gyakorlati jelentősége nincs.
- Az alacsony forráspontú frakcióban való megjelenése rendkívül kedvezővé teszi a frontoktánszámot (RON/100 °C) és az eloszlási oktánszámot.
- Kedvezően befolyásolja a benzin útioktánszámát, a vizsgált európai gépkocsik különböző mértékben felértékelik.
- A vizsgált motorok üzemanyagfogyasztását (fékpadi és országúti körülmények között) és teljesítményét nem vagy csak kedvezően befolyásolja. A városi forgalomra jellemző „stop and go” üzemmódban – feltehetően a gyorsítási szakaszok kedvezőbb hatékonyságával összefüggésben – mintegy 7%-kal kisebb üzemanyagfogyasztást mértek.

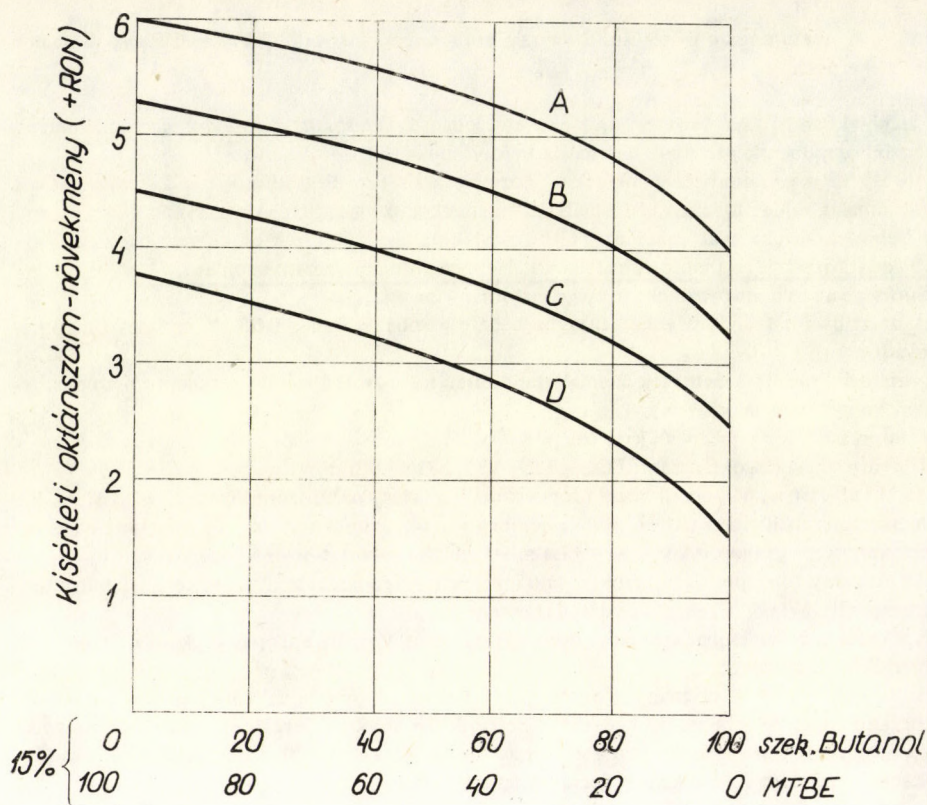
A fenti megállapításokat a 60 000 km tartalmú üzemi felhasználási kísérletek tapasztalatai alátámasztják.

Az MTBE-vel folyó kutatómunkát már a kezdeti szakaszban kiegészítettük a szek.butanol felhasználási lehetőségeinek vizsgálatával. Az előzőekben felsorolt általános tulajdonságok többkevesebb megszorítással az MTBE és szek.butanol 50:50 arányú elegyét tartalmazó benzinekre is helytállóak.

4.1.3.4. A metil-terc.butil-éter és a metil-terc.butil-éter/szek.butanol elegy alkalmazásának környezetvédelmi szerepe

Az MTBE szerepe az ólommentes benzinek előállításában nagy jelentőségű lehet. Nagy oktánszámból eredően hozzájárulása a finomítói benzinyártó vertikum oktánszámmérlegéhez – a számítások és kísérleti eredmények alapján 2,5–4-szeres az alkilátbenzinhez viszonyítva.

Az oktánszámnövelő hatást – a szerk.butanolal együtt – a 4.1–6. ábrán mutatjuk be, különböző oktánszámú alapbenzinek esetére. Így lehetővé válik az ólommentes vagy csökkentett ólomtartalmú benzinek előállítása anélkül, hogy csökkentenénk a benzin oktánszámát, tehát a motorok hatásfokát rontanánk, illetve anélkül, hogy a feldolgozott kőolaj mennyiségét növelnénk.



4.1-6. ábra Az MTBE és a szek. butanol együttes alkalmazásának oktánszámnövelő hatása különböző oktánszámú alapbenzinben
 A 80-as oktánszámú alapbenzinben
 B 85-ös oktánszámú alapbenzinben
 C 90-es oktánszámú alapbenzinben
 D 95-ös oktánszámú alapbenzinben

A fenti tény önmagában is indokolhatja gyártásának megvalósítását. Az alkalmazástechnikai vizsgálatok azonban további kedvező hatásokat mutattak ki a motorok kipufogó gázainak károsanyagtartalma csökkentése területén.

A Sun Oil Company által (28) az Egyesült Államokban elfogadott „Federal Test” módszerrel végzett mérések eredményei a 4.1-12. táblázatban találhatók.

4.1–12. táblázat

Az MTBE hatása a kipufogógáz-emisszióra, „Federal Test” (1972) módszerrel, 350 CID Chevrolet 1978. típusú gépkocsin mérve

	Etalon- benzin	15% MTBE- tartalmú ben- zin	Csökkenés, %
Hidegindításnál			
CH, g/mfd	1,8	1,7	7
CO, g/mfd	49,5	42,6	14
NO _x , g/mfd	6,6	5,2	21
Melegindításnál			
CH, g/mfd	1,1	1,0	8
CO, g/mfd	13,4	9,2	31
NO _x , g/mfd	6,8	6,5	4

Az eredmények tanúsága szerint a CO-csökkenés 14–31%-os, az NO_x-csökkenés pedig 0–21% határok között volt 15% MTBE hatására. A szerzők véleménye szerint tényleges forgalmi körülmények között a CO- tartalom jelentősen csökken, míg a CH- és az NO_x-emisszióra az MTBE nincs jelentős hatással.

A MÁFKI megbízásából a Közúti Közlekedési Tudományos Kutató Intézetben hasonló céllal kiterjedt vizsgálatok folytak az MTBE és az MTBE/szek.butanol-elegy emissziós alkotókra gyakorolt hatásának megállapítására ólommentes és ólomtartalmú benzinekből. A vizsgálatok stacioner körülmények között fékpádon, valamint az „Európa Test” ciklusban, az EGB 15 előírás szerint gépkocsin, görgős fékpádon végezték. A vizsgált benzinek összetétele a 4.1–13. táblázaton látható.

4.1–13. táblázat

Az emissziós méréseknél vizsgált üzemanyagok összetétele

Jel	Szénhidrogén- komponens, s%	MTBE, s%	szek.Buta- nol,s%	Ólomtartalom (TML), gPb/l,
ET–92	100	0	0	0
ESz–92	100	0	0	0,60
K–2	90	10	0	0,35
K–3	90	10	0	0
K–5	88	6	6	0,35
K–6	88	6	6	0
K–22	92	8	0	0
K–23	84	16	0	0
K–24	92	4	4	0
K–25	84	8	8	0
K–26	92	8	0	0,35
K–27	92	8	0	0,60
K–28	92	4	4	0,35
K–29	92	4	4	0,60

A fenti benzinek kísérleti oktánszáma: $RON = 92 \pm 0,5$

Az eredmények összefoglalva a következőket mutatják:

- A stationer mérések kapcsán a kipufogó gáz CO-tartalma teljes gáznál a teljes fordulatszám-tartományban az ólommentes, MTBE/szerk. butanol-tartalmú benzinnél a legkedvezőbb, mintegy 15%-kal kisebb mind az ólommentes benzinnél, mind az ólomtartalmú szénhidrogén benzinnél. A többi kísérleti benzin a kettő közötti eredményeket adott.
- 1500 és 3000 ford/min fordulatszámoknál, a terhelés függvényében vizsgálva a CO-emissziót, az eredmények a fentiekhez hasonlóak, az abszolút eltérés azonban kisebb.
- A szénhidrogén-emissziót illetően egyetlen üzemállapotban sincs szignifikáns eltérés a benzinfajta függvényében.
- A NO_x vonatkozásában az eredmények kevésbé kedvezőek, mert teljes gáz esetén, 3000 ford/min fordulatszám felett az MTBE/szerk. butanol-tartalmú benzinek esetén a kipufogógáz NO_x -tartalma nő, mintegy 6–10%-kal az MTBE-tartalmú vagy az ólmozott szénhidrogén benzinhoz képest.

Az ólmozott CH-benzinnél mért NO_x -koncentráció ebben a tartományban csak mintegy 60%-a az ólmozott szénhidrogén-benzinének, feltehetően az alacsonyabb égési hőmérséklet következtében.

A Moszkvai Össz-Szövetségi Kőolajfeldolgozó Tudományos Kutató Intézetben végzett – szintén stationer körülmények közötti – mérések a fentieket megerősítik.

Az „Európa Test” módszer szerinti méréseket a VAZ 2103. és VW Passat típusú gépkocsikon végeztük. Az eredményeket a 4.1–14. és a 4.1–15. táblázatok tartalmazzák.

Látható tehát, hogy mind az MTBE; mind az MTBE/szerk. butanol-tartalmú benzinek a CO-emissziót jelentős mértékben csökkentik. A csökkenés mértéke eléri esetenként a 35%-ot. Egyértelmű összefüggés tapasztalható az MTBE-koncentráció és a csökkenés mértéke között. Az MTBE és az ólomtartalom között ilyen összefüggés nem mutatható ¹⁻⁴

A szénhidrogén-emisszió adataiból növelő hatásra lehet következtetni. Ugyanakkor az NO_x -kibocsátás csökkenő értéket mutat. A mérést végző szakértők véleménye szerint az utóbbi két gázkomponens mennyisége – a táblázatban feltüntetett EGB 15–02 előírás határértékeihez képest is – olyan kicsi, hogy a lehetséges mérési hibák nem teszik lehetővé megbízható következtetések levonását.

A fenti vizsgálatok megerősítéséül szolgál a $RON = 98$ kísérleti oktánszámú, MTBE tartalmú ólommentes és csökkentett ólomtartalmú benzinekkel, FIAT 1500-as gépkocsin „Európa Test” módszerrel végzett vizsgálatok eredménye (32). A hivatkozott mérések alapján a CO-tartalom ólommentes benzinekénél az MTBE-tartalom függvényében 17–40%-kal, 0,4 gPb/l ólomtartalmú benzinekénél pedig 28–37%-kal csökkent.

A szénhidrogén-emisszió, ólomadalekót is tartalmazó, MTBE-tartalmú benzinekénél 2,6–5%-kal nőtt, míg ólommentes benzinekénél 5,7–6,8%-kal csökkent, de az abszolút értékek az EGB 15 előírás határértéke alatt vannak.

A NO_x vonatkozásában a fentiekhez hasonló helyzet alakult ki, ólomtartalmú minta esetén kismértékű növekedést, ólommentes MTBE-tartalmú benzinekénél kismértékű csökkenést mértek.

Az MTBE káros emissziót csökkentő hatása a policiklusos aromás vegyületek koncentrációjának jelentős mérséklésében is megmutatkozik (26), bár mérési eredményeket a hivatkozott publikáció nem közöl.

Az eddigiek alapján mind energiatakarékossági, mind környezetvédelmi szempontok alapján a felmerülő követelményeket jól kielégíti a metil-terc. butil-éter, párosulva azzal a figyelemreméltó előnnyel, hogy felhasználása nem igényel semmiféle motor- vagy üzemanyagrendszer-módosítást a gépkocsigyártók részéről; a gyártó kapacitás létesítési költségei a szokásos kőolajfeldolgozási technológiák nagyságrendjébe esnek, és a bekeverés, valamint a jelenlegi elosztóhálózat módosítása sem szükséges. Mindezekkel összhangban 1985-re hozzávetőlegesen 2 millió t gyártási kapacitással számolnak.

Az „Európa Test” mérések eredményei MTBE-tartalmú benzinekre

Jel	Gk. típus	Üa. fogyasztás, g/test	CO-emisszió, g/test	%	CH-emisszió, g/test	%	NO _x -emisszió, g/test	%
ESz-92	VAZ 2103	353	116,4	0	3,30	0	5,0	0
ET-92		354	111,9	-4	6,33	91	4,8	-3
K-22		349	87,8	-24	3,85	17	3,5	-30
K-23		376	85,1	-27	3,85	17	3,0	-40
K-26		342	95,8	-18	2,75	-17	3,1	-39
K-27		337	89,8	-23	4,13	25	3,1	-39
EGB 15-02 határérték			129		10,4		14,4	
ESz-92	VW Passat S	307	97,8	0	2,69	0	5,8	0
ET-92		326	87,6	-11	4,21	56	6,2	7
K-22		311	82,8	-16	2,77	3	5,2	-10
K-23		329	62,3	-36	—	—	3,7	-36
K-26		339	71,3	-27	2,73	1	3,8	-34
K-27		327	71,2	-27	3,01	12	4,6	-21
EGB 15-02 határérték			112		9,6		12,0	

Az „Europa Test” mérések eredményei MTBE- és szek.butanol-tartalmú benzinekkal

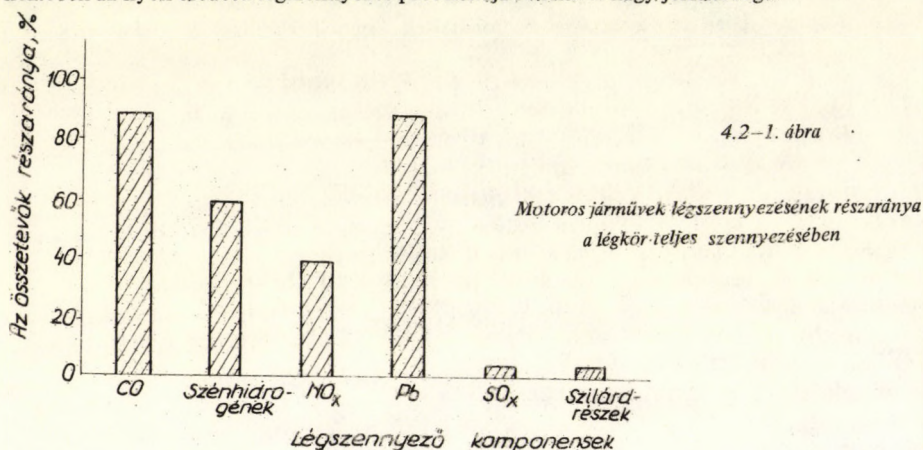
Jel	Gk. típus	Üa. fogyasztás g/test	CO-emisszió, g/test	%	CH-emisszió, g/test	%	NO _x -emisszió, g/test	%
ESz-92	VAZ 2103	353	112,0	0	3,30	0	4,84	0
ET-92		354	116,4	4	6,33	91	4,99	31
K-24		375	97,6	-13	2,75	-17	2,49	-49
K-25		342	71,7	-36	2,75	-17	3,23	-33
K-28		333	98,5	-12	2,20	-33	3,01	-38
K-29		357	106,6	- 5	2,75	-17	2,95	-39
EGB 15-02 határérték			129,0		10,40		14,40	
ESz-92	VW Passat S	307	97,8	0	2,69	0	5,80	0
ET-92		326	87,6	-10	4,21	56	6,24	7
K-24		336	66,8	-32	4,12	53	4,30	-26
K-25		302	55,2	-44	2,75	2	2,90	-50
K-28		328	62,3	-36	3,56	32	5,00	-14
K-29		361	76,67	-23	2,74	2	3,20	-45
EGB 15-02 határérték			112		9,6		12,0	

IRODALOMJEGYZÉK

- (1) —: Profile of Air Pollution Control, Air Pollution Control District, County of Los Angeles, 1971.
- (2) Nationwide Inventory of Air Pollutant Emissions 1968, NAPCA No. AP-73, US Dept. of Health, Education and Welfare, (1970).
- (3) Szoboszlay, M., Pollák, I.: Közlekedéstudományi Szemle, 28 (4) 8 (1978).
- (4) —: Survey of Lead in the Atmosphere of three Urban Communities. US Dept. of Health, Education and Welfare, (1965).
- (5) —: Seven City Study of Air and Population Lead Levels. Dept. of Environmental Health College of Medicine University of Cincinnati, 1971.
- (6) Catchpole, W. M. : Petroleum Review, 26, 176 (1972).
- (7) Goldwater, L.G., Hoover, A.W.: Arch. Environmental Health, 15, (July) 60 (1967).
- (8) Dabelstein, W.: Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie, 24, 37 (1971).
- (9) —: Airborne Lead in Perspective. National Res. Council, National Academy of Sciences US., (1972).
- (10) Barry, P. S. I., Harrison, G. F.: The Ass. Octel Co. Ltd., Serial No. OP 72/4 (1972).
- (11) —: Word Wide Survey of Motor Gasoline Quality. The Ass. Octel Co. Ltd., London, 1979.
- (12) —: Report by the Committee on Motor Vehicle Emissions. National Res. Council, National Academy of Sciences US., Washington, 1974.
- (13) Larbey, R. J.: The Ass. Octel Co. Ltd., Serial No. OP 79/1, (1979).
- (14) Lawson, S. D. et al.: API Preprint No. 36-37, 32nd Mid-Year Meeting, Los Angeles, 1967.
- (15) McKinven, R., Dabelstein, W.: Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie, 29, 209 (1976).
- (16) Giere, H. H.: Technischen Arbeitstagung, Hohenheim, 1976.
- (17) Unzelman, G. H.: Oil Gas J., 73, 46/49 (1975).
- (18) Meyer, W.E.: ATZ, 80, 41 (1978).
- (19) Lee, W. et al.: MTZ, 37, 181 (1976).
- (20) Bernhardt, W.: ATZ, 81, 151 (1979).
- (21) Anderson, E. V.: Chem. Eng. News, 56/29/8 (1978).
- (22) Weismantel, G. et al.: Chem. Eng., 85/23/101 (1978).
- (23) Bobüljev, B. N. et al.: Neftepererab. Neftehim., 1976/ 9/3.
- (24) Pecci, G., Floris, T.: Hydrocarbon Proc., 56 /12/98 (1977).
- (25) Heath, A. et al.: Chem. Eng.; 84/3/56C (1977) .
- (26) Magyar szabadalom 168.072.
- (27) Campbell, K.: The Ass. Octel Co. Ltd., Serial No. OP 76/1, (1976).
- (28) Reynolds, R. W. et al.: Oil Gas J, 73, /24/50 (1975).
- (29) Radcsenko, E. D., Csikos, R. et al.: Khim. Tekh. Topl. Mas., 1976 /5/6 .
- (30) Csikos, R. et al.: Hydrocarbon Proc., 55 /7/121 (1976).
- (31) Csikós, R. et al.: MÁFKI Közl., 18, 167 (1977).
- (32) Milnovic, I., Humski, K.: Goriva i Maziva, 16, (5-6) (1977).

4.2. Dízelmotorok füstemissziójának csökkentése, füstcsökkentő adalékok előállítása és alkalmazása

A belsőégésű motorok légszennyező hatása jól ismert. A nagyvárosok levegőjének szennyezésében a gépkocsiközlekedés szerepét több közlemény is bebizonyította (1, 2). Irodalmi adatok szerint a levegő főbb szennyezőanyagainak mintegy 80%-a a belsőégésű motorok kipufogógázaival jut a levegőbe, a maradék 20% az ipartelek hulladékgázjaiból származik (3–5) (4.2–1. ábra). Ezért a fokozódó ipari tevékenység és a motoros járművek számának növekedése következtében az ilyen eredetű légszennyezés problémája rendkívül nagy jelentőségű.



A belsőégésű motorok emissziójával kapcsolatos irodalom azt mutatja, hogy legtöbbször a benzinmotorral működő járművek emissziójával, és ennek káros hatóanyagai csökkentésével foglalkoznak. Kevés vizsgálat irányul a *dízel* motorok emissziójának képződési mechanizmusára, az okok, hatások és következmények, valamint a megelőzés és védelem kérdéseire. Ennek több oka van. A benzinmotorok okozta légszennyezési probléma korábban, már az 1940-es években jelentkezett Los Angelesben (6), ahol olyan légköri viszonyokat észleltek – azóta fotokémiai szmognak nevezzük – amelyekről már 1952-ben kiintázták, hogy a sajátos topográfiai körülmények mellett a benzinmotorok kipufogó gázaiban lévő fotokémiaileg aktív (azaz fotokémiai úton oxidálódó) szennyezőanyagok okozták. A légszennyezés problémájának vizsgálatában kis hányadot foglal el a dízelmotor okozta káros emisszió egyrészt azért, mert ez a motortípus kevésbé volt elterjedt, másrészt, mivel a kipufogógázban lévő szennyező komponensek (NO_x, CO) mennyisége kevesebb a benzinmotorok kipufogógázainak szennyező komponenseihez viszonyítva.

Az elmúlt években a kipufogógázokra vonatkozó törvények (7), korlátozó intézkedések továbbra is főleg a benzinmotorokra összpontosulnak, annak ellenére, hogy a dízelmotoros járművek számának növekedésével (8) jelentős légszennyező forrás létrejöttével kell számolni.

Ismeretes az is (9), hogy a dízelmotorral szerelt gépjárműállomány levegőszennyezés és környezetvédelem szempontjából tulajdonképpen ellentmondásos helyzetet teremt, mert a dízel-

motor meghajtású gépjárművek növekvő száma növekvő légszennyező forrást jelent, ugyanakkor egyes közlemények szerint (10), ha az összes gépjárművet „dízelesítenék”, akkor a kibocsátott szén-monoxid, aldehidek és nitrogén-oxidok mennyisége lényegesen csökkenne.

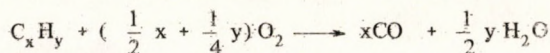
A dízelmotor-emisszió problémája főleg a kipufogógáz füst- és szaganyagtartalma köré csoportosul, a közlekedésbiztonság (füst) és az érzékszervek (szaganyagok, főleg aldehidek) veszélyeztetése, valamint a kipufogó gáz koromtartalmában lévő rákkeltő anyagok miatt.

A dízelemisszióval és káros összetevőinek csökkentésével kapcsolatban először a *kipufogógáz-összetételt*, majd a dízelmotorban lejátszódó *égési folyamatot* vizsgáljuk. Foglalkozunk az égés mechanizmusával, és az égéstérben kialakuló égési zónákkal. Tárgyaljuk a kipufogógáz *egyes összetevői* kapcsán a mennyiségi változások összefüggését az égéssel és a motor működési paramétereivel. Különösen kihangsúlyozzuk a korom (füst)-képződés mechanizmusát, okait és a koromképződést befolyásoló tényezőket. A továbbiakban a káros dízelemisszió *csökkentésének lehetőségeit* foglaljuk össze és foglalkozunk az üzemanyag-adalékokkal elérhető füstcsökkentő hatással. Részletesen ismertetjük az ilyen hatású *adalékok szintézisével* kapcsolatos kísérleti munkánkat és ezek eredményeit. Végül bemutatjuk a füstcsökkentő adalékok *alkalmazástechnikai* (fékpadi- és járműkísérleti) *vizsgálatának* eredményeit is.

4.2.1. DÍZELEMISZIÓ

4.2.1.1. A dízelmotor kipufogó gázának összetétele

Szénhidrogéntípusú üzemanyagok teljes oxidációja során szén-dioxid és víz keletkezik. Ha az oxigén forrása a levegő, az égési folyamatban nitrogén-oxidok is keletkeznek. Egy adott mennyiségű üzemanyagra a teljes égéshez szükséges oxigén mennyiségét a következő egyenlet határozza meg (11):



Ha az üzemanyag-levegő keverékben a C, H és O aránya a fenti egyenlet szerinti sztöchiometrikus aránytól eltér, azaz a keverék üzemanyagban „dús” (az oxigén (levégő) mennyisége kisebb) vagy „szegény” (az oxigén (levégő) mennyisége nagyobb), az égéstermékek összetétele is eltér a sztöchiometrikustól. Az előző általános egyenlettel reprezentált égési folyamat dízelmotorban egyéb égéstermékek keletkezéséhez is vezet (12–15).

A dízel-kipufogógáz alkotói hasonlóak más, szénhidrogén-üzemanyagot használó motorfajtákéhoz és leginkább csak az alkotók koncentrációjában különböznek. A belsőégésű motorok kipufogó gáza tartalmazhatja az üzemanyag *teljes égésének termékeit* (szén-dioxidot, vízgőzt), az üzemanyag *tökéletlen égésének termékeit* (szén-monoxidot, elégetlen szénhidrogéneket, aldehideket, szénrézcskéket), a *beszívott levegőből eredő termékeket* (nitrogén, oxigén és különböző nitrogén-oxidok).

A belsőégésű motorok kipufogógázainak összetételét megvizsgálva megállapították, hogy az több mint 80-féle komponensből tevődik össze, amelyek közül a legfontosabbak a 4.2–1. táblázatban találhatók (4). Ezek többsége (a nitrogén, az oxigén, a vízgőz és a szén-dioxid kivételével) valamilyen mértékben toxikus. (A szennyező anyagok koncentrációjára a dízelmotoroknál egy megjegyzést kell tennünk. A dízelmotor nagy légfeszleggel üzemel, amely az égéstermékeket felhígítja. Ennek figyelembevételével – gyakorlatilag – a dízelemisszió káros hatása ugyanolyan *alúl* értékelendő, mint a benzinmotoroké.)

Belsőégésű motorok kipufogó gázainak összetétele

Gázkomponens	Mennyiség a kipufogó gázokban, tf%		Hatás az emberi szervezetre
	karburátoros motorok esetén	dízelmotorok esetén	
Nitrogén	74–77	76–78	nem toxikus
Oxigén	0,3–8,0	2–18	nem toxikus
Vízgőz	3,0–5,5	0,5–4,0	nem toxikus
Szén-dioxid	5,0–12,0	1,0–10,0	nem toxikus
Szén-monoxid	5,0–10,0	0,01–0,5	toxikus
Nitrogén-oxidok	0,8	0,0002–0,5	toxikus
Szénhidrogének	0,2–3,0	0,009–0,5	toxikus
Aldehidek	0,0–0,2	0,001–0,009	toxikus
Korom	0,04	0,01–1,1 ^x	toxikus
3,4-Benzpirén	10–20 ^x	10 ^{xx} -ig	karcinogén (rákkeltő)

^x g/m³-ben^{xx} a korom mennyiségére vonatkoztatott %-ban

A dízelmotorok kipufogógázának legkárosabb komponense a *korom*, amely az ismert hatásán kívül főleg azért veszélyes, mert felületén különféle rákkeltő anyagokat adszorbeál. A kipufogógáz szén-monoxid-tartalmát főleg a bányákban üzemelő motoroknál nem lehet figyelmen kívül hagyni. A nitrogén-oxidok, ha nagyobb koncentrációban vannak jelen, nagyobb veszélyt jelentenek, mint a szén-monoxid vagy az aldehidek, mert fotokémiaileg aktívak és a szennyezett levegőben lévő, el nem égett szénhidrogénekkel, ún. szmogot – füstködöt – képeznek.

A dízelmotorok emisszióját hétköznapi megnevezéssel *dízelfüstnek* nevezik. Ez az elnevezés nem helyes és nem pontos, de a dízelemisszó legkárosabb komponensének jelenlétéből eredő gondokat kétségtelenül kifejezi. A „dízelfüst” valamennyi emittált komponenst tartalmazza, tehát nem kizárólagosan jelenti a szilárd korom jelenlétét a kipufogógázban. Megjelenési formája szerint három típusa ismeretes: fehér-, kék- és feketefüst.

A fehér- és a kékfüstöt finom eloszlású vízgőz, el nem égett, részben krakkolódtott vagy oxidálódott szénhidrogének, el nem égett kenőolaj alkotja. Ez a füsttípus nem tökéletes égési folyamatban főleg hidegindításkor és üresjáratban jelentkezik. Az ilyen üzemi feltételek között uralkodó alacsony hőmérséklet miatt inkább közvetlen oxidáció, mint hőkrakkolás játszódik le, amely közbeeső égéstermékek kialakulásához vezet. Ezek a termékek a kipufogógázban kondenzált aromások alakjában jelennek meg. Ezt a füsttípust hidegfüstnek is nevezik.

A *feketefüst* igen kis méretű el nem égett szénrészecskékből áll. Főleg az intenzív gyorsítás és túlterhelés állapotában jelenik meg, és mértékét a rossz motorállapot jelentősen fokozza. Melegfüstnek is nevezik.

A dízelmotorok káros emissziójának csökkentése általában a *feketefüst csökkentésével* kapcsolatos, és az ilyen irányú kutatások a feketefüst keletkezésének megakadályozására írá-

nyulnak. A fehér- és a kékfüst – tehát az egyéb égés- és bomlástermékek – képződésének visszaszorítása többnyire a motorok helyes üzemeltetésével megoldható.

A kipufogógáz komponensei, az égéstermékek aránya a dízelmotor égésterében lejátszódó égési folyamat eredménye illetve függvénye. Az emisszió képződés mechanizmusának tanulmányozását, az emissziót befolyásoló tényezők vizsgálatát a dízelmotorban lejátszódó égés mechanizmusának megismerésével kell kezdeni.

4.2.1.2. A dízel- és benzinmotor égési folyamatának különbsége

A 4.2.1. táblázat adatai mutatják, hogy lényeges különbség van a benzin- és dízelmotorok kipufogó gázának összetételében. Ennek a különbségnek az oka elsősorban az égési folyamat mechanizmusának különbözőségével magyarázható.

Belsőégésű motorokban a folyékony üzemanyag zárt térben ég el. Szikragyújtású *benzinmotorokban* a gyújtás pillanatában az üzemanyag teljes mennyisége *homogén keverék* formában van jelen. A homogén keverék égése a gyújtógyertya szikrája után kezdődik, az égés a lángmagból indul ki és lángfront alakjában terjed az égéstér mindenegyes pontja felé.

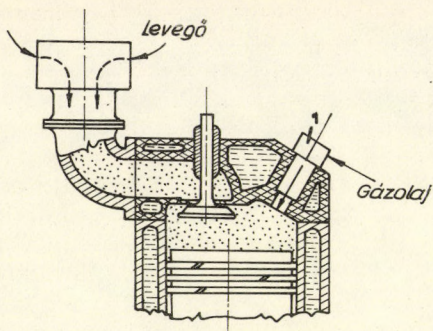
A dízelmotoroknál a *szívó* ütem alatt tiszta levegő kerül az égéstérbe. A beszívott levegőt a dugattyú összenyomja, miközben a nyomása 3–5 MPa-ra (30–50 at-ra), hőmérséklete pedig 700–900 °C-ra emelkedik. Ebbe az összenyomott levegőbe a fuvókán keresztül a felső holtpont előtt fecskendezik be az üzemanyagot (4.2–2. ábra). Az elporlasztott üzemanyag felmelegszik, majd meghatározott gyulladási késedelem után öngyulladással meggyullad és elég. A gyulladási késedelem (16) ideje néhány ezredmásodperc. Ez idő alatt homogén keverék nem alakul ki. A *dízelmotor* égésterében tehát *heterogén keverék* ég, ami azt jelenti, hogy az égéskamra mindazon helyein, ahol a keverék éghető, megindul az égés annak ellenére, hogy más helyeken az üzemanyag még folyadékfázisban van jelen.

Dízelmotoroknál az üzemanyag-levegő keverék képződésének eltérő sajátosságai mellett az égési folyamat mechanizmusában, így az *emisszióképződés mechanizmusában* is eltérések vannak a működési mód (kétütemű motor, négyütemű motor), az égéstér kialakítása (4.2–3. ábra, 4.2–4. ábra, 4.2–5. ábra és 4.2–6. ábra) és a töltés módja (szívó és feltöltött; az utóbbi mechanikus és turbófeltöltéses) szerint.

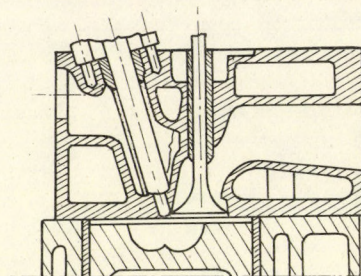
A továbbiakban az általános égési és emisszióképződési folyamat vizsgálatával foglalkozunk.

4.2.1.3. Az égés mechanizmusának és az emisszió képződésének modellje dízelmotorban

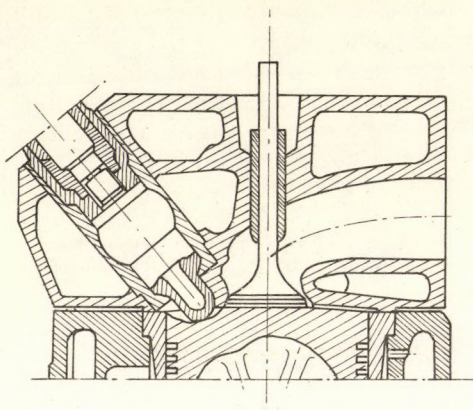
A belsőégésű motorokban az égés a tüzelőanyag (üzemanyag) éghető alkotóinak nagy sebességű oxidációja. Az égés – mind oxidációs folyamat – mindenképp kémiai reakciónak tekinthető. Az égés azonban – mint térben és időben lejátszódó jelenség – az oxidáció reakció elindításához és folyamatos fenntartásához egész sor fizikai feltétel kielégítését is igényli. Az üzemanyag égése a dízelmotor égésterében öngyulladással kezdődik. Az öngyulladáshoz éghető, tehát megfelelő arányú üzemanyag-levegő keverék létrejötte szükséges. Ezt az állapotot egy sor fizikai folyamat hozza létre. A fuvókán belépő folyékony üzemanyagsugár részre bomlik, *cseppképződés* jön létre. Az üzemanyagcseppek égéstérbe való behatolásának mértéke függ a



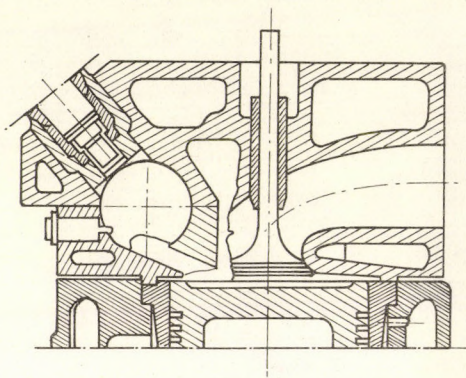
4.2-2. ábra A dízelmotor
1 befecskendezőfúvóka



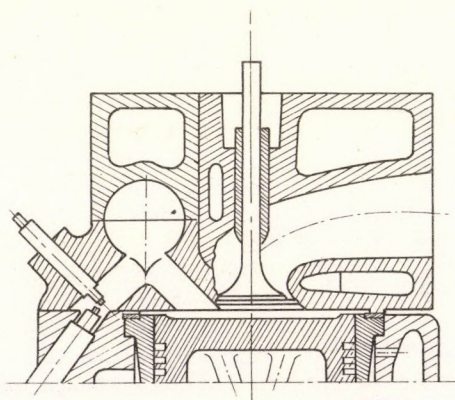
4.2-3. ábra Közvetlen befecskendezéses égéstér



4.2-4. ábra Előkamrás égéstér



4.2-5. ábra Örvénykamrás égéstér



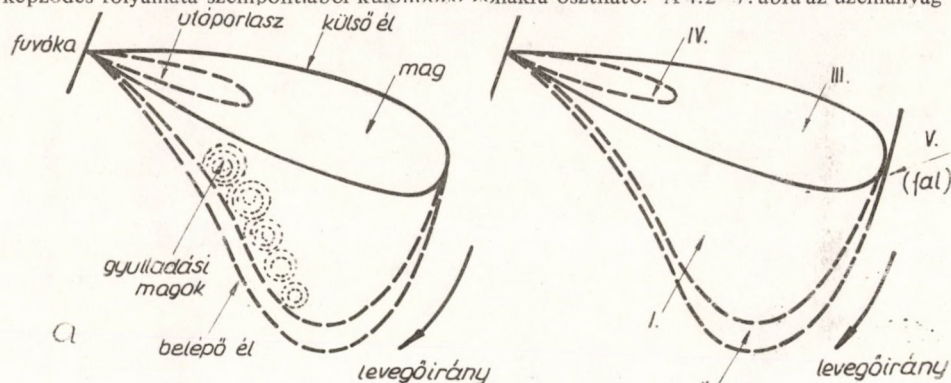
4.2-6. ábra Légkamrás égéstér

nyomásviszonyoktól, a befecskendezési időtől, a porlasztó fecskendő és az égéstér konstrukciójától, valamint az üzemanyag tulajdonságaitól. A folyékony üzemanyagcseppek ezután *felmelegedve elpárolognak*, és ezzel megindul a *gőzdiffúzió*, amelynek következtében éghető keverék jön létre. Az üzemanyag-levegő keverék képződésének mértéke az égéskamra felépítésétől és áramlási viszonyaitól függ.

A fizikai folyamatok következtében az üzemanyag-levegő keverék alkalmassá válik az öngyulladásra. A gyulladási késedelem periódusának vizsgálata alapján (17–19) bebizonyosodott, hogy az üzemanyag *öngyulladása* kémiai folyamatok eredménye. A gyulladási késedelem periódusában lejátszódó kémiai folyamatok kevésbé ismertek, még olyan modellfolyamatok esetében is, amelyeknél üzemanyagként jól definiált összetételű szénhidrogéneket alkalmaztak (20–21). A dízelmotor égésteréből vett minták alapján az égési folyamat korai szakaszában különböző összetételű szénhidrogének mellett peroxidokat és aldehideket is találtak. Ezek az átmeneti vegyületek nagyon lassú reakcióban keletkeznek majd egy kritikus koncentráció elérése után a felgyorsult láncreakció öngyulladásához vezet (18, 22).

4.2.1.4. Égési zónák

A befecskendezett üzemanyagsugárból levegővel kialakuló gázkeverék az égés és az emisszióképződés folyamata szempontjából különböző zónákra osztható. A 4.2–7. ábra az üzemanyag-



Q 4.2–7. ábra Az üzemanyagsugár felépítése és zónái
a üzemanyagsugár elnevezése
b égési zónák

sugár és az égési zónák elnevezését mutatja be (23). A zónák a beporlasztott üzemanyagcseppek nagyságában és az üzemanyag-levegő arányában különböznek egymástól. Külön égési zónaként tekintjük az üzemanyag fő tömege beporlasztását követő *utóporlasztásból* adódó zónákat (IV.) és a dugattyú falán lecsapódó *üzemanyag-folyadékfilmet* (V. zóna), melyek káros emisszió forrásai. A beporlasztott üzemanyagcseppek eloszlása az égéstérben különböző. A viszonylag nagy cseppek az üzemanyagsugár magjában és az ezt körülvevő zónában tömörülnek, míg a legkisebb cseppek mindig a belépő, külső zónában találhatók. Az üzemanyag cseppei közvetlen a belépésnél párolognak el először, míg a magban lévő cseppek feltételezhetően ekkor még folyadékfázisban vannak.

A dízelmotorok égésének nagy sebességű filmfelvételei (24, 25) azt mutatták, hogy az égési

folyamat első szakaszaként megjelölt öngyulladás az üzemanyagsugár belépő zónája közelében kezdődik. Gyulladás magok jönnek létre, amelyekből független lángfrontok indulnak ki, és ezek gyújtják meg a körülöttük lévő éghető keveréket. Az üzemanyagsugárnak ez utóbbi részét *lángszegény zónának* (I) nevezik.

Az I. zónában az égés tökéletes, mert az üzemanyag legjobban itt keveredik a levegővel.

Az üzemanyagsugár I. zónájától eltérően a II. zónában az égési feltételek hiányosak. A keverék nem képes gyulladásra vagy az égés fenntartására. (Ez a zóna felel meg a benzinmotorban a *kioltó zónának*.) Ebben a zónában az égés nem tökéletes, ezért ez a kipufogó gázban lévő szénhidrogének és részben oxidált termékek legfőbb forrásának tekinthető.

A III. zóna az *üzemanyag-sugármag*. Ebben a zónában az égés jellegét és az égési sebességet elsősorban az üzemanyag molekulák diffúziója és elpárolgásuk sebessége határozza meg. Az I. zónába stabilizálódott láng égéshője következtében ezek a fizikai folyamatok elég nagy sebességgel játszódnak le. A környező zóna égéshője következtében kialakuló diffúzió és a párolgási sebesség függ az üzemanyag-oxigén (levegő) helyi koncentrációjától, azaz függvénye a dízelmotor terhelésének. Részterhelésnél elegendő oxigén van az égéshez, így teljes égés játszódik le, teljes terhelésnél üzemanyagdús keverék alakul ki, amely tökéletlen égéshez vezet (25–29).

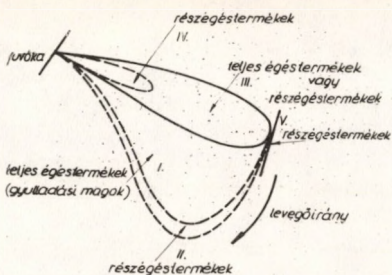
A porlasztás végén a porlasztó nyomás (kicsi) és az égéstér nyomása (nagy) közötti különbség határozza meg azt, hogy a IV. zónában az üzemanyagcseppek bekerülnek-e a megfelelő oxigéntartalmú zónába. Az üzemanyag-sugárvég a környező gázok magas hőmérséklete folytán a cseppek nagyságára kedvezőtlenül ható nyomásviszonyok ellenére könnyen elpárolog, könnyen bomlik és gyorsan elég. Az égés azonban a viszonylag alacsony oxigénkoncentráció miatt részleges.

A beporlasztott üzemanyagnak az égéstér belső hőmérsékletéhez viszonyítva hidegebb falfelülethez ütköző része folyadékfilmet képez. Ez az V. zóna. A folyadékfilm elpárolgása és bomlása az égéstérben és a falfelületen kialakult hőmérsékleti viszonyoktól, valamint az oxigéneloszlást befolyásoló keveredési viszonyoktól függ.

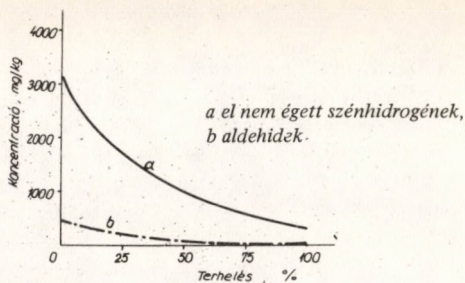
Az égéstérben lévő folyadékcseppek az elpárolgásuk alatt elérnek valamely egyensúlyi hőmérsékletet, és teljes elpárolgásukig ezen a hőmérsékleten maradnak (30). A fal hőmérséklete általában ennél az egyensúlyi hőmérsékletnél alacsonyabb, ezért a folyadékfilm párolog el és vesz részt legutoljára az égési folyamatban. Ha a környező gázok hőmérséklete és keveredése megfelelő, elegendő oxigén jut a fal közelébe, akkor a folyadékfilm könnyen elpárolog, az égés megindul. Ha nem, akkor az elpárolgott üzemanyag csak részben ég el és el nem égett szénhidrogének, részlegesen oxidált termékek és szénrészecskék kerülnek a kipufogó gázba.

A kipufogógáz összetételét tehát a zónák eltérő mértékű égési folyamatai határozzák meg. A 4.2–8. ábra az emittált szénhidrogének oxidációs fokát és zónaeredetét mutatja (23).

A következőkben sorra vesszük a kipufogógázt alkotó komponenseket és azokat a hatásokat, amelyek befolyásolják koncentrációjukat.



4.2-8. ábra Az emisszióképződés helyei



4.2-9. ábra

A terhelés hatása az el nem égett szénhidrogének és aldehidek részarányára

4.2.1.5. A kipufogógáz szénhidrogéntartalma

A dízel-kipufogógáz szénhidrogéntartalma elsősorban az üzemanyagból származó eredeti, a részben égetett és bomlott, valamint az újraképződött szénhidrogénekből áll, és csak kis része származik a kenőolajból.

A szénhidrogén-emisszió oka elvileg az, hogy az üzemanyag-levegő aránya a sztöchiometrikus aránytól eltér. (Sztöchiometrikus arányú keverék égésekor a kipufogógáz csak a levegő és a kipufogógáz által továbbcsordított üzemanyag-szénhidrogént tartalmaz.) Az I. zónán kívül valamennyi égési zóna és hely szénhidrogénforrás annak következtében, hogy a motorüzem alatt ezekben a zónákban az üzemanyag-levegő aránya a sztöchiometrikus aránynál nagyobb. Az üzemanyag-levegő arány növekedése egyrészt lerövidíti a reakcióidőt és alacsonyabb oxigén (levegő) koncentrációt eredményez, másrészt a nagyobb mennyiségű üzemanyag égése növeli mind a fizikai folyamatok (cseppképződés, elpárolgás, diffúzió), mind a kémiai folyamatok sebességét. E két tényező azt eredményezi, hogy az üzemanyag-levegő arány (a terhelés) növelésével a szénhidrogénarány az emisszióban csökken (31-33). A 4.2-9. ábra az emittált szénhidrogén mennyiségének változását mutatja a terhelés (üzemanyag-levegő) arány változásának függvényében.

Az emittált szénhidrogének kémiai összetétele rendkívül különböző, és általában az eredeti üzemanyag összetételétől is eltérő. Ennek az az oka, hogy az üzemanyag-szénhidrogéneket az égési folyamatban keletkező gyökök (főleg hidrogén) (26-27) iniciálják a következő egyenlet szerint:



a keletkezett szénhidrogényökök pedig összekapcsolódnak.

A dízelmotor kipufogógáza gyűrűs, nagy C/H arányú komponenseket is tartalmaz (34). Ezek főleg az égési folyamatban képződött szénrészecskékhez kapcsolódnak és azok felületén adszorbeálódva jutnak a levegőbe (összetételükről később).

4.2.1.6. A kipufogógáz aldehidtartalma

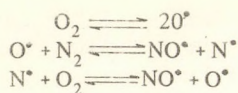
A kipufogógáz *aldehidtartalma* főleg a II. zónából származik. Az üzemanyag égése előtt a legnagyobb koncentrációban a gyulladási magok környezetében lévő keverékben halmozódik fel. A gyulladási magokban stabilizálódott láng következtében az aldehidek eléghetnek vagy továbbjutnak a II. zónába és mivel itt a legkisebb az oxigénkoncentráció, innen égés nélkül a kipufogógázba jutnak. Az aldehidek mennyisége függ az üzemanyag-levegő arányától azaz terheléstől. Növekvő terheléssel adott határig az aldehidek mennyisége csökken (4.2–9. ábra) (31, 32). Igen nagy terhelésnél az aldehidemisszió növekedését figyelték meg (34–36).

A dízel-kipufogógáz kellemetlen szagát többnyire aldehidek okozzák (37–40). Az aldehidek mellett azonban más kellemetlen szagú vegyületek jelenlétét is kimutatták (alkilbenzolok, indánok, tetralinok, indének) (41).

Mivel ezeknek az összetevőknek a koncentrációja változik a motor típusával, működési jellemzőjével és az üzemanyag minőségével, a kipufogógáz szagának erőssége szintén változik.

4.2.1.7. A kipufogógáz nitrogén-oxid-tartalma

Az égési folyamat alatt az égéster különböző zónáiban eltérő koncentrációban képződik *nitrogén-oxid*. A nitrogén-oxid képződésére különböző elméletek ismertek (42–47), de közülük a legszélesebb körben elfogadott (48) mechanizmus szerint az égési folyamatban elért igen magas hőmérsékleten a molekuláris oxigén disszociációjából keletkezett oxigénatom láncreakciót iniciál:



A hivatkozott mechanizmus szerint az N-atom nem kezd láncreakciót, mert egyensúlyi koncentrációja az égési folyamat alatt az atomos oxigénhez viszonyítva kicsi. Ennek következtében a nitrogén-oxid-képződés mértéke mindenkor az égési zónák helyi oxigénkoncentrációjának és helyi hőmérsékletének a függvénye.

Az égési zónákban keletkező nitrogén-oxid mennyisége az égési folyamat előrehaladásával fokozódik. Nitrogén-oxid nagyobb sebességgel képződik dús keverékben, mint sztöchiometrikus vagy sovány keverékben (43).

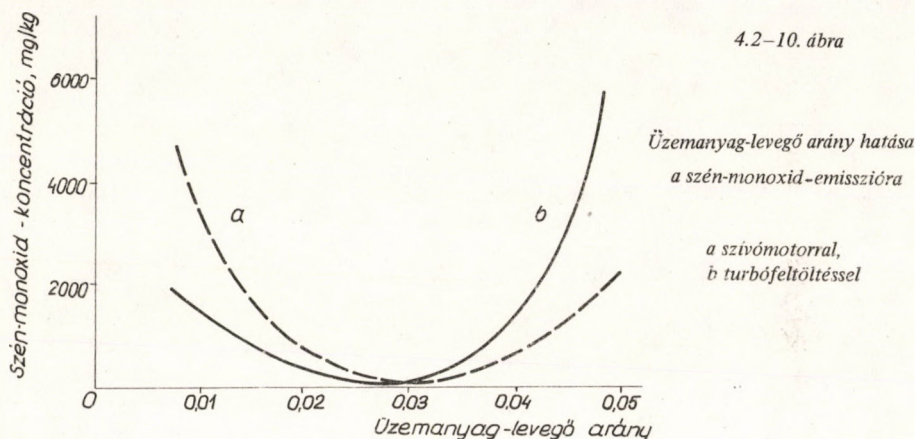
A nitrogén-oxid mennyiségét növeli a kipufogó gázban az üzemanyag-levegő arányának és a befecskendezési időnek a növekedése, valamint a turbofeltöltés, míg a motor sebessége és a kipufogó gáz recirkulációja csökkenti (47). Az üzemanyag típusa és cetánszáma lényeges a nitrogén-oxid képződésben. Kis cetánszámú üzemanyag nagyobb nitrogén-oxid koncentrációt eredményez a kipufogó gázban (49–50).

A dízel-kipufogógáz nitrogén-oxid-koncentrációja egyébként kisebb, mint a benzinmotoroké.

4.2.1.8. A kipufogógáz szén-monoxid-tartalma

A szén-monoxid a szénhidrogén-üzemanyag átmeneti égésterméke. Az égés előrehaladásával a szén-monoxid oxidációja tökéletessé válik és széndioxid keletkezik, amely nem toxikus. A $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ oxidáció az oxigén és a különböző oxidációs termékek közötti rekombinációs reakción keresztül megy végbe. Ha az oxigénhiány, az alacsony hőmérséklet, vagy a rövid tartózkodási idő miatt ez a reakció nem teljes, a szén-monoxid eltávozik a kipufogó gázzal.

Az égés korai szakaszában szén-monoxid az I. és II. zónahatáron képződik (4.2–8. ábra), mivel itt nem elég nagy a helyi hőmérséklet a teljes oxidációhoz. Az I. zónában nincs CO képződés, mert elegendő az oxigén és a gázhőmérséklet az átmeneti szén-monoxid teljes égéséhez. A III. zónában és a falnál a szén-monoxid képződés mértékét az oxigénkoncentráció és a környező gázhőmérséklet mellett a keveredés intenzitása és az oxidációra rendelkezésre álló idő határozza meg. Az égési zónák oxigénkoncentrációját befolyásoló üzemanyag-levegő arány (a terhelés) hatással van a szén-monoxid képződésre. Kis terhelés esetén a gázhőmérséklet alacsony, a szén-monoxid-emisszió viszonylag nagy, a terhelés növekedésével a szén-monoxid-emisszió csökken a gázhőmérséklet növekedése miatt. Az üzemanyag-levegő arány további növekedése ismét növeli a szén-monoxid-emissziót, mert csökken az oxigénkoncentráció és rövidül a reakcióidő (4.2–10. ábra). (33).



4.2.1.9. A kipufogógáz koromtartalma

A dízel-kipufogógázban számos okból kerül szénrészecske (korom). A dízelmotorban az üzemanyag a komprimált levegőbe való befecskendezés után különböző mennyiségű levegőt tartalmazó zónán megy keresztül. Amint a levegő mennyisége a sztöchiometrikus arány alá csökken, az égés nem tökéletes, szénrészecskék keletkeznek. Az üzemanyag egy része az égési zónákban krakkolódik és dehidrogéneződik, nehezen éghető elemi szén képződése közben. Nagy mennyiségű szén képződik a kondenzálódási reakciók eredményeképpen is. Az átmeneti szén-monoxid is szén (korom) kiválása közben alakul szén-dioxiddá.

A dízel-kipufogógázban megjelenő szilárd szénrészecskékre a szakirodalomban különféle elnevezések használatosak, ezek közül a legáltalánosabb a korom elnevezés, a folyamat jelölésére pedig a korom- és füstképződés.

A korom röntgenspektroszkópiai felvételek szerint grafitstruktúrát mutat hexagonális egy ségekkel, amelyek lemezekké kapcsolódnak. Általában 10–20% hidrogént is tartalmaznak, amelyek kémiaiilag kötöttek. Ezek alapján erősen hasonlít a korom szerkezete a poliaromás szén-hidrogének szerkezetéhez (61/1).

Szénhidrogénlángban a *koromképződés* fizikai és kémiai folyamatok eredménye. A folyamat tanulmányozása igen bonyolult, mert nem egyedi, egymástól jól elkülöníthető, hanem összekapcsolódó részfolyamatokról van szó (51–57). A koromképződés pontos mechanizmusa nem ismert. A koromképződésre vonatkozó különböző elméletek legtöbbje megegyezik abban, hogy a korom policiklusos aromás vegyületek képződése útján keletkezik (58–61). Másrészt a szénhidrogénláng elektromos sajátosságainak tanulmányozásával megállapították, hogy töltött részek, különösen pozitív ionok vannak jelen és ezek fontos szerepet játszanak a koromképződésben (62, 63).

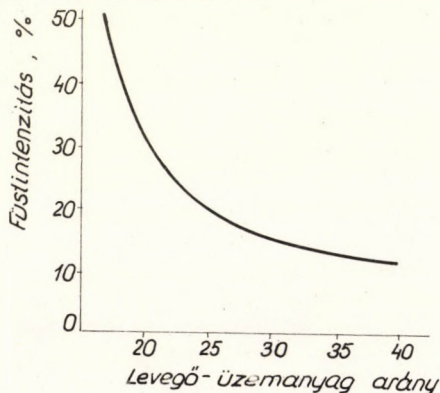
Az égési zónákban különböző mértékű koromképződés megy végbe. Az I. zónában a koromképződést már az égés korai szakaszában megfigyelték (64), de ezek a részecskék nem jutnak a kipufogó gázba, mert elegendő oxigén jelenléte miatt elégnak.

A koromképződés fő forráshelye a porlasztott üzemanyagsugár magja és annak lecsapódási helye az égéstér fala. Különösen nagy terhelés esetén ugyanis a kis oxigénkoncentráció és a magas gázhőmérséklet következtében a krakkolódás közben keletkező szénhidrogényökök és átmeneti ionok között újraképződési reakciók játszódnak le. Ezek kapcsán nagyobb forráspontú komponensek képződnek, amelyek könnyen kondenzálódnak folyadékseppé, így a koromképződés kiindulási magjaivá válnak.

4.2.1.10. A koromképződést és füstképződést befolyásoló tényezők

A koromképződés mértéke függ az *üzemanyag-levegő arányától*, az *üzemelési módtól*, az *üzemanyag tulajdonságaitól*.

A 4.2–11. ábra a levegő/üzemanyag arány függvényében a füstintenzitás változását mutatja. Ez a változás azt mutatja, hogy amennyiben a keverékben az üzemanyag feldúsul, intenzív füstképződés lép fel. Ugyanez a hatás érvényesül akkor is, ha helyi oxigénhiány alakul ki inhomogén keverék képződése miatt. Az üzemanyag-túlادagolás vagy helyi oxigénhiány a befecskendező rendszer szabályozásával függ össze, amelynek helyes beállítása egyúttal a füstintenzitás csökkentésének egyik lehetséges módját is jelöli.

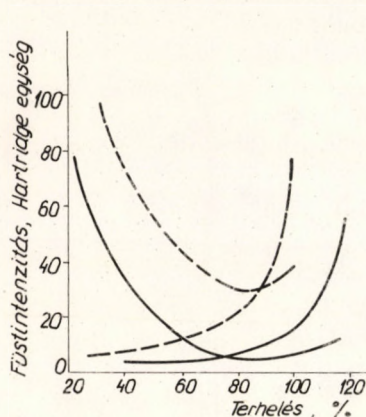


4.2–11. ábra Füstintenzitás változása a levegő-üzemanyag aránnyal

A dízelmotor terhelésének növekedésével a kipufogógáz füstűrűsége fokozódik (4.2–12. ábra). A terheléssel nő a gázok hőmérséklete és csökken az oxigénkoncentráció. Ezzel összefüggésben intenzívebb krakkolódás megy végbe, amely a koromrészecskék számának növekedéséhez vezet.

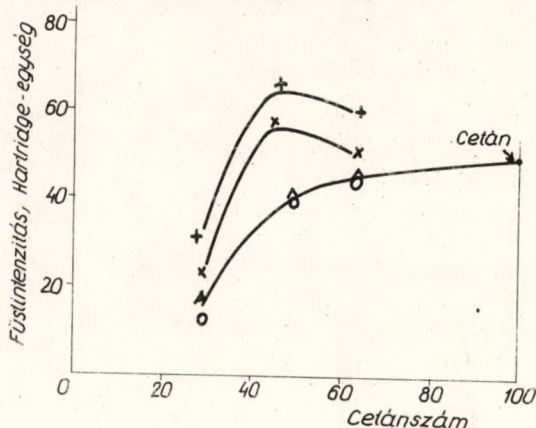
A füstintenzitás tekintetében eltérés van a szívó- és turbófeltöltéses dízelmotorok között is. A turbófeltöltéses motorok kipufogó gáza kevesebb füstöt tartalmaz, a szívómotoroknál pedig fordulatszámuk növekedésével növekszik a füstűrűség.

Az üzemanyag minőségét illetően a füstintenzitás mértékét a cetánszám, az illékonyság befolyásolja (65). Az üzemanyag cetánszámának növekedése intenzív füstintenzitás növekedést okoz (66) (4.2–13. ábra). Az üzemanyag illékonyságára vonatkozó vizsgálati eredmények nem egyér-



4.2-12. ábra

Füstintenzitás változása a terheléssel
 ————— közvetlen befecskendezésű dízelmotor
 - - - - - közvetett befecskendezésű dízelmotor



4.2-13. ábra.

Az üzemanyag cetánszámának hatása a füstintenzitásra
 + aromás/paraffinos (közepes fp: 250 °C)
 x aromás/paraffinos (közepes fp: 200 °C)
 Δ paraffinos (közepes fp: 250 °C)
 o paraffinos (közepes fp: 200 °C)

telműek (65, 67). Az üzemanyag illékonysága a porlasztáson belüli cseppképződésre, a cseppek méretére van hatással. Az üzemanyagcseppek méretének változása befolyásolja az égési és emiszióképződési folyamatot, de ez a befolyás nem minden esetben előnyös. Kisebb cseppek jobban keverednek a levegővel, ebben az esetben az égés tökéletesebb, de ugyanakkor kisebb az üzemanyagcseppek behatolásának mértéke is az égéstérbe, ez a hatás pedig hátrányos. Az üzemanyag illékonysága és ennek hatása az üzemanyag kémiai összetételével kapcsolatos. Aromástartalmú üzemanyag jobban növeli a füstintenzitást, mint a nyíltlancú, paraffinos üzemanyag (68).

A dízel-kipufogógáz koromtartalma az égési folyamatban keletkező poliaromás szénhidrogének adszorbenése. A 4.2-2. táblázat a korom felületén adszorbeálódott, azonosított poliaromás vegyületeket sorolja fel (69). (A táblázat modellkísérletben keletkező poliaromás vegyületeket tartalmaz. Üzemanyag: petróleum és benzol.) A dízel-kipufogógázban lévő korom felületén adszorbeálódott policiklusos aromás vegyületek száma ennél nagyobb. A policiklusos aromás vegyületek toxikus, karcinogén hatása jól ismert, ami a finoman diszpergált koromrészecskék káros biológiai hatását még tovább fokozza (70–71).

Petróleum és benzol égésének termékei között azonosított policiklusos aromás szénhidrogének

Sor-szám	Név	Az aro- másgyű- rűk száma	Sor- szám	Név	Az aro- másgyű- rűk szá- ma
1.	Indék	1	19.	Benzo-fluorén	3
2.	Naftalin	2	20.	Metil-fluorantén	3
3.	Metil-naftalin	2		+	
				Metil-pirén	4
4.	Bifenil	2	21.	Benzo (ghi) fluorantén	4
5.	Bifenilén	2			
6.	Acenaftilén	2	22.	Ciklopenta(cd)-pirén	4
7.	Acenaftén	2	23.	Metil-ciklopenta (cd)- pirén	4
8.	Metil-bifenil	2	24.	Benzo fluorantén	4
9.	Fluorén	2.	25.	Benzo (e)pirén	5
10.	Metil-acenaftilén	2		+	
12.	Fenantrén	3		Benzo (a)pirén	5
	Antracén	3	26.	Perilén	5
13.	Metil-fenantrén	3	27.	Indén (1,2,3-cd)- pirén	5
14.	4H-ciklopenta-(def) fenantrén	3	28.	Benzo(ghi)-perilén	6
15.	2-Fenil-naftalin	3		+	
16.	Fluorantén	3		Antantrén	6
17.	Benzacenaftilén	3	29.	Koronén	6
18.	Pirén	4			

4.2.2. A DÍZELMOTOROK KÁROS EMISSZIÓJA CSÖKKENTÉSÉNEK LEHETŐSÉGEI

A dízel-kipufogógáz minden egyes káros összetevőjének csökkentésére való törekvés akkor lehet a legeredményesebb, ha az üzemanyagot, a motort és égési folyamatot egyetlen egységnek tekintjük, és használatát eszerint alakítjuk ki vagy eszerint módosítjuk. A benzinmotortól eltérően a keverék a dízelmotorban heterogén, ezért a káros szennyezőanyagokat, különösen a füstöt és szagot tökéletesen megszüntetni szinte lehetetlen, de ugyanakkor jól vissza lehet szorítani.

4.2.2.1. Emissziócsökkentés a műveleti paraméterek módosításával

A dízelemisszió csökkentésének számos lehetősége ismeretes. Ezeknek többnyire egy-egy komponensre nézve van csökkentő hatása. A dízelemisszió befolyásolható a motor vagy *működési paramétereinek módosításával*. Az üzemanyag *befecskendezésének késleltetése* csökkenti a kibocsátott gázok mennyiségét ugyanakkor több a füst és rosszabb a hatásfok. A közvetlen befecskendezés helyett alkalmazható *előkamra* csökkenti a szénhidrogének mennyiségét, a NO_x -tartalmat, de kb. 10–20%-ban nagyobb a fajlagos üzemanyagfogyasztás. Az égéstermékek *űrakeringetése* hatékonyan csökkenti a nitrogén-oxid mennyiségét, de nagy terhelésnél növeli a korom mennyiségét.

A nitrogén-oxid-emisszió csökkentésének igen hatékony módszere, ha az üzemanyagba vizet kevernek és olaj-víz emulziót hoznak létre.

A *víz-üzemanyag mikroemulzióval* működő dízelmotorokban az égés tökéletesebb, amelynek következtében csökken a kipufogó gáz koromtartalma, valamint a nitrogén-oxid, szén-monoxid és kén-dioxid mennyisége.

A felhasznált víz mennyisége különböző, 5–25% között változhat. A víznek két lényeges funkciója van:

a) a víz a gyors felmelegedéskor az üzemanyagcsepp belsejében hirtelen elpárolog és mikroexploziója révén az üzemanyagcseppeket atomizálja, ezáltal megnöveli a felületet, homogénebb lesz a keverék, így tökéletesebb lesz az égés.

b) a víz elpárolgása következtében csökken az átlagos láng hőmérséklet, ezáltal elkerülhetők a lokális túlmelegedések, ami a nitrogén-oxidok mennyiségének csökkenéséhez vezet.

Ilyen adatokat mutatunk be a 4.2–3. táblázatban.

4.2–3. táblázat

Gázolajjal és emulziós gázolajjal működő dízelmotor kipufogógázainak összehasonlítása

Emissziós gázok	Gázolaj önmagában	Emulziós gázolaj
NO_x , mg/kg	180	70
Szénhidrogének (CH_4 -ben), mg/kg	550	130
CO , %	0,05	0,01
Korom, g/m ³	0,08	0,02

Emulziós gázolaj összetétele, kg/100 kg:

66,0 gázolaj

1,0 szorbitán-szeszkviolet

3,0 metanol

30,0 víz

Az üzemanyaghoz néhány tized százalékban alkalmazott *adalékok* szintén jelentős füstcsökkentést eredményeznek. A füstcsökkentő adalékok alkalmazása az egyéb módszerek közül a leggazdaságosabb. Ezekről a továbbiakban bővebben lesz szó.

Kedvezően hat az égési folyamatra és az emisszióképződésre is a különféle *segédüzemanyagok* használata. Alkalmas segédüzemanyagok, pl. a benzin, az etanol, a folyékony propán használata intenzív füstcsökkentést eredményez. A járulékos üzemanyag használatának módszere a kettős-üzemanyag-módszer, a motorüzem pedig a kettősüzemanyag-üzem. A segédüzemanyag beadása az üzemanyag-szívócsőbe történik.

4.2.2.2. A kipufogógázok utólagos tisztítása

A káros emisszió csökkentésének módja a már képződött kipufogógáz tisztítása.

A legelső módszerek egyike azon a felismerésen alapult, hogy gyors hűtéssel és/vagy az áramlási irány, illetve a keresztmetszet változtatásának hatására a gőzhalmazállapotú légszennyező vegyületek kondenzáltathatók (*kondenzálási módszer*).

Részletesen foglalkoztak az *elektrosztatikus* leválasztással, azonban a jelentős költség és a csekély hatások miatt nem alkalmazzák.

A kellemetlen *szaganyagok maszkírozásával* (illatanyagok hozzáadásával való szagelfedés) végzett kísérletek sem hozták meg a kívánt eredményt.

Az *abszorpció és adszorpció eljárások* a kis tisztítási hatások miatt nem gazdaságosak.

A *termikus és a termokatalitikus* utóégetés is megfelelő, amennyiben a kipufogógázok oxigéntartalma, hőmérséklete és a tartózkodási idő elegendő. A káros komponensek termokatalitikus módszerekkel jobban eltávolíthatók, mint katalizátorok alkalmazása nélkül.

A kipufogógázok tisztítására kidolgozott katalizátorok, hordozók, reaktorok, segédberendezések, kapcsolások és elrendezések száma óriási.

A gyakorlatban megvalósított eljárásokban *nemesfém* (Pt, Pd) katalizátort használnak, méhsejt alakú kerámia hordozón, egyenes átömlésű, politróp működésű reaktorban, melyet a túlmelegedés elkerülésére hőérzékelővel, a dugulás kiküszöbölésére pedig nyomásmérővel (vagy csatlakozási lehetőséggel) látnak el.

Elméletileg a szén-monoxid, a szénhidrogének és a korom szén-dioxiddá és vízgőzzé ég el, a nitrogén-oxidok 10–70%-os egyidejű csökkenése mellett. Gyakorlatilag azonban az alacsony hőmérséklet miatt a katalizátor a kormot nem tudja elégetni. A katalizátor felületre lerakódott korom, valamint egyéb szennyezés (amely pl. fémtartalmú füstcsökkentő adalékok bomlástermékei) csökkenti az aktivitást és csökkenti a motor teljesítményét, ezért a normális karbantartási időszakban (kb. 150–200 üzemóra után) a katalizátort tisztítani kell. Az üzemanyaghoz adott füstcsökkentő adalék fémtartalmú bomlástermékei a katalizátor felületről lemoshatók, így a katalizátorfelület regenerálható.

Laboratóriumi, fékpadi és üzemi mérések alapján Intézetünk *katalitikus légtisztító berendezést* fejlesztett ki korlátozott szellőzésű munkahelyeken üzemelő *dízelmotoros berendezések* levegőszennyezésének csökkentésére. A berendezés kettős feladatot lát el: a fémhordozós vékonyréteg katalizátor csökkenti a kipufogó gázok káros szennyeződését, valamint hangtom-

pítóként is működik. A kedvező laboratóriumi eredményeket követően 6 db bolgár gyártmányú motoros rakodó targoncára felszerelt katalitikus oxidációs berendezést alakítottunk ki, amelynek konverziója 60–200 Pa (6–20 v.o. mm) nyomásesés mellett, 250 °C hőmérsékleten átlagosan 80% a szén-monoxida és 70% a szénhidrogénekre. A hat berendezés eltérő üzemi kultúrájú helyeken működik. 1000 üzemóra után nem tapasztalható hatékonyságcsökkenés, a berendezések működésének rendszeres ellenőrzése tovább folytatódik. Laboratóriumi adatok szerint a várható élettartam 8000–10000 üzemóra.

A káros emisszió, különösen a füstkibocsátás szabályozásában legfontosabb tényezőnek a megfelelő *motorkarbantartást* tekintik. Az elpiszkolódott üzemanyag és levegőszűrők, a befecskendező rendszer helytelen beállítása (megváltozott előbefecskendezés, időtartam, mennyiség), a rosszul konstruált motor, égéster és kipufogórendszer, a karbantartás elhanyagolása, a kopott dugattyúgyűrűk és szelepek nagymértékű füstölést okoznak. Ezek megfelelő műszaki állapota a füstintenzitás csökkentése mellett elősegíti a motor gazdasági üzemeltetését és növeli a motor élettartamát is.

4.2.2.3. Dízelmotor kipufogógáza füsttartalmának csökkentése üzemanyagadalékkal

A dízelemiszió csökkentése általában a füstölés (fekete füst) csökkentésével kapcsolatos. Ennek a módszernek számos előnye van más módszerekkel szemben, mert nem igényli a motor konstrukciójának megváltoztatását, nem csökkenti a motor teljesítményét és az üzemanyag-felhasználás gazdaságossági mutatóit sem, ezen kívül viszonylag egyszerűen alkalmazható. *Füstcsökkentő adalékként* számos vegyületet kipróbáltak. Ezek többnyire mangán, ólom, réz, króm, vas, bárium, kalcium és magnéziumtartalmú szerves vegyületek (72–82).

A füstcsökkentő adalékok *hatásmechanizmusa* jelenleg még tanulmányozás állapotában van. A hatásmechanizmus alapját a koromképződés folyamatának befolyásolásában kell keresni. Előzőekben már volt arról szó, hogy a koromképződés magképződési folyamattal kezdődik, amelyben aktív magként szerepelnek az égési folyamatban képződött ionok. Egyes kutatók a füstcsökkentő adalékok szerepét abban találták, hogy a fém ionizálódik a lángban, elektromagnetikát termel, amelyek gyorsan közömbösítik ezeket az ionvegyületeket (82).

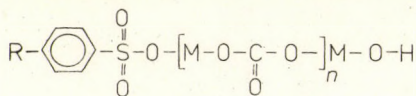
Más elméletek szerint a kipufogó gáz füstintenzitása azért csökken, mert adalékok jelenlétében csökken a koromszemcsék konglomerátumainak képződése, a kisebb koromszemcsék pedig könnyebben elégnek (83). Megállapították azt is, hogy különösen báriumtartalmú adalékok esetében a korom (szén) gyulladási hőmérséklete csökken, ami csökkenti a kipufogó gáz füstintenzitását (84). Az égési folyamatról készült nagy sebességű filmfelvételek alapján azt feltételezik, hogy az alkáliföldfém-tartalmú adalékok füstcsökkentő hatása az üzemanyag szénhidrogénjei oxidálódási és dehidrogéneződési folyamatainak inhibálásán alapszik (85). Egyes szerzők úgy tekintik, hogy a füstcsökkentő adalékok hatása kettős. Egyrészt diszpergálni képesek a koromszemcséket, másrészt mint promotorok részt vesznek az üzemanyag égési folyamatában, csökkentve ezzel a kipufogógáz átlagos koromtartalmát (86).

4.2.3. ALKÁLIFÖLDFÉM-TARTALMÚ FÜSTCSÖKKENTŐ ADALÉKOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS ALKALMAZÁSTECHNIKAI VIZSGÁLATA

A Magyar Ásványolaj- és Földgázkísérleti Intézet évtizedek óta foglalkozik különböző típusú adalékok előállításával. Ezek az adalékok motorkenőolajban kerülnek felhasználásra, de az *alkilbenzol-szulfonsav* alapon előállított alkáliföldfém-tartalmú adalékok előnyös tulajdonságokkal rendelkeznek mint dízel-üzemanyagadalékok is. Néhány tizedszázalékban felhasználva ugyanis jelentősen csökkentik a dízel-kipufogógáz füstintenzitását.

4.2.3.1. Alkilbenzol-szulfonsav alapú füstcsökkentő adalék

Intézetünkben – a MÁFKI-ban – szintetizált füstcsökkentő adalék kémiaiilag az *alkilbenzol-szulfonsav* hiperbázisos fémkarbonátja. Hiperbázisosnak nevezik azokat a fémtartalmú – tehát hamutartalmú – adalékokat, amelyek bázistartalékkal rendelkeznek annak következtében, hogy az adalékmolekula a kiindulási sav semlegesítéséhez szükséges ekvivalens fémtartalom többszörösével rendelkezik. A vegyületek valószínű képletét a 4.2–14. ábra mutatja be. Az adalék-



4.2–14. ábra A hiperbázisos adalék valószínű képlete

$$n = 1 \dots 5$$

R = alkillánc

M = Ba, Ca, Mg

molekula olajoldható, amelyet az alkillánc biztosít. A szulfoncsoporthoz kapcsolódó fémkarbonát egységekből álló molekularész fémkomponense lehet: bárium, kalcium és magnézium. Az Intézetünk által kidolgozott és üzemben előállított termékek márkajelzései a következők: a báriumtartalmú adalékoké M–255, a kalciumtartalmú adaléké pedig M–256.

Az adalékmolekula összetett hatású. A molekula R-Ar-SO₂-O-M-O-... része a detergens típusú adalékok összetételével egyezik. Ez a molekularész tehát mint detergens hat, tisztántartva a motor üzemanyagrendszerének elemeit. A molekula szeretlen hányadából az égés során keletkező oxidok, peroxidok pedig katalizálják az égési folyamatot, és így csökkentik a füstképzés mértékét.

A hiperbázisos adalékok szintézisének vizsgálata számos kémiai és technológiai probléma tanulmányozását jelenti.

4.2.3.2. Hiperbázisos adalékok előállításának sémája

Ismeretes, hogy valamely egyértékű sav kétértékű bázissal semleges (vagy normál) vagy bázisos sót képezhet a komponensek molarányától függően. Egy R-Ar-SO₃H általános képletű szulfonsav esetében tehát az (R-Ar-SO₃)₂M általános képletű semleges (vagy normál), vagy az R-Ar-SO₃-M-OH általános képletű bázisos só keletkezhet, ahol M: Ba, Ca, Mg; R-Ar-szénhidrogénegyek.

A semleges só fém tartalma egyezik a fém tartalommal, amely a kiindulási sav savhidrogénjeinek semlegesítésekor a molekulába elméletileg beépülhet. A semleges sók előállítása során azt tapasztalták, hogy a semlegesítő komponens mennyiségének megnövelésével a semleges sók képesek bizonyos mennyiségű fénoxid vagy -hidroxid megkötésére, „szolubilizálására” (87). Az így előállított adalékok olajoldata Tyndall-hatást mutatott, feltételezhetően tehát kolloidálisan szuszpendált állapotról van szó. Az ilyen sókat kettős sóknak nevezték el és ezek voltak az első adaléktípusok, amelyek bizonyos semlegesítő képességgel rendelkeztek.

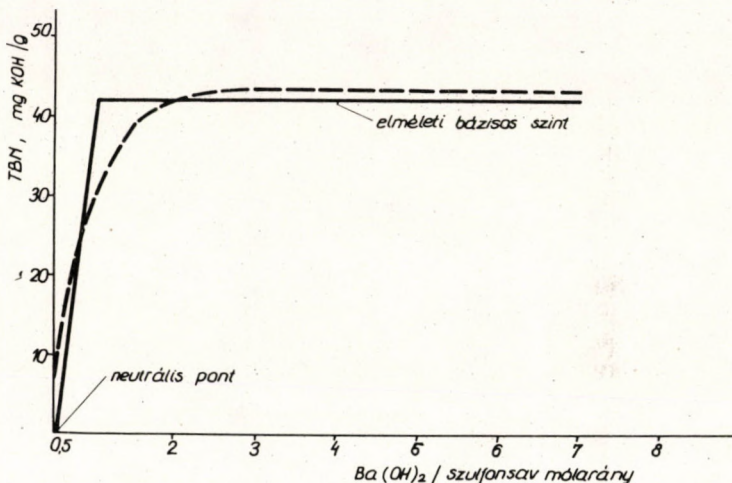
A bázisos szerkezetű só (88) az előzőkhöz (az ún. kettős sókhoz) képest a bázisos jellegű csoportot kémiai kötésben tartalmazza.

Azok a folyamatok, amelyekkel ezek a sók előállíthatók, lényegében egyszerű műveletek (komponensek összekverése, hőtartása, tisztítása).

Az adalékmolekula bázisos karakterét a teljes bázisszám: TBN (Total Basic Number) jellemzi, amely a minta 1 g-jára vonatkozik és mgKOH ekvivalensben kifejezve azt a savmennyiséget jelenti, amely az összes bázis teljes semlegesítéséhez szükséges. A semleges sók teljes bázisszáma zérus.

Az adalékmolekula bázisos karakterének további növelésére a semlegesítő komponens mennyiségének növelése kínálkozik. Kísérletileg bizonyítható azonban, hogy ez az út nem járható.

A 4.2–15. ábra báriumtartalmú adalékok esetében mutatja azt a változást, amelyet a semlegesítő komponens szulfonsavra vonatkozó molarányának növelésével kaptunk. (A szaggatott vonal a kísérleti minták adatainak változását mutatja, míg a folytonos vonal számított érték.)



4.2–15. ábra Az adalék bázisszámának változása a semlegesítő komponens mennyiségének növelésével

Kísérleti adatokból az látszik, hogy a semlegesítő komponens mennyiségének növelése nem eredményezi az adalék bázisságának lineáris emelkedését.

Ahhoz, hogy az adalékmolekula határozott hiperbázisos karakterű legyen, új komponens szükséges a reakcióhoz, amelyet a hiperbázisos sók szintézisében promotornak nevezünk. Promotorként főleg alkoholokat, fenolokat, alkilfenolokat, alkilfenolok szulfidjait, foszfort tartalmazó szerves savakat, aromás karbonsavakat és karbonilvegyületeket, glikolokat, aminokat, ammónium-karbonátot, ammónium-hidrokarbonátot alkalmaznak. A promotoron kívül a szintézishez olyan savas komponens jelenléte is szükséges, amely a semlegesítő komponenssel együtt

a promotorral átmeneti komplexet képez. Ennek az átmeneti komplexnek a beépülése a savba biztosítja az adalék hiperbázisosságát.

A hiperbázisos adalékok szerkezetének kialakulására számos elképzelés van. Ezek az elképzelések többnyire csak a szabadalmi irodalomban találhatók. Nem kívánjuk felsorolni az igen nagyszámú szabadalmat, mert a szabadalmi irodalmak természetüknél fogva főleg a technológiai megoldásokat alátámasztó – és nem kísérletileg egzakt módon bizonyított – elméleteket közölnek. Annyi azonban megállapítható, hogy legtöbb esetben az adalékot valamilyen diszpergáló vegyület által stabilizált kolloidális rendszernek tekintik. A diszpergáló vegyület a semleges só, amely a fémoxidokat, -hidroxidokat, vagy karbonátokat képes olajoldatban jól diszpergált állapotban tartani. Figyelemreméltó a szabadalmakban közölt elképzelések közül Asseff és munkatársainak (89), valamint Anress és Pitman elmélete, amely szerint az adalék-molekulában a szerves komponensek kémiaiilag kötődtek, tehát a hiperbázisos adalék nem kolloidális állapotú (90).

4.2.3.3. M–255 és M–256 adalékok szintézisének kiindulási anyagai és a szintézis részlépései

A hiperbázisos adalékok *szintézise* a bázisos adalékok szintézisétől lényegesen eltér a reakció komponensek száma és a szintézis megvalósításának módja tekintetében. A szintézis többkomponensű, többfázisú rendszerben történik.

A reakció kiindulási anyagai:

- Olajoldható szerves sav (szulfonsav, vagy a szulfonsav olajoldata)
- Neutralizálószer: bárium-hidroxid, kalcium-oxid
- Promotor: alkohol
- Savas komponens: szén-dioxid

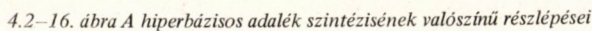
A reakcióelegy fázisai:

- Szilárd: semlegesítő
- Folyékony: szulfonsav (és hígítóolaj)
- Gázalakú: szén-dioxid

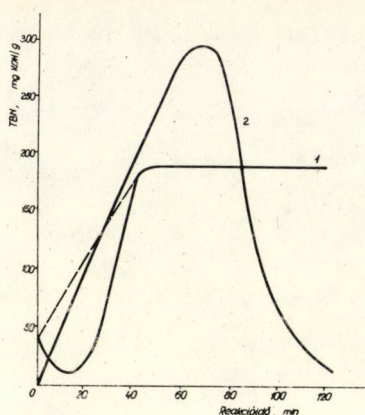
Az adalék előállításához nagyfeleslegű semlegesítőszer, valamint a többfázisú közeg jó keverhetősége miatt oldószer szükséges.

A szintézis kémiai felépítésének valószínű lépéseit a 4.2–16. ábrán mutatjuk be. A szintézis lényege, hogy a promotorból és a semlegesítő komponensből – arányuktól függő összetételben – keletkező bázisos alkoholát a szulfonsavval átmeneti vegyületet képez, amely savval karbonátos sót ad, illetve az átmeneti vegyületből felszabadítja a promotort. A karbonátos só a láncvégen aktív savas csoportot tartalmaz, amely az alkoholáttal ismét átmeneti vegyületet képez és a folyamat kezdődik előlről, illetve ismétlődik a kívánt összetételű adalék előállításáig (90).

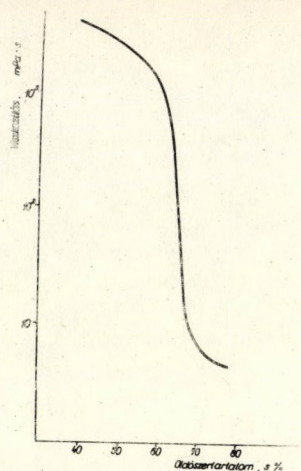
A technológiai vizsgálatok a *reakciókomponensek mólarányainak és a reakció paramétereinek* optimalizálására irányultak. Ezek a munkák mindkét adalék kísérleti üzemi méretű előállításuk sikeres kísérleteivel lezáródtak.



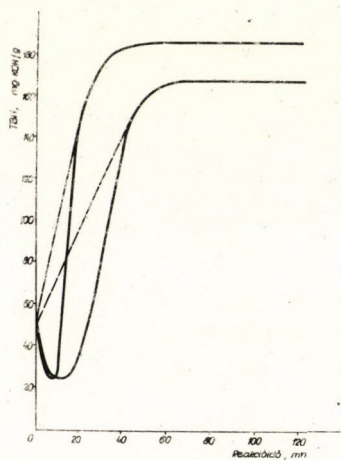
A semlegesítő komponensek szulfonsavra vonatkozó molarányát illetően megállapítottuk, hogy az adalék molekulába csak korlátozott számú karbonátot tartalmazó egység beépülése lehetséges és ehhez 10–20 s% felesleg alkalmazása szükséges.



4.2-17. ábra A TBN-értékek változása az idő függvényében hiperbázisos bárium (1) és kalcium (2) sók előállításakor

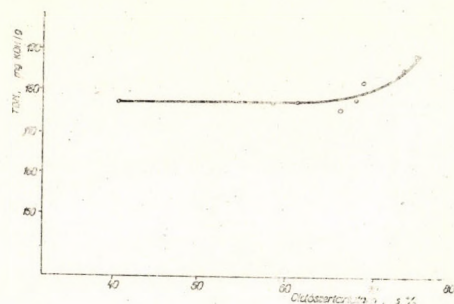


4.2-18. ábra A reakcióelegy viszkozitásmaximumának változása az oldószer mennyiségének függvényében



4.2-19. ábra Különböző benzintartalmú reakcióelegyek mintái TBN értékének változása a reakcióidő függvényében

- benzinkoncentráció 40 s%
- △ benzinkoncentráció 70 s%



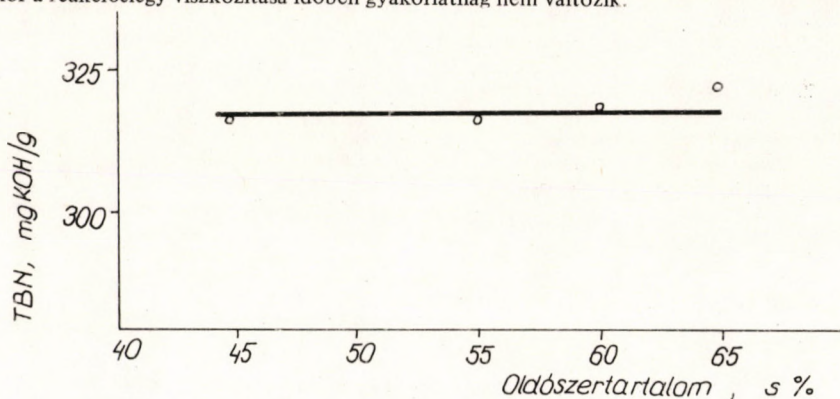
4.2-20. ábra Az M-255 adalék TBN értékének változása a reakcióelegy oldószerkoncentrációjának függvényében

Az adalékok *TBN-értékeinek* reakció alatt mutatott változása tekintetében különbséget találtunk a bárium (M-255) és kalcium (M-256) tartalmú adalék között. A változást a 4.2-17. ábra szemlélteti. A TBN értékek az M-255 adaléknál telítési görbe szerint az M-256 adaléknál pedig maximumgörbe szerint változnak.

M-255 adalék szintézise kapcsán még egy lényeges eltérést kell megjegyezzünk, amely a konverziógörbe szaggatott vonallal jelzett részére vonatkozik. A reakció első fázisában vett minták mért és semlegesítő komponens arányos beépülése alapján számított TBN-érték egymástól eltér, azaz a TBN tényleges változása a folytonos görbét követi. Ez az eltérés a reakcióelegyben végbemenő szerkezeti változás, elsősorban asszociátumok képződése, illetve átmenetileg nagyszámú olajoldhatatlan karbonátegységeket tartalmazó vegyületek időszakos jelenléte alapján magyarázható. Kalciumtartalmú adalékok szintézisekor ez az eltérés nem lép fel, de a TBN-érték változása a maximum után kedvezőtlen (de a technológia módosításával kiküszöbölhető).

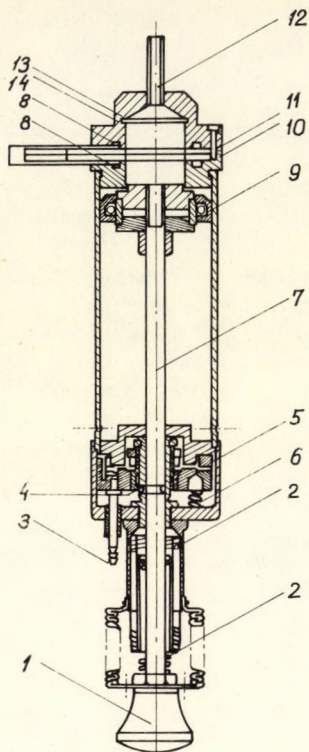
A technológiai vizsgálatok lényeges területe volt a reakcióelegy *viszkozitásának* optimalizálása. Minthogy a hiperbázisos adalékok szintézisét báriumtartalmú adalék előállításával kezdtük a 4.2-18. ábra az erre vonatkozó optimalizálási kísérleteink eredményét mutatja be. Az elegy Pa. s-ben (cP-ban) kifejezett viszkozitása a reakció alatt maximumon megy keresztül. Az ábrán a viszkozitási maximumok változása látható a reakcióelegy oldószertartalmának függvényében. 65-70 s% oldószertartalomnál a reakcióelegy ipari megvalósításra alkalmas viszkozitási jellemzővel rendelkezik. Viszkozitási méréseink szerint a reakcióelegyben lejátszódó asszociációs változások még a legkedvezőbb tartományban is fellépnek, amit két különböző oldószertartalomra a TBN-nek reakcióidő alatti változása (folytonos vonal) mutat (4.2-19. ábra).

A reakcióelegy *oldószertartalma* a végtermék összetételére csak kismértékben hat a báriumtartalmú adaléknál (4.2-20. ábra), míg kalciumtartalmú adalék (4.2-21. ábra) esetében gyakorlatilag nem változik. Kísérleti tapasztalataink szerint kalciumtartalmú hiperbázisos adalék előállításakor a reakcióelegy viszkozitása időben gyakorlatilag nem változik.

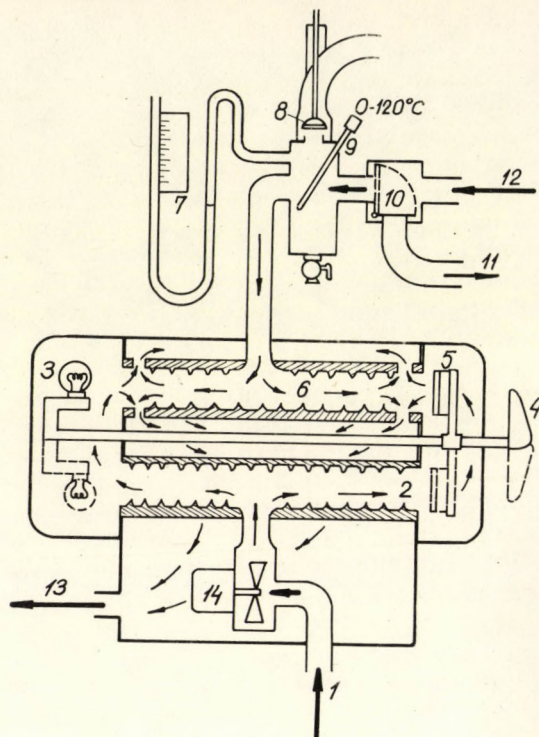


4.2-21. ábra Az M-256 adalék TBN-értékeinek változása a reakcióelegy oldószertartalmának függvényében

A reakció egyéb paraméterei: a reakcióhőmérséklet, a keverési intenzitás, a kiindulási anyagok (különösen a semlegesítő komponens) minősége, a reakciókomponensek mólarányai tekintetében valamennyi optimalizálási vizsgálatot elvégeztük (92).

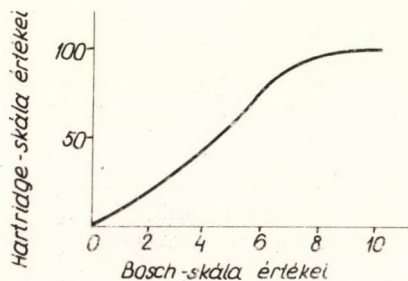


4.2-22. ábra Bosch füstintenzitásmérő készülék
1 illesztőgomb, 2 dugattyúindító rugók,
3 pneumatikus kioldó csatlakozó,
4 kioldó golyó, 5 kioldó membrán,
6 kioldó ellenrugó, 7 dugattyúrúd,
8 „O.”-gyűrűk, 9 dugattyú tömítés,
10 mintavevő retesz, 11 mintavevő fej,
12 mintavevő csatlakozó, 13 elosztólemez,
14 rögzítőgyűrű



4.2-23. ábra

Hartridge füstintenzitásmérő készülék
1 tisztalevegő-bemenet, 2 tisztalevegő-referenciacső
3 lámpa, 4 szabályozó gomb, 5 fényelektromos cella,
6 füstcső, 7 víznyomás, 8 nyomáscsökkentő szelepek,
9 hőmérő, 10 by-pass szelep, 11 by-pass füstgáz-kimenet,
12 füstgáz-bemenet, 13 füstgáz-kimenet, 14 kompresszor



4.2-24. ábra Hartridge- és Bosch-féle füstintenzitásmérő készülékek értékelő skálái közötti összefüggés

4.2.3.4. Füstintenzitásmérő készülékek

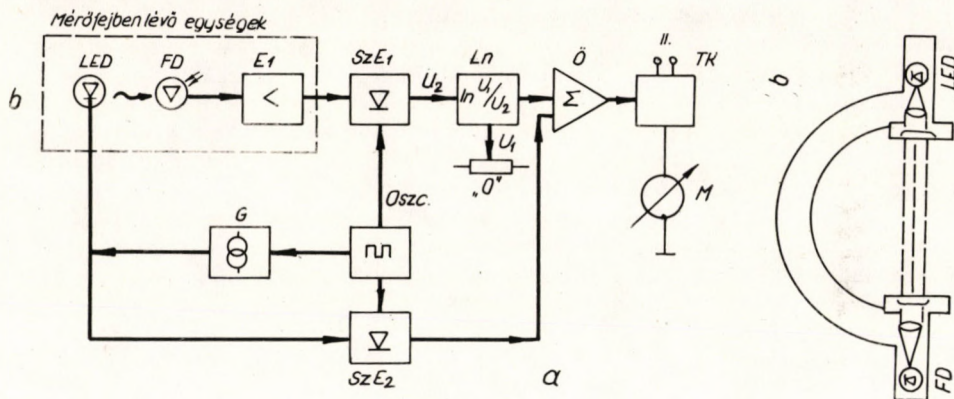
A dízelmotorok kipufogógázai füstintenzitásának értékelésére több módszert és készüléket dolgoztak ki. A 4.2–22. és 4.2–23. ábrákon Európában széleskörben elterjedt *Bosch- és Hartridge-készülék* mutatjuk be. A füstintenzitást Bosch-készüléken úgy mérik, hogy szűrőpapíron meghatározott mennyiségű kipufogógázt szívatnak át, és a szűrőpapír megfeketedése alapján értékelnek; a Hartridge-féle készülékben a kipufogógáz adott vastagságú rétege és a tiszta levegő azonos rétege által elnyelt fény összehasonlítása alapján értékelik. A 4.2–24. ábrán a két füstintenzitásmérő készülék skálaegységei közötti összefüggés látható.

Hazai füstintenzitásmérő készülék a DFM-2, amelyet a MMG Automatikai Művek fejlesztett ki. A füstintenzitásmérő mind közúti ellenőrzésre, mind garázsüzemekben a motorok optimális üzemének beállítására alkalmas. A DFM-2 is optikai elven méri a vizsgált kipufogó gáz szennyezettségét. A fényelnyelés mértéke az ismert Lambert-Beer törvény szerint:

$$I = I_0 \cdot e^{-K \cdot l}$$

ahol: I_0 a belépő fény intenzitása K fényelnyelési együttható
 I a gyengített fény intenzitása l optikai úthossz

a „ K ” fényelnyelési együttható akkor egységnyi, ha egy 1 méter hosszú gázrétegen áthaladva a belépő fény éppen e -ed részére csökken. A 4.2–25. ábra a füstintenzitásmérő blokkvázlatát és a műszer egységeit (mérőfej: b, jelzőfény: a) mutatja.



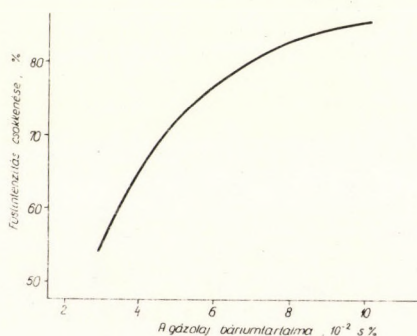
4.2–25 ábra DFM-2 füstölésmérő blokkvázlata. LED fényforrás, FD érzékelő fotodióda, E_1 előerősítő, SzE_1 szinkronegyenirányító, L_n logaritmus hányadosképző, Σ összegző, TK tartó-követő áramkörkapcsoló, G generátor, Oszc oszcilloszkóp, SzE_2 szinkronegyenirányító, M mérő

Működése: egy oszcillátor által vezérelt áramgenerátor biztosítja a fényforrás táplálását (LED: kis fogyasztású, hosszú élettartamú dióda). Az érzékelő fotodióda jelét egy előerősítő felerősíti, de a szinkron egyenirányító csak a LED működési frekvenciájával egyező frekvenciájú jeleket enged tovább erősíteni. A fényelnyeléssel arányos jel egy logaritmikus hányadosképzőre kerül, amelynek kimenő jele a „ K ” fényelnyelési együtthatóval arányos. A mérendő jel a hőmérsék-

leti hatásokat kompenzáló segédjellel is összegződik, így a gázáram hőmérsékletváltozásából adódó eltéréseket is kiküszöböli. A jelfeldolgozó egységbe beépített „tartó-követő áramkörkapcsoló” segítségével vagy a pillanatnyi füstölésértéket vagy a mérés alatt észlelt maximális füstölési értéket kapjuk a kijelző műszeren. A logaritmikus osztó számlálót mérés előtt (füstmentes állapotban) kell beállítani.

4.2.3.5 Füstcsökkentő adalékok hatásának laboratóriumi vizsgálata

Az ENSZ Gazdasági Bizottságának a toxikus báriumtartalmú (93) füstcsökkentő adalékok forgalmazását tiltó határozata előtt különböző márkajelzésű báriumtartalmú adalékok kerültek felhasználásra (pl: FINA SLD, ECA 5222, Paradin 12, LUBRIZOL 565). Az Intézetünkben szintetizált M-255 adalék minősítéséhez összehasonlító adalékként ezek közül a FINA SLD-t használtuk, mert irodalmi adatok szerint egyike a leghatékonyabb füstcsökkentő adalékoknak, (94). A méréseket egyhengeres Steyr-Csepel motoron végeztük a szokásos fékezési körülmények között (95). A kipufogógáz Bosch-módszerrel meghatározott füstértékét az etalon (adalék nélkül) gázolajhoz képest hatékonysági százalékban fejeztük ki. A vizsgálatainkban azt kívántuk eldönteni, hogy az adalék összetétele — az adalék bárium-szerves gyök arányának változtatása, tehát a bárium beépülésének mértéke, ami technológiailag jelentős gazdaságossági tényező — milyen hatással van a füstintenzitásra és ténylegesen mitől függ a füstintenzitás csökkenésének mértéke. Különböző báriumtartalmú adalékokat vizsgáltunk ezért, kétféle koncentrációban adagolva gázolajhoz (96). A kísérleti eredményekből megállapítottuk, hogy a füstintenzitás csökkentésének mértéke nem függ attól, hogy a felhasználásra kerülő adalékban milyen mértékű a bárium beépülése (azaz nem függ az adalék báriumtartalmától). A füstintenzitás csökkenésének mértéke csak az adalékolt gázolaj báriumtartalmától függ (4.2—4 és 4.2—5. táblázat, valamint a 4.2—26. ábra). Az adatok azt is bizonyítják, hogy az Intézetünkben szintetizált M-255 adalék hatékonysága a legjobbnak talált külföldi adalékéval közel egyező. A toxikus M-255 adalék füstcsökkentő üzemanyagadalékként felhasználásra nem kerülhet, ezért kalciumtartalmú M-256 adalékkal helyettesítettük, de a hatékonyság megállapítására továbbra is M-255 adalékkal hasonlítottuk össze. Egyhengeres „Steyr” típusú dízelmotoron végzett összehasonlító vizsgálatok szerint (4.2—6. táblázat) az M-256 adalék is rendelkezik füstcsökkentő hatással és 0,5 s%-ban közel 60%-os füstintenzitás-csökkentést eredményez.



4.2—26. ábra A füstintenzitás változása a gázolaj báriumtartalmával

A vizsgált M-255 adalékok mutatói

Minta jele	Adalék típusa	Ba- tartalom s%	TBN, mgKOH/g	Hatóanyag-tartalom s%
1.	M-255	14	105	50
2.	M-255	18,2	128	50
3.	M-255	22,3	165	50
4.	FINA SLD	18,4	130	40

4.2-5. táblázat

A füstintenzitás változása az M-255 adalék alkalmazásával

Minta jele	Gázolajadalék-koncentráció, kg/100 kg			
	0,25		0,5	
	Füstintenzitás, mg/m ³	Füstintenzitás-csökkenés, %	Füstintenzitás, mg/m ³	Füstintenzitás-csökkenés, %
Adalékoltatlan gázolaj	330		330	
1.	150	54	70	79
2.	120	65	65	80
3.	105	68	60	82
4.	105	68	45	86

4.2-6. táblázat

Az M-256 adalék füstcsökkentő hatása

Megnevezés	Füstcsökkentő adalék	Füstintenzitás értékszáma	
	Koncentráció a gázolajban, kg/100 kg	Bosch-értékszám	Csökkenése %-ban
M-255	0	4,5	—
	0,25	4,1	9
	0,50	1,8	60
M-256	0	4,5	—
	0,25	3,5	22
	0,50	2,0	56

4.2.3.6. Füstcsökkentő adalékok hatékonysági vizsgálata járműkísérletekben

A laboratóriumi, fékpadi motorkísérletek eredményei csak tájékoztató jellegűek. Egy adalék tényleges hatékonysága csak *járműkísérlettel* vagy a járművekben használatos teljes léptékű motorban mutatott hatása alapján határozható meg. A kísérleteket RÁBA—MAN és Csepel motorokkal szerelt Ikarus—266 és Ikarus—66 autóbuszokkal végeztük. Füstintenzitás mérésére Bosch-, Hartridge- és magyar gyártmányú FM—1^x készüléket alkalmaztunk. Vizsgálati *feltételek* a következők voltak:

a) A forgalomból a telephelyre beálló autóbusz füstölésének ellenőrzése olyan állapotban, ahogy a forgalomban részt vett.

b) Az „a” pontban leírt állapotú motor félóraig, adalékoló gázolajjal történő üzemelése utáni füstintenzitás mérése.

c) Az „a” és „b” pontban ismertetett mérések ismétlése beszabályozott adagolóval és porlasztóval.

d) Az „a—c” pontban ismertetett mérések ismétlése különböző fordulatszámnál.

e) Az „a—d” pontokban ismertetett mérések ismétlése különböző fémtartalmú adalékokkal.

f) Az „a—e” pontokban ismertetett mérések ismétlése különböző füstintenzitásmérő készülékkel.

A mérési eredményeket a 4.2—27. 4.2—34. ábra mutatja be, a levonható *következtetések* az alábbiak:

Teljes léptékű motorkísérletben mindkét típusú adalék hatékony; a toxikus fémtartalmú M—255 adalék jól helyettesíthető a kalciumtartalmú M—256 adalékkal (4.2—27. ábra).

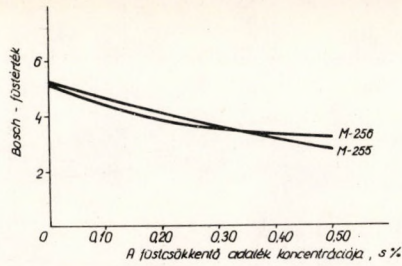
A füstintenzitás csökkentésének mértéke függ a motor fordulatszámától: növekvő fordulatszámnál a füstintenzitás csökkenésének mértéke nagyobb (4.2—28. és a 4.2—29. ábrák folytonos vonalai); függ a motor állapotától: üzemi állapotú (ü) és beszabályozott adagolójú és porlasztójú (b) motorok esetében azonos adalékolási szinten intenzívebben csökken a kipufogógáz füstje beszabályozott motornál.

A füstintenzitás csökkenésének mértékét a 4.2—7. táblázat foglalja össze.

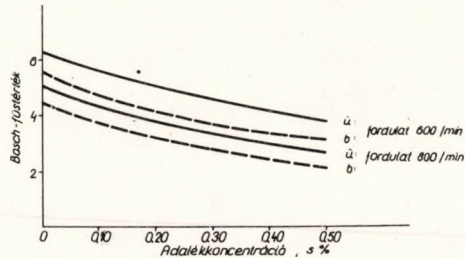
A 4.2—31. 4.2—34. ábrák összehasonlítás céljából ugyanazzal a gázolajjal végzett „Bosch” és „Hartridge”-készülékkel értékelt füstmérések eredményeit szemlélteti. Az ábrákon a skálaértékekből mérőgörbék segítségével meghatározott (g/m^3 értékben kifejezett) koromtartalom változást mutatjuk be az M—255 adalék koncentrációja függvényében. A 4.2—30. ábra a Hartridge-készülékkel mért füstintenzitási értékek és a kipufogó gáz g/m -ben kifejezett koromtartalmának összefüggését mutatja.

Az összehasonlító vizsgálat miatt ezeket a méréseket beszabályozott adagolójú és porlasztójú motorokkal végeztük, 600 és 800 percenkénti fordulatszám mellett. A mérési adatok szerint a Hartridge-készülék ugyanazon körülmények között nagyobb füstintenzitást mér. Az ábrákon szaggatott vonallal jelzett görbe a két készülékkel meghatározott koromtartalom középértékét mutatja.

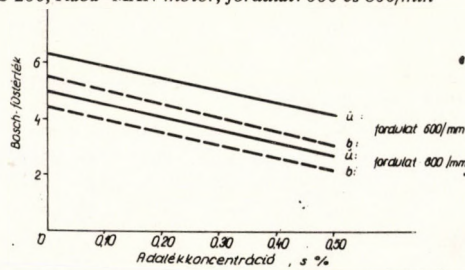
^xA füstintenzitás-mérő készülékkel foglalkozó részben említett DFM—2 készülék újabb, korszerűbb típus. A vizsgálatok időpontjában még csak az FM—1 állt rendelkezésre.



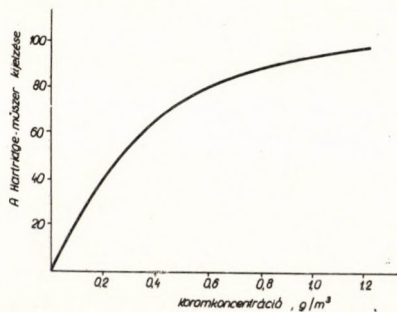
4.2-27. ábra Füstintenzitás értékének változása különböző fémtartalmú adalékkal
IKARUS 260, Rába-MAN motor, fordulát: 600/min



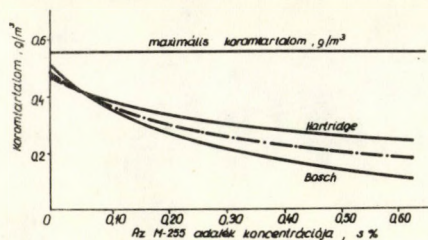
4.2-28. ábra Az M-256 adalék hatásának vizsgálata üzemi állapotú (ü) és szabályozott (b) motoron
IKARUS 260, Rába-MAN motor, fordulát: 600 és 800/min



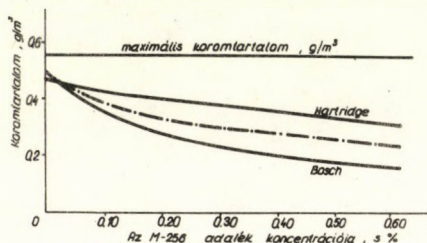
4.2-29. ábra M-255 adalék hatásának vizsgálata üzemi állapotú (ü) és szabályozott (b) motoron
IKARUS 260, Rába-MAN-motor, fordulát 600 és 800/min



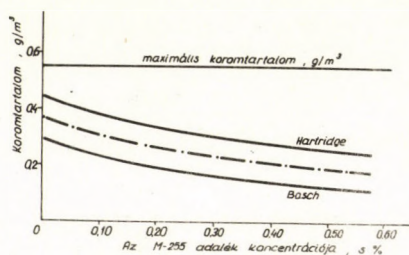
4.2-30. ábra Hartridge-mérőgörbe



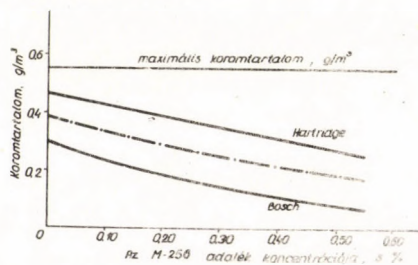
4.2-31. ábra Füstcsökkentő hatás az M-255 adalék koncentrációjának függvényében 600 fordulat/perc mellett



4.2-32. ábra Füstcsökkentő hatás az M-256 adalék koncentrációjának függvényében 600 fordulat/perc mellett



4.2-33. ábra Füstcsökkentő hatás az M-255 adalék koncentrációjának függvényében 800 fordulat/perc mellett



4.2-34. ábra Füstcsökkentő hatás az M-256 adalék koncentrációjának függvényében 800 fordulat/perc mellett

A füstintenzitás változása üzemi állapotú és besabályozott motorban

Típusa	Adalék Koncentráció a gázolajban, kg/100 kg	Füstintenzitás-csökkenés, %			
		Üzemi		Beszabályozott	
		állapotú motor			
		n=600	800	600	800
M-255	0,25	27,0	42,5	51,0	60
	0,50	66,7	65,0	60	62,3
M-256	0,25	53,3	47	55	46,7
	0,50	45	67,5	64,8	66,7

A 4.2–8. táblázat az FM–1 és Bosch-készülékkel mért összehasonlító vizsgálatok eredményét mutatja, bizonyítva azt, hogy a hazai műszer jól helyettesíti az Európa-szerte alkalmazott Bosch-féle füstintenzitásmérő berendezést.

A különböző készülékekkel értékelt füstmérések eredményei bizonyítják, hogy megfelelő műszaki állapotú motor, jól besabályozott adagolóval és porlasztókkal üzemelve is, a maximálisan megengedett koromtartalom közelében üzemel, de már 0,25 s% füstcsökkentő adalékolás is a koromtartalom szintjét biztonsággal a határérték alatt tartja.

4.2.3.7. A füstcsökkentő adalékok szerepe a kipufogógáz policiklusos szénhidrogéntartalmának, elsősorban karcinogén összetevőinek alakulásában

Az Intézetünkben szintetizált különböző báriumtartalmú M–255, továbbá a FINA SLD valamint az LZ–565 adalékok felhasználásával a kipufogógáz azonos körülmények között összegyűjtött koromtartalmát vizsgáltuk azzal a céllal, hogy milyen mértékű a kipufogó gáz poliaromás szénhidrogéntartalmának változása. A kipufogó gáz koromszemcséinek felülete jó adsorbense az égési folyamatban keletkező nagy C/H arányú, többnyire toxikus szénhidrogéneknek. A rendelkezésünkre álló módszerrel 15 egyedi policiklusos szénhidrogén egymás melletti mennyiségi meghatározására volt lehetőség (97).

(A koromminták benzolos extraktumát vékonyrétegekromatográfiás eljárással szétválasztva, azok policiklusos szénhidrogén mennyiségét Pye Unicam SP–700 regisztráló spektrofotométerrel az abszorpciós szinképek felvétele alapján mértük.)

A vizsgálatok eredményét a 4.2–9 és a 4.2–10 táblázatok tartalmazzák, amelyekből néhány következtetés is levonható:

A rákkeltő hatással nem rendelkező policiklusos aromások mennyisége, egyes adalékok jelenlétében nagyobb, mint adalék nélküli gázolaj esetén. Egészségügyi kihatás híján ennek nincs jelentősége.

M-255 füstcsökkentő adalékot tartalmazó gázolajjal üzemelő autóbuszmotorokkal végzett füstmérések eredményei

[illegible]

A koromminták policiklusos aromástartalma
(külföldi adalékok)

Rákkeltő hatás	Policiklusos szénhidrogén	Adalék nélküli gázolaj	$\mu\text{g/g}$			
			FINA-SLD		LZ-565	
			0,25%	0,5%	0,25%	0,5%
Ø	Pirén	5,7	—	10,2	—	7,8
Ø	Antracén	53,6	248	16	148,6	18,3
Ø	Fluorantén	—	—	—	—	—
Ø	Fenantren	—	—	—	2,3	ny.
Ø	Koronén	ny.	3,8	—	ny.	—
Ø	Perilén	45,5	54,6	40,7	12,9	—
+	1,2-Benzantracén	40,4	365	30,1	183,4	34,5
+	Krizén	6,5	135	23,2	70,9	4,4
+	1,2-Benzpirén	—	—	—	2,6	—
++	3,4,9,10-Dibenzpirén	11,4	26,3	13,6	7,7	—
++	1,12-Benzperilén	24,4	28,2	18,2	11,1	—
++	1,2,3,4-Dibenzpirén	65,0	71,5	77,6	23,5	—
+++	20-Metilkolantren	—	—	—	—	—
+++	1,2,5,6-Dibenzantracén	—	ny.	—	2,3	—
+++	3,4-Benzpirén	19,5	18,8	7,8	11,8	—

Ø nem toxikus

+, ++, +++ enyhén, közepesen és intenzíven rákkeltők

4.2-10. táblázat

A koromminták policiklusos aromástartalma
(hazai adatok)

Rákkeltő hatás	Policiklusos szénhidrogén	$\mu\text{g/g}$					
		C-1501		C-1536		C-1537	
		0,25%	0,5%	0,25%	0,5%	0,25%	0,5%
Ø	Pirén	4,5	—	6,0	36,5	78,9	3,1
Ø	Antracén	22,1	—	25,3	60,2	78,6	11,8
Ø	Fluorantén	—	—	—	—	1,65	—
Ø	Fenantren	ny.	—	ny.	—	1,46	ny.
Ø	Koronén	—	—	—	ny.	—	—
Ø	Perilén	—	—	—	—	—	—
+	1,2-Benzantracén	36,4	—	60,7	117,3	147,4	43,2
+	Krizén	6,7	—	6,8	20,8	18,0	1,78
+	1,2-Benzpirén	—	—	—	—	1,65	—
++	3,4,9,10-Dibenzpirén	—	—	—	—	—	—
++	1,12-Benzperilén	—	—	—	—	—	—
++	1,2,3,4-Dibenzpirén	—	—	—	—	—	—
+++	20-Metilkolantren	ny.	—	ny.	—	—	ny.
+++	1,2,5,6-Dibenzantracén	—	—	—	—	—	—
+++	3,4-Benzpirén	—	—	—	—	—	—

Ø nem toxikus

+++ enyhén, közepesen és intenzíven rákkeltők

Az enyhén karcinogén hatású (+) poliaromás szénhidrogének mennyiségét az adalékok jelentősen csökkentik.

A közepesen karcinogén hatású (++) poliaromás szénhidrogének az Intézetünkben szintetizált adalékok alkalmazásakor a kipufogó gázban nem találhatók.

Az intenzív rákkeltők közül a 3,4-benzpiren jelenlétét a kontroll adalékok jelentősen csökkentik, a különböző báriumtartalmú, hazai előállítású M-255 adalékok pedig kiküszöbölik.

4.2.3.8. A füstcsökkentő adalékok járulékos hatásai, gazdaságosságuk

A füstcsökkentő adalékok az üzemanyaggal bekerülve a motorba, részt vesznek az égési folyamatban, majd nagyobb részben a kenőolajba kerülnek, kisebb részben pedig a kipufogó gázokkal távoznak. Ily módon az égési folyamat javítása útján *járulékosan* csökkenthetik a felhasznált üzemanyag mennyiségét, közömbösíthetik az üzemanyag kéntartalmának oxidációjából eredő savakat, befolyásolhatják a motorolaj használhatóságát és ezen úton hatást gyakorolhatnak a motoralkatrészek kopására, tisztaságára, azaz a motor élettartamára.

Intézetünk az előbbieken ismertetett fékpadi és járműkísérletek kapcsán a füstcsökkentő adalékok járulékos hatásait is vizsgálta.

Az összehasonlító fékpadi Steyr motorvizsgálatok eredményeiből (97) megállapíthattuk az üzemanyag adalékolásának következő hatásait:

- a) csökken a motor kopása (hengerkopásnak, a kompressziógyűrű, valamint a hajtókar-csapágybélések súlyvesztésének továbbá a használt olaj vastartalmának mérése alapján),
- b) csökken a lerakódás a dugattyú gyűrűzónájában, a paláston és a korona belsejében,
- c) a kenőolaj kevésbé fárad, azaz nő az élettartama, egyrészt a diszpergálóképessége (tartalék detergens hatása), másrészt a tartalék lúgossága alapján,
- d) 2%-kal csökkent a fajlagos üzemanyagfogyasztás.

Rába-MAN és Csepel-Steyr motorral szerelt autóbuszokkal végzett nagyszabású (350 autóbusz futott adalékolt és ugyanennyi adalékoltalan gázolajjal 12 hónapig és összesen kb 50 millió km-t teljesítettek) járműkísérlet (98) eredménye alapján statisztikus értékeléssel az üzemanyag-adalékolás következő hatásait mutattuk ki:

- a) motorok élettartamának növekedését az eltérő üzemeltetési és karbantartási viszonyok miatt nem lehetett kimutatni,
- b) a motorok dugattyúinak tisztasága, valamint az üzembiztonság javult és a karbantartási költségek csökkentek,
- c) az üzemanyagfogyasztás átlagosan 2,3%-kal csökkent,
- d) a motorolajfogyasztás nem változott,
- e) az olajfáradás mértéke – a fékpadi vizsgálatokhoz hasonlóan – csökkent.

Az előbbieket számításba véve megállapíthatjuk, hogy a füstcsökkentő adalék alkalmazása a járulékos hatások folytán már *gazdaságos*, nem beszélve arról, hogy a légszennyezés csökkentésével pénzben ki nem fejezhető az a haszon, mellyel a természet és élővilág megóvásában részt vesz.

HIVATKOZOTT IRODALOM

- (1) Sabad, L. M., Hesztina, A. Ja.: Tokszicsnosztj dvigatelej nutrennego szgoranija i puti ejo sznizsenija. Moszkva, 1966.
- (2) Sabad, Ja. M., Dinezi, P. P.: Zagrzaznenie atmosferü vozduha kancerogennüm vescsesztvom 3,4-benzpirenom. Medgiz, Moszkva, 1959.
- (3) — : Gas Turbine, 11, 2, 38 (1970).
- (4) Kulijev, A. M.: Kenöölaj- és üzemanyagadalékok kémiaja és technológiája. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1976.
- (5) Fussel, D. R.: Petroleum Review, 192 (1970).
- (6) Haagen-Smit, A. J.: Ind. Eng. Chem., 44, 1342 (1952).
- (7) Stern, A. C.: Air Pollution, Vol. 3., 2. Ed., Acad. Press, New York — London, 1968.
- (8) Kutenev, V. F., Csarükov, A. A., Topunov, U. N.: Avtomobilnaja promüslennosztj, 40, (3) 9 (1974).
- (9) Glover, I.: J. Inst. Petrol, 127 (1966).
- (10) Hind, C.: Motor Transport, 105, (3997) 3 (1970).
- (11) Hurn, R. W.: Mobile Combustion Sources Air Pollution. Vol. 3., Acad. Press, London — New York, 1968. p. 55.
- (12) Hurn, R. W., Seizinger, D. E.: Proc. Am. Petrol. Inst. Sect. III, 45, 127 (1965).
- (13) Kinosian, J. R., Maga, J. A., Goldsmith, J. R.: The Diesel Vehicle and Its Role in Air Pollution. State of California, Dept. of Public Health Bur. of Air Sanitation, Berkeley, California, 1962.
- (14) Harkins, J., Goodwine, J. K.: J. Air Pollution Control Assoc., 14, (1) 34 (1964).
- (15) Schmidt, R. C., Kamo, R., Carcy, A. W.: SAE Trans., 75, 102 (1967).
- (16) Henein, N. A., Bolt, J. A.: SAE Trans., 76, (1968).
- (17) Petterson, D. J., Henein, N. A.: Emissions from Combustion Engines and Their Control. Michigan, 1972. Ann Arbor Sci. Publ. Inc. 244.
- (18) Lewis, B., von Elbe, G.: Combustion Flames and Explosions of Gases. Acad. Press, New York, 1961.
- (19) Henein, N. A., Bolt, J. A.: SAE 690252 (1969).
- (20) Hurn, R. W. et al.: SAE Trans., 64, 703 (1956).
- (21) Vandooren, J., Van Tiggelen, P. J.: 16th Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1976. p. 1133.
- (22) Garner, F. H., Morton, F., Saunby, J. B.: J. Inst. Petrol., 47, 175 (1961).
- (23) Patterson, D. J., Henein, N. A.: Emissions from Combustion Engines and Their Control. Ann Arbor Science, Michigan, 1972.
- (24) Scott, W. M.: SAE SP-345 (1968).
- (25) Fristrom, R. M., Westenberg, A. A.: Flame Structure. McGraw-Hill, New York, 1965.
- (26) Barnes, G. J.: SAE PT-14, 144 (1967-70).
- (27) Milks, D., Savery, C. W., Steinberg, J. L., Matula, R. A.: Studies and Analysis of Diesel Engine Odor Production. Clean Air Congress of the International Union of Air Pollution, Washington, D. C., December, 1970.
- (28) Bascom, R. C., Broering, L. C., Wulf Horst, D. E.: Design Factors that Affect Diesel Emissions. 1971 SAE Lectures Series Engineering Know-How in Engine Design, March, 1971.

- (29) Aaronson, A. E., Matula, R. A.: 13th Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, The Combustion Institute, 1971.
- (30) El-Wakil, M. M., Myers, P. S., Uyehara, O. A.: SAE Trans., 64, 713 (1956).
- (31) Hurn, R. W.: 12th Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, The Combustion Institute, 1969. 677.
- (32) Marshall, W. F., Hurn, R. W.: SAE 680528 (1968).
- (33) Perez, J. M., Landen, E. W.: SAE PT-14, 478 (1967-70).
- (34) Aaronson, A. E., Matula, R. A.: 13th Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, The Combustion Institute, 1971.
- (35) Marshall W. F., Hurn, R. W.: SAE 680528 (1968).
- (36) Merriam, D. F.: SAE PT-14, 496. (1967-70).
- (37) Spindt, R. S., Barnes, G. J., Somers, J. H.: SAE Paper, 710605 (1971).
- (38) Rounds, F. G., Pearsall, H. W.: SAE Paper, 863 (1956).
- (39) Reckner, L. R., Scott, W. E., Biller, W. F.: Proc. Am. Petrol. Inst., Sect. III., 45, 133 (1965).
- (40) Elliott, M. A.: Diesel Fuel Oils—Production, Characteristics and Combustion, New York, ASME, 1948.
- (41) Somers, J. H., Kittredge, G. D.: U.S.E.P.A., Ann Arbor. Mich. 64th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Atlantic City, New York, June 27—July 2. 1971.
- (42) Eyzat, P., Guiber, J. C.: SAE Paper, 680124 (1968).
- (43) Newhall, H. K., Shahed, S. M.: 13th Symposium (International) on Combustion. Pittsburgh, The Combustion Institute, 1971.
- (44) Semerjian, H.: 16th Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, The Combustion Institute, 1976.
- (45) Toshimi Takagi, Mitsunobu Ogasawara, Masahito Daizo, Toshiharu Tatsumi: 16th Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, The Combustion Institute, 1976.
- (46) Nightingale, D. R.: SAE Paper, 750848 (1975).
- (47) Kau, C. J., Heap, M. P., Tyson, T. J., Wilson, R. P.: 16th Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, The Combustion Institute, 1976.
- (48) Zeldovics, Ja. B., Szadovnikov, P. Ja. et al.: Oxidation of Nitrogen in Combustion. Academy of Sciences, Moszkva-Leningrad, 1947.
- (49) McConnell, G.: Proceedings, IME 178, (Pt. 1. No. 38), 1001 (1963-64).
- (50) Fenimore, C. P.: 13th Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, The Combustion Institute, 1971.
- (51) Wersborg, B. L., Fox, L. K., Howard, J. B.: Combustion and Flame, 24, 1 (1975).
- (52) Homann, K. H., Wagner, H. Gg.: Ber. Bunsengesellschaft Phys. Chem., 69, 20 (1965).
- (53) Wersborg, B. L., Howard, J. B., Williams, G. C.: 14th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1975.
- (54) Homann, K. H., Wagner, H. Gg.: Z. Physik Chem. 37, 299 (1963).
- (55) Wersborg, B. L., Young, A. C., Howard, J. B.: 14th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, 1975.
- (56) Vuk, C. T., Jones, M. A., Johnson, J. H.: Paper presented at Automotive Engineering Congress and Exposition, Detroit, Michigan, 1976.
- (57) Wersborg, B. L.: Physical Mechanism of Carbon Formation in Flames. Sc. D. Thesis, M. I. T. Cambridge, Mass., 1972.
- (58) Cullis, C. F., Read, I. A., Trimm, D. L.: 11th Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, The Combustion Institute, 1967.

- (59) Palmer, H. B., Cullis, C. F.: Chemistry and Physics of Carbon. Vol. 1. New York, Dekker, 1965.
- (60) Crittenden, B. D., Long, R.: Combustion and Flame, 20, 359 (1973).
- (61) Homann, K. H., Wagner, H. G.: 11th Symposium (International) on Combustion. Pittsburgh, The Combustion Institute, 1967.
- (62) Millington, B. W., French, C. C. J.: SAE Preprint, S. A. No. 660549.
- (63) Place, E. R., Weinberg, F. J.: 11th Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, The Combustion Institute, 1967.
- (64) Hiroshi Jinno, Seishiro Fukutani, Akiko Takaya: 16th Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, The Combustion Institute, 1976.
- (65) Aicock, J. F., Scott, W. M.: Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers (A. D.) London, 5, 179. . . 200 (1963).
- (66) McConnell, G., Howells, H. E.: SAE Trans., 76, (1967).
- (67) Broeze, J. J., Stillebroer: SAE Trans., 57, (3) 64 (1949).
- (68) Savage, J. D.: The Diesel Engine Exhaust Problem With Road Vehicle. Diesel Engineers and Users Association, Paper N. S. 302, 1965.
- (69) McConnell, G., Howells, H. E., Golothan, D. W.: SAE Journal, 76, (3) 36 (1968).
- (70) Prado, G. P., Lee, M. L., Hites, R. A., Hoult, D. P., Howard, J. B.: 16th Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, The Combustion Institute, 1976.
- (71) Seader, J. D., Einhorn, I. N.: 16th Symposium (International) on Combustion, Pittsburgh, The Combustion Institute, 1976.
- (72) Szmirniov, G. A., Filiposzjane, T. R., Kratko, A. P.: Vseszozjuznaja Naucsnaia Konferencija, Harkov, 1977.
- (73) Noda és tsai.: (Toyo Rubber Ind. Co. Ltd) Japán szabadalom 7558, 104 (1973/75).
- (74) Osztrák szabadalom 219071, 1957.
- (75) Ausztrál szabadalom 219409, 1957.
- (76) USA szabadalom 2971827, 1957.
- (77) USA szabadlom 2971828, 1961.
- (78) Angol szabadalom 989546, 1966.
- (79) Angol szabadalom, 1090289, 1966.
- (80) Ausztrál szabadalom, 256299, 1965.
- (81) Svájci szabadalom 430014, 1964.
- (82) Angol szabadalom 1066878, 1965.
- (83) USA szabadalom 3413102, 1966.
- (84) Lyon, D., Tims, J. M., Müller, K.: Techniques for Reducing Exhaust Emissions from Diesel Engines. Fisita Congr. London, 1972.
- (85) Clower, I.: J. Inst. Petrol, 42, (50) 137 (1966).
- (86) Miller, C. O.: SAE Preprints, S. A. 670093.
- (87) Carey, A. W.: SAE Preprints, S. A. 670224.
- (88) Millington, B. W., French, C. I.: SAE Preprints 660549.
- (89) USA szabadalom 2485861; USA szabadalom 2501731; USA szabadalom 2501732.
- (90) USA szabadalom 2426540; USA szabadalom 2451346.
- (91) Asseff P. A., Mastin, T. W., Rhodes, A.: USA szabadalom 2616924, 1952.
- (92) Anress, H. J., Pitman, N. J.: USA szabadalom 3 031 284 (1962).
- (93) Tóth A., Pudmer, E. és tsai: MÁFKI Közl., 20, (1979), Megjelenés alatt.
- (94) —: MÁFKI jelentés: J-135/1975 és J-72/1976.
- (95) Gutwein, E. E., Landolt, R. R., Brenchley: J. Air Pollution Control Association, 24, (1) 40 (1974).

- (96) Fano, V.: Rivista dei Combustibili, 26 247 (1972)
- (97) Pallay I., Zalai, A., Csikós R.: MÁFKI Közl., 14, 267 (1973).
- (98) Pudmer E., Börzsönyi S., Bencze P.: Schmierungstechnik, 8, (2) 56 (1977).
- (99) Pallay I.: MÁFKI Jelentés, J-109/1973 és J-111/1971.
- (100) MÁFKI, ATUKI-zárójelentés, J-144/1973. KF-023/73.

4.3. A fáradtolajok környezetkárosító hatásának megszüntetése, kísérletek gazdaságos feldolgozásukra

Környezetünk parancsolóan szükséges védelme és a nyersanyagokkal való ésszerű gazdálkodás követelménye egyaránt igényli, hogy a fáradtolajkérdés szerte a világon fokozottan, egyre hangsúlyozottabban előtérbe kerüljön (1).

A kérdés fontosságát az is igazolja, hogy a környezetünkbe kerülő összes szilárd és folyékony szennyezésnek mintegy 20%-a *kőolajfészeség*. Az Európai Gazdasági Közösség államai évi 2 millió tonnára becsülik a területükön a felületi vizekbe és innen a tengerekbe jutó olaj mennyiségét. Ennek az olajnak a legnagyobb része *fáradtolaj*.

A fáradtolajról sokat írnak és beszélnek, anélkül, hogy annak a fogalmát egyértelműen meghatároznák. A meghatározásra számos kísérletet tettek, de egységes, nemzetközileg elfogadott meghatározásról nincs tudomásunk. Néhány példa a fáradtolaj fogalmának a meghatározására.

Európai Gazdasági Közösség: „Fáradtolaj minden olyan félfolyékony vagy folyékony használt anyag, amely egészében vagy részben kőolajból vagy szintetikus olajból áll, beleértve az olajos tartályok üledékeit, olaj-víz keverékeket és emulziókat” (2).

Német Demokratikus Köztársaság: „Ennek a rendeletnek az értelmében fáradtolajok mindazok a kőolaj és barnaszénkátrány alapú kenőolajok és különböző funkciókat ellátó folyadékok, amelyek rendeltetésszerű használatuk következtében feltételezett állapotuk miatt eredeti célukra már nem használhatók” (3).

Románia: „Fáradtolajnak nevezzük mindazon olajokat, amelyek a használat folyamán elvesztették jellemző tulajdonságaikat, valamint azokat is, amelyek a szabványokban, előírásokban lerögzített időtartamon át használatban voltak” (4).

Német Szövetségi Köztársaság: „Fáradtolajok a használt kőolajok és használt folyékony kőolajtermékek, továbbá a tároló-, üzemi és szállítótartályok kőolajtartalmú maradékai.” (5).

Ausztria: „Fáradtolajok azok a használt vagy elszennyeződött folyékony termékek, amelyek részben vagy egészében a kőolajadózási törvény 1.§-ának 1. bekezdésében felsorolt árukból, egyéb kőolajból vagy szintetikus olajból állnak, valamint a kőolajtartalmú maradékok, a víz-olaj keverékek és emulziók” (6).

Magyarország: „Fáradtolaj az a használt kenőolaj, amelynek eredeti jellemzői mechanikai szennyeződés (víz, piszok, hajtóanyag, stb.) következtében olyan mértékben változtak meg, hogy az olaj eredeti rendeltetésének megfelelően – a gépek üzembiztonsága és élettartama veszélyeztetése nélkül – gazdaságosan nem használható.” (az 1967-ben megszüntetett fáradtolajrendelet megfogalmazása) (6).

Mindezek a példák jól mutatják, hogy a különböző országokban mi mindent sorolnak a fáradtolajok fogalomkörébe. Dolgozatunkban a fáradtolaj megnevezés alatt az összes olyan kenő- és ipari olajat értjük, amely rendeltetésszerű használata következtében vagy egyéb okból kifolyólag (pl. elszennyeződés, keveredés, stb.) eredeti alkalmazási céljának megfelelően már nem használható.

4.3.1. A FÁRADTOLAJ KÖRNYEZETSZENNYEZŐ HATÁSA FELSZÁMOLÁSÁNAK ÉS HASZNOSÍTÁSÁNAK LEHETŐSÉGEI

A környezetünkbe kerülő kőolajtermékeknek két fő forrása van. Az egyik a fáradtolaj, amelytől minden felhasználó szabadulni akar, legegyszerűbb és legolcsóbb módon úgy, hogy *kiöntik* a talajra, vagy csatornába, nem törődve az ezáltal okozott kárral. A másik fő forrás a műszaki *balesetek* bekövetkezése. Ezeknél a kőolajtermék véletlen és nem kívánt káros események következtében jut a környezetbe.

A két forrás mellett meg kell még említeni egy harmadikat is; a gépek, elsősorban a gépjárművek rendeltetésszerű használata során *elcsepegtető* olajok okozta környezetszennyezést, amelyre az jellemző, hogy igen nagy területre kiterjedően viszonylag kis koncentrációban jelenik meg.

4.3.1.1. A fáradtolajok környezetszennyező hatása

A különböző forrásokból származó olajszennyezések környezetet károsító hatásai különféle módon jelentkeznek.

a. Ivóvíz

Hazánkban és világszerte is egyre növekvő gondot okoz a lakosságnak a megfelelő *ivóvízzel* való ellátása. A kutak és a források vize ma már messze nem elegendő, mind több és több vizet kell a felületi vizekből ivóvíz céljára biztosítani. Az egyéb szennyezések mellett az *olajszennyezés* talán a legkellemetlenebb, mert már 1 mg/l olajtartalom is élvezhetetlenné teszi a vizet (8). Holluta fáradt kenőolaj esetében az érzékelhetőségi határt 0,44 mg/l-ben határozta meg. Knorr szerint még 0,01 mg/l olajtartalom is érzékelhető, mind szag, mind íz szempontjából. Ez azt jelenti, hogy 1 liter fáradtolaj 1000... 100 000 m³ ivóvizet képes fogyasztásra alkalmatlanná tenni (9).

Az olajszennyezésen belül a paraffin szénhidrogéneket nem tekintik károsnak, hiszen a tiszta paraffinolajat gyógyászati célra is használják. Viszont mérgezők az olajban lévő *gyűrűs vegyületek*, melyek az idegmérgek csoportjába tartoznak. Mérgező anyagnak kell tekinteni a kenőolajokba bekevert *adalékokat*, melyek főleg fenolokat, aromás aminokat, foszfátalt és szulfonált terpéneket, nafténsav származékokat, stb. tartalmazznak. Ezek az adalékok a használat során különböző módon, elsősorban oxidáció útján átalakulnak és széles skálájú újabb mérgező anyagok keletkeznek (9).

Különös figyelmet igényelnek a *karcinogén anyagok* (főleg a polikondenzált aromások), amelyek jelen vannak a fáradtolajokban. A karcinogén anyagok egy része az üzemanyagok égéstermékeiből kerül a motorolajokba (9, 16).

Meg kell még említeni a fáradtolajok *nehézfém tartalmát* is. Itt elsősorban a cink és a bárium jön szóba, amely fémek az adalékokkal kerülnek az olajba, továbbá az ólom, amely a benzínüzemű motorok hajtóanyagából jut a fáradtolajba. Ezeknek a nehézfémeknek egy része átkerül az olajjal érintkező vízbe. Egy fáradtolajgyűjtő tartályból leengedett fenékvízben például az említett fémek az alábbi koncentrációban voltak jelen (10):

cink	1300 mg/kg
bárium	230 mg/kg
ólom	550 mg/kg

b. Élővizek

Méréssel kimutatták, hogy napi 1 tonna olaj által okozott szennyezés egy 40 000 lakosú város egy napi szennyezéskibocsátásával egyenértékű. Az olajszennyezés igen nagy mértékben megzavarhatja az *élővizek* oxigénháztartását, sőt teljes oxigénhiány is bekövetkezhet. Ez a vízben élő természetes *baktériumflóra* kipusztulásához és ennek eredményeként a biológiai öntisztulás megszűntetéséhez vezet. Olajszennyezés esetén az oxigénhiány bekövetkezését az a tény is elősegíti, hogy az olaj a víz felületén vékony réteget alkotva megakadályozza, hogy az oxigén a levegőből beoldódjék a vízbe az élőlények által elfogyasztott oxigén pótlására (9, 16).

Az élővizekben élő mikroorganizmusokat azonban nemcsak az oxigénhiány pusztíthatja el, hanem az olajban lévő mérgező anyagok is. Ezt a károsodást mesterséges levegőztetéssel sem lehet ellensúlyozni.

Az olaj a *halállományt* is károsítja. Kis mennyiségű olaj csak a halhús ízét rontja és teszi ezáltal élvezhetetlenné, de nagyobb mértékű szennyezés halpusztuláshoz vezethet, részben az oxigénhiány, részben az olajok toxikus hatóanyagai miatt. Egyes halfajtáknál daganatokat okozhat (16).

Meg kell még említeni az élővizek olaj okozta *esztétikai* környezeti károsodását is, hiszen a szép és tiszta környezet feltétlenül szükséges ahhoz, hogy az emberek jó közérzete biztosítva legyen.

c. Talajszennyezés

A *talajra* kiömlött olaj a talaj jellegétől és szerkezetétől függően hajlamos arra, hogy különböző irányokban egyre távolabb szivároгjon. Ezt a mozgást az esővíz elősegítheti, aminek eredményeként az olaj eljuthat a talajvíz szintjéig. Ennek felszínén „úszva” azután nagy távolságokra vándorolhat el, miközben ivóvízkutakat szennyezhet. Ez az eset főleg csak nagy mennyiségű olaj kiömlése esetén, vagy állandó szivárgás, elfolyás esetén következhet be (11).

Az olajszennyezés a *növényzetet* is elpusztítja. Ugyanakkor megfigyelték azt is, hogy bizonyos idő eltelte után az olajömlés helyén ismét megindul a növényi élet, sőt esetenként buja növényzet is képes kialakulni. Vizsgálatokkal megállapították, hogy a talajban lévő mikroorganizmusok épp úgy képesek az olajat megemészteni, mint az élővizek baktériumflórája. Egyes mérések szerint átlagosan 8 kg olaj/m³ föld — hónaponkénti lebontási sebesség is elérhető. A lebontást a műtrágyaadalékolás csak kissé fokozza. A nagy kén tartalmú olajok bomlási sebessége nagyobb, mint a kis kén tartalmúaké (11).

Más szerzők viszont (különböző olajokkal végzett vizsgálatok eredményéből) azt állapították meg, hogy 56 kg olaj/m³ föld szennyezés esetén 1 év alatt az olajnak mintegy 60%-a, három év elteltével kb. 90%-a bomlott el a talajviszonyoktól függően (12). E vizsgálatok szerint az olaj és a benne lévő nehézfémek gyakorlatilag nem vándorolnak, azaz a talaj részecskéin, főleg az agyagréseken jól megkötődnek. Az olajjal szándékosan elszennyezett területen a növények többnyire kisebbek, fejletlenebbek voltak, mint az összehasonlítható területen, de néhány esetben fokozott növekedést észleltek. Ennek az okát keresve a szerzőknek az a véleménye alakult ki, hogy itt nem a mérgező hatás, hanem az olaj hatására a talajban bekövetkezett változás (tápanyag-felszívódás lehetősége, víztartóképeség, talajszerkezet, stb.) lehet a növekedésben észlelt különbség oka.

Nem ismerünk azonban adatokat arra vonatkozóan, hogy az olaj toxikus vegyületei — elsősorban a karcinogén anyagok és a nehézfémek — felszívódhatnak-e a növényekbe és ezen keresztül bejuthatnak-e a táplálkozási láncba.

4.3.1.2. A fáradtolajokkal kapcsolatos törvényes rendelkezések

Ismereteink szerint a fáradtolajokkal kapcsolatban a II. világháború idején, illetőleg azt követően jelentek meg az első rendelkezések. Ezek jellegzetesen az olajjal való takarékos gazdálkodást, a hulladékok újrafelhasználását szolgálták. A környezetvédelem előtérbe jutása következtében a fáradtolajkérdés megoldására Európában az első komolyabb lépést az 1960-as évek elején tették meg, amikor az Európai Gazdasági Közösség államai a környezet tisztaságának megóvása érdekében felhívták a figyelmet a kérdés fontosságára és a megoldás sürgősségére. Az első tényleges intézkedést a *Német Szövetségi Köztársaság* valósította meg 1968-ban a fáradtolajtvénnyel kiadásával (5). A törvény lényege, hogy a környezet megóvása érdekében nem szabad fáradtolajat a környezetbe juttatni, hanem azt össze kell gyűjteni és át kell adni a gyűjtéssel megbízott vállalatoknak. Ezek költségmentesen elszállítják a fáradtolajat kárt nem okozó felszámolásra a kijelölt vállalatokhoz. (Kárt nem okozó felszámolás alatt a regenerálást, a fűtőolajjá való feldolgozást és az eltüzelést értik.) A rendelet előírja, hogy csak olyan módon lehet a fáradtolajat felszámolni, hogy annak során semmiféle levegő-, víz és talajszennyezés se következék be.

Az *Európai Gazdasági Közösség* 1975-ben a környezet védelme érdekében „Irányelvet” fogadott el a fáradtolajok gyűjtésére (2). Ez az „Irányelv” kötelezte tagállamokat, hogy 1977. júniusáig mindegyik állam alkossa meg az „Irányelv” szellemében a saját fáradtolajtvénnyét. Ezt a megállapodást azonban a tagállamok nem tartották be. Ennek feltehetőleg egyik oka az, hogy csaknem mindegyik államnak volt már valamilyen intézkedése a környezet védelmére, amelynek keretében a fáradtolajokról is rendelkeztek, illetőleg valamilyen intézkedéssel elősegítették a fáradtolajok gyűjtését és környezetet nem károsító felszámolását (1).

Belgiumban 1975-ben adták ki az első jogi szabályozást a fáradtolajokra. Ez a rendelet jellegzetesen a felületi vizeknek a fáradtolajokkal való elszennyeződés elleni védelmére vonatkozik. A rendelet még nem teljes és az említett „Irányelv” előírásait csak részlegesen alkalmazza. A rendeletben a gyűjtési fejezetet jól kidolgozták, de a felszámolási fejezet még nincs készen.

Hollandiában 1975-ben fogadtott el a parlament törvényjavaslatot a vegyi hulladékokra, amely javaslatban külön paragrafusok foglalkoznak a fáradtolajok gyűjtésével és felszámolásával.

Az *Egyesült Királyságban* a fáradtolajokkal kapcsolatos legfontosabb szabályozást a mérgező hulladékok elhelyezésére vonatkozó 1972. évi törvény tartalmazza. A környezeti szennyezések elleni védelemről szóló 1974. évi törvény a fáradtolajokra is vonatkozik.

Dániában 1972-ben hoztak törvényt az olajok és vegyi hulladékok elhelyezésére. Ezt a törvényt még 1972-ben, majd 1974-ben két törvényerejű rendelettel egészítették ki, amelyek az olajhulladékokra vonatkoznak. Ezek a rendelkezések jellegzetesen a környezetvédelmi szempontokat tartják szem előtt.

Az *Amerikai Egyesült Államok* kongresszusa 1975-ben fogadott el törvényt az energiapolitikáról és az energiatakarékosságról. Ennek egyik fejezete a fáradtolajokról intézkedik és kiemeli a környezetvédelmi vonatkozásokat.

A *Német Demokratikus Köztársaságban* 1973-ban, majd 1977-ben újították meg a korábbi fáradtolajrendeletet (3). Ennek a rendeletnek a célja egyértelműen a fáradtolajjal, mint másodlagos alapanyaggal való helyes gazdálkodás elősegítése, a bevezető részben azonban egyértelműen megállapítja a környezetvédelmi hátteret.

Lengyelországban, Bulgáriában és Romániában is vannak fáradtolajokra vonatkozó rendelkezések. Ezek részben jellegzetesen környezetvédelmi, részben a másodlagos alapanyagok értékesítésére vonatkozó intézkedések.

A legújabb fáradtolajtvénnyt *Ausztria* léptette életbe 1979-ben (7). Bár a törvény nem tartalmazza a környezetvédelem szót, a kötelezően előírt beszolgáltatás és feldolgozás, az anyagokkal való gazdálkodás egyértelműen utal a környezetvédelmi szempontokra is.

Hazánkban az első fáradtolajrendeletet az 1950-es évek elején hozták, amelyek azután több ízben módosítottak. A rendelet legutolsó módosítása 1961-ben jelent meg (6). Ennek a lényege az volt, hogy mindazok a vállalatok, amelyek összes friss kenő- és ipari olaj felhasználása negyedévenként legalább 2 tonna, kötelesek voltak a friss olaj felhasználásuk meghatározott arányában a fáradtolajukat beszállítani. A beszállított fáradtolajért a gyűjtéssel megbízott vállalat 1,40 Ft-ot térített kilogrammonként, ha a víz és a mechanikai szennyezések nem haladták meg az 5%-ot. Ezt a rendeletet 1967-ben hatályon kívül helyezték (14), de a rendelet kimondja, hogy az Országos Kőolaj- és Gázipari Tröszt köteles megtenni a szükséges intézkedéseket a fáradtolaj kereskedelmi módszerekkel történő gazdaságos gyűjtésére és a regenerálással kapcsolatos tanácsadó szolgálat megszervezésére.

Ezt követően jelent meg az Országos Kőolaj- és Gázipari Trösztnek egy közleménye a fáradtolajok hasznosításáról, illetve beszállításáról (15). Ez a közlemény arra buzdítja a fáradtolaj-tulajdonosokat, hogy próbálják a náluk keletkezett fáradtolajat saját hatáskörükben tisztítani (regenerálni), eltüzelni, portalanításra, szigetelésre, vagy egyéb célra felhasználni. Amelyik fáradtolaj-tulajdonos nem tudja saját hatáskörében elhelyezni a fáradtolaját, attól köteles az ÁFOR (Ásványolajforgalmi Vállalat) 0,40 Ft/kg áron átvenni, ha az olaj víztartalma max. 5% és nincs benne szemmel látható mechanikai szennyeződés. Az ÁFOR-relepre való beszállítás költsége a fáradtolaj-tulajdonost terheli.

Sajnos, ez a közlemény nem volt tekintettel a környezetvédelmi igényekre és nem ösztönözte a kenő- és ipari olaj felhasználókat fáradtolaj gyűjtésére és beszállítására. Ennek eredményeként az önkéntesen beszállított fáradtolajmennyiség jelentősen csökkent.

Különösen örvendetes ezért, hogy 1978-ban az OKGT vezérigazgatója a Természetvédelmi Tanáccsal, a NIM-mel, illetve az illetékes vízügyi szervekkel együttműködve, intézkedési tervet adott ki a fáradtolajok begyűjtésének és hasznosításának megszervezésére, az eddigi kis fáradtolaj átvételi ár növelésére és egy modern központi regeneráló üzem építésének 1981-ben való megkezdésére.

A Nagynyomású Kísérleti Intézet 1978. februárjában az OKGT felhívására javaslatokat készített a fáradtolajok begyűjtésével kapcsolatban szükséges intézkedésekről és azok realizálásának műszaki és gazdasági lehetőségeiről. Ezt megelőzően az elmúlt 15 év alatt az Intézet többször is javaslatot tett hazai szabadság alapján megvalósítható, illetve nyugati cégtől vásárolható regeneráló technológia létesítésére is.

4.3.1.3. A fáradtolajgyűjtés helyzete Európában és hazánkban

A friss olajok felhasználásának szükségszerű következménye a fáradtolajképződés. A természetes elhasználódás, elkerülhetetlen elcsapegés, stb. miatt a képződött fáradtolaj mennyiség mindig kisebb a felhasznált friss olajénál a felhasználás jellegétől, üzemi körülményektől és a gépek, stb. műszaki állapotától függően. A szakemberek a felhasznált kőolajakra számítva átlagosan mintegy 50% fáradtolaj képződésével számolnak. Ezt a mennyiséget elvileg össze is lehetne gyűjteni kárt nem okozó felszámolás céljából. Sajnos ettől a begyűjtési hányadtól messze van még a világ és többek között ennek az eredménye az, hogy csak az EKG viszonylatában évi kb. 2 millió tonna olajszennyezés kerül az élővizekbe, amint azt már a bevezetőben is említettük. A fáradtolajokra hozott rendeletek nagymértékben elősegítették a gyűjtés hatékonyságát és ennek eredményeként növekedett a begyűjtött olaj mennyisége, amint ezt a 4.3-1. táblázatban a Német Szövetségi Köztársaságra vonatkozó adatok is mutatják (1).

Nyugat-Európa többi országaiban azonban a fáradtolajbegyűjtés és a kárt nem okozó felszámolás helyzete nem ilyen kedvező. Ennek egyik oka, hogy a rendelkezések nem eléggé határozottak és szigorúak, másrészt pedig a feladat megoldásának megszervezése is lényegesen gyengébb. Néhány országra vonatkozó adatot más forrásból eredően a 4.3–2. táblázatban foglaltunk össze. A begyűjtött fáradtolajmennyiségre közölt számok nem tartalmazzák azt a fáradtolajmennyiséget, amelyet a fáradtolaj tulajdonosok saját hatáskörükön belül számoltak fel.

A Német Demokratikus Szövetségi Köztársaságban az elmúlt években a fáradtolajbegyűjtés évente 500 000–60 000 tonna között volt, és ebből mintegy 35 000 tonna másodfinomítványt állítottak elő.

Hazánkban az 1961-ben kiadott rendelet eredményeként évente kb. 25 000 t fáradtolajat gyűjtöttek be és regeneráltak. A rendelet 1967-ben történt megszüntetése után az önkéntesen beszolgáltatott fáradtolaj mennyisége 6000–8000 tonnára csökkent. Különböző intézkedések eredményeként 1975 óta növekedett a begyűjtés és 1978-ban a kb. 160 000 t friss kenőolaj- és ipariolaj-felhasználás mellett megközelítette a 15 000 tonnát. Ez a mennyiség pedig alig több, mint a frissolaj-felhasználás 9%-a.

A többi szocialista országban is van fáradtolajgyűjtés, de erre vonatkozó megbízható adatok nincsenek birtokunkban. A különböző helyekről szerzett tájékoztatások alapján arra következtetünk, hogy Német Demokratikus Köztársaság, Lengyelország, Csehszlovákia és Bulgária jóval előttünk jár a fáradtolajbegyűjtésben és felszámolásban.

4.3–1. táblázat

*A fáradtolajok gyűjtése és felszámolása 1969. és 1978. között
a Német Szövetségi Köztársaságban
(ezer tonnában)*

É v	Kenőolaj- felhaszn.	Fáradtolaj- képződés (53%) x	Fáradtolaj-felhasználás regene- rálással	Ismeretlen helyre került egyéb fáradtolaj módon	
1969.	976	517	178	270	69
1970.	1087	576	233	300	43
1971.	1066	565	283	310	0
1972.	1078	671	304	261	6
1973.	1162	616	335	273	8
1974.	1052	558	309	244	5
1975.	1060	562	305	256	1
1976.	1065	564	311	260	0
1978.	1010	535	360	—	—

*Megjegyzés: Az AMMRA (= Arbeitsgemeinschaft Mittelständischer Mineralöl-Raffinerien e. V.) becslése szerint az összes felhasznált kenő- és ipari olajra számolva 53%-nyi fáradtolaj képződik.

*A fáradtolajgyűjtés és felhasználás helyzete Nyugat-Európa néhány országában
(ezer tonnában)*

Ország	Év	Felhasznált kenőolaj	Begyűjtött fáradtolaj	Előállított másodfinomítv.
Dánia	1975	80	3,5 (4,4%)	0,55
Franciaország	1975.	—	133 —	94
Hollandia	1975.	214	80 (37%)	10
Irország	1974.	45	17,5 (39%)	—
Nagybritannia	1975.	970	170 (17%)	30
NSZK	1975.	1012	360 (36%)	200
Olaszország	1975.	480	130 (27%)	100
Svájc	1972.	91	50 (55%)	8

A hazai kenőolaj-felhasználási módokat és szokásokat figyelembe véve, fel kell tételeznünk, hogy nálunk is kb. 50% fáradtolaj képződik a felhasznált kenőolajokból, ami évente 80 000 tonnát jelent. Ezt a mennyiséget különböző okok miatt nem lehet teljesen összegyűjteni. Azonban alapul véve azoknak az országoknak begyűjtési adatait, amelyekben a szervezettség csak közepes (lásd. 4.3–2. táblázat), kellő szervezéssel 30%-ot hazánkban is be lehetne gyűjteni. Ez pedig 48 000 tonnát jelent. Ebből pedig óvatos becslés szerint is mintegy 36 000 t másodfinomítvány állítható elő.

Hazánkban 1967. óta sem törvény, sem gazdasági eredmény elérésére ösztönző rendelkezés nem biztosítja a fáradtolajokból eredő környezeti károk megelőzését. És arra sem ösztönöz semmi, hogy a fáradtolajok gyűjtésében és regenerálásában rejlő nyugati valutaforrást realizáljuk.

4.3.1.4. A begyűjtött fáradtolajok felszámolási lehetőségei

A begyűjtött fáradtolajok felszámolására általánosan három lehetőség vehető figyelembe:

- újrafeldolgozás, azaz regenerálás
- energiatermelés, azaz eltüzelés fűtőolajként
- megsemmisítés segédtüzeléssel

Nemzetközileg elfogadott álláspont az, hogy lehetőleg minden gyűjtött fáradtolajat regeneráljanak, kivéve azokat, amelyek olyan mennyiségű, ill. minőségű szennyezéseket tartalmaznak, hogy a kenőolajjá való gazdaságos újrafeldolgozást és hasznosítást eleve kizárják (1).

a. Regenerálás

Regenerálásra általában azok a fáradtolajok alkalmasak, amelyek csak olyan és annyi idegen anyagot tartalmaznak, amelyek az olajok rendeltetésszerű használata során jutottak bele. A regenerálásra való alkalmasság a felhasználandó regenerálási technológiától is függ. Fontos tényező, hogy a regenerálást gazdaságosan lehessen elvégezni és igény, hogy a regenerált olaj (másodfinomítvány) minősége egyenértékű legyen a friss olajból készült finomítványéval.

Ez utóbbi érdekében a forgalomba kerülő másodfinomítvány minőségének biztosítására az EPA (Environmental Protection Agency = Amerikai Környezetvédelmi Hivatal) olyan minőségi előírásokat javasol, melyek szerint minden regenerált olaj legalább azonos vagy jobb minőségű legyen, mint az azonos célt szolgáló friss olaj. Az ilyen minőségű másodfinomítványokon nem szerepelhet az „egyszer használt”, vagy „regenerált” olaj megjelölés (20).

Sokaknak az a véleménye, hogy a különböző felhasználási célra készült olajok fáradtolajait célszerű külön gyűjteni és regenerálni, kivéve a különböző minőségű motorolajokat, amelyek együttesen gyűjtve is könnyen regenerálhatók.

Ez a gyűjtési mód azonban annyi gyűjtési vonalat kíván, ahány fajta olajat akarnak gyűjteni. A gyűjtés és szállítás során nagy a keveredési lehetőség. A fejlett regenerálási rendszerekkel rendelkező helyeken ezért a fáradtolajat vegyesen gyűjtik. A vegyesen gyűjtött fáradtolajok regenerálása a korszerű eljárásokkal nem okoz különösebb nehézséget a fajtánként gyűjtött olajokéval szemben, sőt azokat igen jó hatásfokkal lehet feldolgozni. Az elhasznált ipari olajok egy részét (pl. turbinaolajok, transzformátorolajok) érdemes a keletkezési helyükön regenerálni — amennyiben a szükséges feltételek biztosíthatók. Az ipari olajoknál ugyanis sok esetben elegendőek a mechanikai-fizikai tisztítási módszerek: a szennyezések eltávolítása ülepítéssel, centrifugálással, szűréssel, adszorbensanyagokkal, illetve víztelenítés ülepítéssel, molekulaszitással, hevítéssel, desztillációval, stb.

Azokat a fáradtolajokat, amelyek használat közben fizikai és kémiai változást is szenvednek, csak korszerű nagyipari módszerekkel, olajipari szakemberek ellenőrzése mellett, a technológiai fegyelem és minőségellenőrzés egyidejű biztosítása mellett kell és szabad regenerálni. Ez a tendencia alakult ki világszerte, egyrészt a másodfinomítványoktól megkövetelt minőségi követelmények miatt, másrészt a környezetvédelmi előírások és nem utolsósorban a gazdaságossági szempontok egyre erősödő hatása következtében (21).

b. Fáradtolajok hasznosítása energiatermelésre

A kb. 15%-nál nem több idegenanyagot tartalmazó, de regenerálásra gazdaságosan számba nem vehető fáradtolajokat *tüzelőanyagként* lehet felhasználni, amikor is a képződött hő értéke általában kompenzálja a környezetvédelmi szempontból szükséges felszámolás költségét. A módszer akkor mondható gazdaságosnak, ha a begyűjtés és eltüzelés költsége kisebb, mint a termelt hő értéke.

A fáradtolajoknak mindig van mérgező nehézfém-tartalma, elsősorban ólom, bárium és cink. Mennyiségük számos vizsgálat alapján az alábbi határok között van (17, 18, 19):

ólom	0,4 — 1,4 s%
bárium	0,01 — 0,15 s%
cink	0,06 — 0,25 s%

Az elégetést csak úgy szabad megvalósítani, hogy ezek a nehézfémek ne jussanak ki a környezetbe, vagy ha ez nem lehetséges, koncentrációjuk ne érje el a kárt okozó szintet a környezetben. Ez a szint ólom esetében $0,0007 \text{ mg/m}^3$ (22). E cél elérésére több lehetőség van. Az egyik

lehetőség a *füstgázok tisztítása*. Ez a megoldás nagyon költséges és kis tüzelőberendezéseknél gyakorlatilag járhatatlan. A nagy berendezésnek tekinthető hulladékégetőknél azonban ez a kérdés megoldott.

Másik lehetőség a *nehézfémek eltávolítása*. Ezt a műveletet csak nagyipari szinten lehet elvégezni és szintén nagyon költséges, emellett újabb gondot jelent a képződött hulladék elhelyezése.

Járható út a *fűtőolajba való bekeverés* is. A bekeverhetőség felső határát a különböző szerzők 5 és 14% között határozzák meg (12, 40, 41). A legegyszerűbb, bár korlátozott eltüzelési mód a cement klinkerégetőkben fűtőolajként való felhasználása. Mivel a nehézfémek a cementbe beépülnek, a fűtőolajat ilyen üzemekben közvetlenül hígítás nélkül el lehet égetni.

c. Megsemmisítés segédtüzeléssel

Azokat a fűtőolajokat, amelyek sem regenerálásra nem alkalmasak, sem pedig fűtőolajként nem használhatók, más olajos hulladékokkal együtt szokták elégetni. Ezek a fűtőolajok már annyi nem éghető szennyezést – főleg vizet – tartalmaznak, hogy önmagukban nem égnék. Elégetésükre elsősorban az olajipari hulladékégetőket lehet használni, amelyekben megfelelő segédtüzeléssel ezek az olajok és olajos hulladékok elégethetők és a környezeti szempontból ártalmatlanná tehetők. Biztosítani kell emellett még, hogy a keletkezett füstgázok és hamu ne okozzon újabb környezetszennyeződést (20).

4.3.1.5. Fűtőolaj-regeneráló eljárások

a. Kisüzemi eljárások

Ma már teljesen korszerűtlennek és gazdaságtalannak tekinthetők azok a kis készülékeken végzett, használt motorolajok regenerálására szolgáló eljárások – pl. FO–KO, OLTAK, stb. – amelyek csak évi néhány száz tonna fűtőolaj felhasználására alkalmasak. Ezek önmagukban nem eredményeznek megfelelő minőségű másodfinomítványt, nagy a munkaerő; energia-és importanyagigényük. Nagy hátrányt jelent, hogy az adottságok miatt a termékek megfelelő minőségét nem lehet kellően biztosítani.

Összehasonlításként megemlítjük, hogy modern nagyüzemi eljárással 1 tonna jó minőségű másodfinomítvány előállításának költsége 1000–1200 Ft – a fűtőolaj értékét nem számítva – ugyanakkor a kisüzemben termelt kétes minőségű másodfinomítvány előállításának költsége 6000–7000 Ft. Ezeknek a kis berendezéseknek a működését csak a hazánkban még meg nem valósult modern nagyüzemi eljárás hiánya és a csak vállalati szinten jelentkező haszon (népgazdasági szinten veszteség) teszi indokolttá.

A kis berendezésekkel előállított másodfinomítványok minősége adalékolás után sem éri el az új olajokét és a terméket csak friss olajokba kis százalékban bekeverve lehet felhasználni.

Ezeknél az eljárásoknál a regenerálás csak mechanikai – fizikai tisztításon alapul, nem véve figyelembe azt, hogy időközben a motor- és egyéb speciális olajok adalékolási szintje megnőtt és az adalékok típusa is változott. Az adalékok és bomlástermékeik az itt alkalmazott fizikai módszerekkel csak részben távolíthatók el. Megemlítjük még, hogy a sokszor 30%-ot is elérő mennyiségű derítőföld sok kenőolajat tart vissza és a keletkezett olajos derítőföld is környezet-szennyező melléktermék (23).

b. Regenerálás a kenőolajgyártás keretei között;

A fáradtolajok ilyen módon való feldolgozása tulajdonképpen nem is regenerálás, hanem újra-feldolgozás.

Ezt az eljárást alkalmazták hazánkban is 1967-ig a Csepeli Kőolajipari Vállalatnál, ahol is a fáradtolajok kötelező begyűjtésének eredményeként (6) évi kb. 25 000 t fáradtolajat regeneráltak az *alábbi módszerrel*:

Első lépésként a vegyesen gyűjtött (motor-, hajtómű- és ipari olajokat) fáradtolajat ülepíteték, centrifugálták, kénsavval kezelték és végül semlegesítették. Az ily módon előkezelt fáradtolajat vákuumdesztillációval párlatokra bontották és a friss olajokból nyert hasonló forrponthatárú frakciókkal keverve finomították, mégpedig

- a gépolajpárlatokat kénsavas-derítőföldes kezelésnek vetették alá,
- a motorolajpárlatokat furfurolos extrakcióval, majd kénsavas-derítőföldes kezeléssel finomították.

A termékeket a megfelelő dermedéspont beállítására paraffinmentesítették.

Természetes, hogy az alkalmazott kémiai-fizikai módszerek és a szakemberek által biztosított technológiai fegyelem, valamint minőségellenőrzés a friss olajból készült alapolajok minőségével megegyező finomítványokat eredményeztek.

Az üzem méreteiből eredően a regenerálási költségek – a jó minőség, de a nagy százalékban képződött melléktermékek mellett is – lényegesen kisebbek voltak, mint a ma működő kis kapacitású forrókontaktos berendezéseknél (24).

Az eljárás hátránya, hogy a már egyszer oldószerrel finomított és paraffinmentesített terméket ezeken a feldolgozási lépcsőkön újra át kell vezetni ami szükségtelen költségnövekedést és kapacitáslekötést eredményez.

c. Savas-derítőföldes eljárás

Világszerte még mindig ez az eljárás a legelterjedtebb. Az üzemek évi kapacitása 2–3 ezer tonnától 100 ezer tonnáig terjed (pl. Haberland cég, NSZK). Az eljárás általában a következő műveletekből áll: ülepítés, légköri lepárlás, a maradék kezelése 5–10% kénsavval, semlegesítés, frakciókra bontás vákuumlepárlással és végül derítőföldes befejező finomítás, a brightstocknál kénsavas-derítőföldes befejezés. A másodfinomítványok minősége általában megfelel a friss olajokra jellemző előírásoknak.

Az eljárás szakaszos jellege, szerkezetianyag-igényessége és ezek gyors elhasználódása, valamint a nagy mennyiségű – környezetvédelmi szempontból is káros – melléktermék keletkezése és az ezzel összefüggő olajvesztések kényszerűen felhívták a szakemberek figyelmét újabb, fejlettebb regeneráló technológiák kidolgozására (25).

d. A hidrogénező regenerálás

A Nagynyomású Kísérleti Intézet munkatársai már az 1960-as évek elején felismerték a fáradtolajokhoz fűződő környezetvédelmi problémákat és a fáradtolajnak, mint másodlagos alapanyagforrásnak a jelentőségét, és megoldást kerestek ezekre a kérdésekre. A különböző hidrogénezési kísérleti munkák során szerzett tapasztalatok felhasználásával kidolgoztak egy teljesen új alapokon nyugvó eljárást. Az eljárás lényegét az a felismerés képezi, hogy valamilyen ismeri módon katalizátormérgeket eltávolító eljárással előkezelt fáradtolajat *hidrogénezéssel* olyan

mértékben lehet regenerálni, hogy a kapott finomítvány legalább olyan jó minőségű, mint valamely a friss olajból készült finomítvány.

A laboratóriumi kísérletek eredményei alapján az Intézet 1966-ban elsőként kapott szabadalmat Magyarországon a kidolgozott hidroregeneráló eljárásra, amely bármely módon előkezelt fáradtolaj hidrogénező regenerálására vonatkozik (26). Az új hidroregeneráló eljárásra az Intézet több államban is kapott szabadalmat, egyebek között 1967-ben az Amerikai Egyesült Államokban, 1968-ban az Egyesült Királyságban, 1974-ben a Német Szövetségi Köztársaságban (27, 28, 29). A laboratóriumi méretekben kidolgozott eljárás ez ideig nem valósult meg és a találmány külföldi értékesítése referencia üzem vagy szemléltető berendezés hiányában nem volt lehetséges. A Nagynyomású Kísérleti Intézet még további két fáradtolajjal összefüggő eljárásra kapott szabadalmat, amelyek közül az egyik a *fáradtolaj előkezelésére*, a másik a *szuszpendált katalizátor alkalmazására* vonatkozik (30, 31).

A hidrogénező regeneráló technológiákról jóval később az EPA a következők szerint nyilatkozott: „Úgy véljük, hogy a fáradt motorolajok regenerálása a termékminőség, a felhasználási cél és a környezetvédelmi szempontok figyelembevétele alapján legeredményesebben hidrogénezéssel oldható meg.” (25).

e. Egyéb újabb eljárások

A továbbiakban ismertetjük – a teljességre való törekvés kizárásával – az újabban kidolgozott regeneráló technológiákat:

A kénsavas regenerálással szemben fejlesztésnek tekinthető az *IFP* (Institut Français du Pétrol) *eljárása*, amely hozamnövekedés mellett csökkenti a káros melléktermékek mennyiségét a savas-derítőföldes eljárással szemben. Eszerint azonban az eddig is többlépéses technológia még propános kezeléssel bővül. Ezzel a technológiával már több éve működik egy kb. 42 000 t/év kapacitású üzem Milánó mellett. A nagyobb kitermelés, a kisebb mennyiségű sav, neutralizálószer, és adszorbens felhasználása az ezzel kapcsolatos kisebb olajvesztés, valamint a káros melléktermékek likvidációs költségének csökkenése következtében az eljárás gazdaságosabb és egyéb szempontból is előnyösebb a savas-derítőföldes eljárásnál (25).

Az utóbbi években dolgozták ki az Egyesült Államokban a „*vákuumdesztilláció + derítőföldes kezelés*” elven működő eljárást, amely e két lépésre szűkítette a fáradtolaj regenerálását. Az eljárás beruházási és feldolgozási költségei kisebbek, mint az előzőekben említetteké, de a kitermelés a vákuumdesztillációs maradék nehézolajtartalma és a derítőföldben maradó jelentős mennyiségű olaj miatt csökkent azokkal szemben. Miután ez az eljárás is csak fizikai módszert alkalmaz, kérdéses, hogy a másodfinomítványok minősége eléri-e a friss alapolajokét. Ezzel a technológiával két kb 25 000 t/év teljesítményű üzemet építettek (32, 33).

Jóval Intézetünk regeneráló eljárásának szabadalmaztatása után jelentek meg a *hidrogénezést alkalmazó* újabb regeneráló eljárások.

Az Egyesült Államokban két kb 20 000 t/év kapacitású, hidrogénezést alkalmazó fáradtolaj-regeneráló üzemet építettek (12). Az ott elvégzett laboratóriumi kísérletek is igazolták, hogy az eljárás végtermékei kiváló minőségűek, a feldolgozási költség előnyös, a kihozatal nagy és gyakorlatilag nem keletkezik a környezetre káros melléktermék.

Az Institut Français du Pétrole korábbi eljárását továbbfejlesztve újabb regeneráló technológiát dolgoztak ki egy jugoszláv üzem számára. Elhagyták a kénsavas-derítőföldes kezelést és propános extrakcióra; hidrogénezésre és vákuumdesztillációra épülő lépésekkel regenerálják a fáradtolajat (34, 39).

A Pilot Research and Development Co. *PHV* (propános extrakció – hidrogénezés – vákuumdesztilláció) néven hozta nyilvánosságra eljárását, amelyre szabadalmat is kapott (35).

Az *MZF Associates* (Los Angeles) eljárása szerint a fáradtolajat lúgos izopropanol vizes oldatával kezelik, aminek hatására a fémek és az iszapot alkotó anyagok kiválnak, a szappanok és az adalékok pedig kioldódnak a fáradtolajból. Ezután vákuumdesztilláció és hidrogénezés következik. Az izopropanolos kezelésből adódó 2–4% iszap 30% ólmot tartalmaz, amely visszanyerhető. Egy 17 000 t/év kapacitású üzemnek 1975-ben kellett volna megindulnia, de erre vonatkozó adatok nem állnak rendelkezésre (36).

A *KTI-eljárás* néven ismert regeneráló technológiát a *Kinetics Technology International*, a *Petro Cargo* és a *Gulf Science and Technology* közösen dolgozták ki. Miután erre az eljárásra ajánlat is rendelkezésünkre áll, az eljárást bővebben ismertetjük (37).

Első lépésként légköri lepárlással a fáradtolajat víztelenítik és a könnyűpárlatot elveszik. Ezt követően vákuumsztrippeléssel a gázolajfrakciót különítik el, majd rövid tartózkodási idejű „flashelés” következik 0,2–0,3 kPa (2 torr körüli) nyomáson, 230 °C-on. Az anyag kiméletes feldolgozása érdekében a műveletekhez szükséges hőmennyiséget hőközlőolajjal biztosítják. Ezt követi a fix ágyas katalitikus hidrogénező finomítás. A másodfinomítványt vákuumlepárlással a célnak megfelelő frakciókra bontják.

Vízmentes fáradt motorolajra vonatkoztatott hozamok a következők:

motorolaj	másodfinomítvány	84,5 s%
	gázolajfrakció	3,5 s%
	szlopolaj (lényegében benzin)	4,0 s%
	maradék	8,0 s%
		100,0 s%

A másodfinomítvány minősége azonos, vagy jobb, mint a friss olajból készült finomítványoké. Az eljárás eleget tesz a környezetvédelmi követelményeknek, mert nincs olyan melléktermék vagy hulladék, amelynek megsemmisítése környezetvédelmi vonatkozásban gondot okozna.

A 8% maradékot erőművek vagy cementgyárak klinker égetőinek fűtőolajába vagy aszfaltba keverve lehet hasznosítani. A keletkezett gázokat az üzem maga égeti el. A szennyvizet a szokásos finomítói tisztítóba lehet vezetni, ahol biológiai módszerrel teljesen megtisztítható.

Megemlítjük még az USA-ban kidolgozott „*BERC*” néven ismert eljárást, (*Bartlesville Energy Research Center*, Department of Energy), amely szerint 2-propanol/1-butanol/ metil-etil-keton 1:2:1 arányú oldószerkeveréssel tisztítják a fáradtolajat (3:1 oldószer:fáradtolaj), vákuumdesztillációt végeznek és vagy hidrogénezéssel vagy derítőföldes finomítással fejezik be a regenerálást (38).

Az előző és teljességre nem törekvő felsorolásból is láthatjuk, hogy ma már számos korszerű, teljes értékű másodfinomítványt biztosító regeneráló eljárás áll rendelkezésre. Ennek ellenére a több évtizede működő kis és nagyüzemek egyelőre idegenkednek az új regeneráló technológiák bevezetésétől. Egyik ok a megszokottól való eltérés vélt nehézségei, másik ok, hogy 20 000–30 000 t/év kapacitás a nyereséges üzemeltetés alsó határa. A jelenlegi kisüzemek esetében nehézséget jelent az új technológiák bevezetésekor szükséges beruházási költség és a szakszemélyzet biztosítása is. Véleményünk szerint ennek ellenére az új technológiák gyorsan tért fognak hódítani, egyrészt a környezetvédelmi szempontok mind erősödő érvényesülése, másrészt a kenőolajárak folytonosan emelkedő tendenciája miatt (21).

4.3.2.1. Fixágyas katalitikus hidrogénezési kísérletek

A Nagynyomású Kísérleti Intézet munkatársai korán felismerve a fáradtolajokhoz fűződő környezetvédelmi problémákat és a fáradtolaj-regenerálás gazdasági előnyeit, az 1960-as évek elején rendszeres kísérleti munkát kezdtek a fáradtolajok regenerálására. Célul a hidrogénezéssel való regenerálást tűzték ki, mert ettől a finomítási módtól lehetett várni a jó termékminőséget és jó hozamokat.

Az első tájékoztató kísérletek eredményei alapján egyértelművé vált, hogy a hidrogénező regenerálásnak egyik fontos követelménye egy előkezelési művelet, amelynek segítségével minden olyan anyagot el lehet távolítani a fáradtolajból, amely a katalizátort inaktíválja és, amely a berendezésben üzemzavart okozhat (pl. ellenállás-növekedés a csővezetékben a lerakódások miatt). Ismertebb eljárások erre a célra:

- savazás kis mennyiségű kénsavval
- vákuumdesztilláció
- extrakció (pl. propánnal)
- forrókontaktos kezelés

esetleg ezeknek a kombinálása. E helyen kell szólnunk azokról a szervesetlen komponenseket (Ca, Ba, Zn, Mg, stb.) tartalmazó adalékokról, amelyek a fentieket előidézhetik. E szervesetlen anyagokból, valamint az olajok használata során képződő kopási termékekből eredően méréseink szerint a fáradtolajok hamutartalma 01,–1,0% között van, de egyes esetekben még ennél is nagyobb lehet.

Hidrogénezési kísérleteinkhez gondosan előkészített fáradtolajat használtunk, amelyet az akkor még működő Csepeli Kőolajipari Vállalattól kaptunk egy 500 tonnás, kénsavval előkezelt kísérleti tételből. A kísérlet során meghatároztuk a hidrogénezés körülményeit (nyomás, hőmérséklet, katalizátorterhelés, gáz-folyadék arány, katalizátor). Az eredményekből a következő hidrogénezési körülményeket találtuk megfelelőnek:

Nyomás	4MPa (40 at)
Katalizátorterhelés	0,5 m ³ /m ³ .h
Gáz-folyadék arány	500 Nm ³ /m ³
Reaktorhőmérséklet	300–360 °C
Katalizátor	Ipari Ni–Mo/Al ₂ O ₃

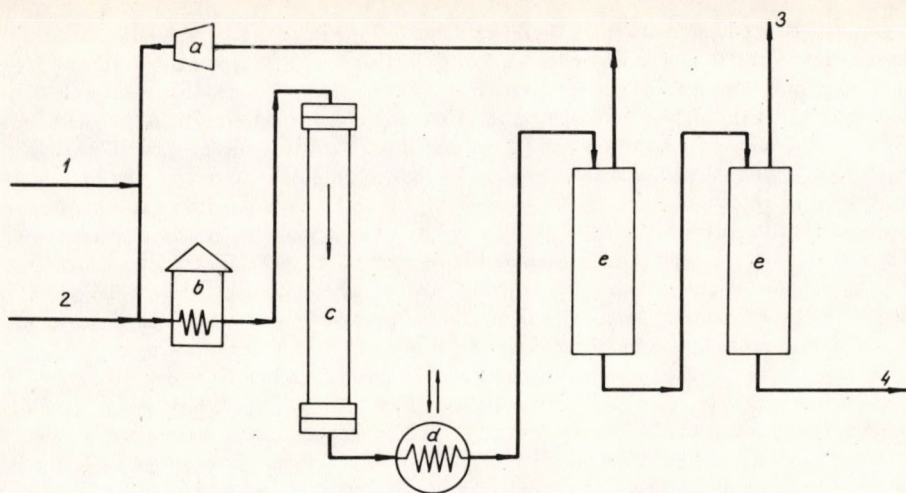
A kialakított technológia a következő: az ülepített és víztelenített fáradtolajat előkezeljük valamelyik ismert eljárással, az előtisztított anyagot hidrogénezünk és a terméket vákuumdesztillációval frakciókra bontjuk. A *technológiai folyamat* vázlatát a 4.3-1. ábrán mutatjuk be.

A 4.3–3. táblázatban az első kísérleti sorozat jellemző eredményeit foglaltuk össze. Az alapanyag vegyesen gyűjtött fáradtolaj volt. A hidrogénezés eredményének a meghatározására mind az előkezelt alapanyagot, mind pedig a hidrogénezett terméket azonos forráshatárú frakciókra desztilláltuk szét és ezeket vizsgáltuk.

Az eredmények szerint az orsó- és gépolajfrakciónál a viszkozitások kissé nőttek, a motor-

Az alapanyagból, illetve a hidrogénezett termékekből elkülönített kenőolajfrakciók elemzési adatai

Kenőolajminta megnevezése	Orsóolajpárlat (365–390,0°C) Alapanyagból	Hidr. termékből	Géolajpárlat (390–420,0°C) Alapanyagból	Hidr. termékből	Motorolajpárlat (420°C felett) Alapanyagból	Hidr. termékből
A kenőolajfrakciók megoszlása, s%	8,5	11,5	11,5	13,5	80,0	75,0
Minőségi jellemzők:						
Viszkozitás, mm ² /s(cSt)						
50 °C-on	7,4	8,25	12,6	13,94	83,10	68,31
100 °F-on	—	—	—	—	165,3	132,3
210 °F-on	—	—	—	—	12,87	11,45
Viszkozitási index	—	—	—	—	71	81
Lobbanáspont, °C	170	183	200	203	242	248
Dermedéspont, °C	—1	+1	+3,5	+7	—31	—17
Kéntartalom, s%	0,52	0,01	0,59	0,06	0,66	0,16
Condronsám, s%	—	—	—	—	0,75	0,10
Savszám, mg KOH/g	0,64	0,04	0,50	0,04	0,25	0,04
Oxidációs stabilitás:						
V_2/N_1	—	—	—	—	2,02	1,28
C_2-C_1	—	—	—	—	3,71	1,06



4.3–1. ábra A fixágyas fűradtolaj-regenerálás technológiai vázlat
a gázcirkulátor, b kemence, c reaktor, d hűtő, e szeparátor
1 hidrogén, 2 előtisztított fűradtolaj, 3 gáz, 4 termék desztillációra

4.3–4. táblázat

Különféle eredetű fűradtolajminták vákuumdesztillációjának hozameredményei

A fűradtolajminta jele	1	2	3	4	5
------------------------	---	---	---	---	---

A nyers fűradtolaj összetétele:

Viztartalom, s%	Ø	Ø	Ø	5,0	7,8
Könnyűfrakció (350 °C-ig), s%	4,1	5,4	3,4	1,5	18,4
Kenőolajfrakció (350 °C _{vfp} -ig), s%	76,6	67,2	83,0	80,0	63,0
Desztillációs maradék (fenéktermék), s%	19,3	27,4	13,6	13,5	10,8

olajpártlanál viszont kissé csökkentek. Ezzel szemben jelentősen nőtt a viszkozitásiindex értéke a hidrogénezés hatására. A viszonylag kis viszkozitásiindex értékekkel kapcsolatban fel kell hívni a figyelmet arra, hogy a kísérletek idejében $V.I.=80$ viszkozitásiindex volt előírva a friss motorolajokra. A kéntartalom, a Conradson-szám, a savszám és az oxidációs stabilitásra jellemző számértékek csökkenése nagyon jó finomítást mutat. Emiatt a hidrogénezés után nincs szükség az ún. befejező finomításra (derítés) és így elmaradnak a további finomítási veszteségek is.

A korábbi hagyományos regenerálási eljárások célja az volt, hogy a fáradtolajban a felhasználás során változatlanul maradt, még megfelelő minőségű komponensektől elválasszák a keletkezett szennyeződések, a változást szenvedett alkotókat és visszanyerjék az eredeti finomítvány még hasznosítható részeit. A hidrogénezés hatásának a felismerésével lehetővé vált, hogy a kémiaiailag megváltozott kenőolakomponensek nagy részét is újra használhatóvá tegyék és az elsődleges finomítványnál jobb termékjellemzőkkel bíró másodfinomítványt nyerjünk. A hagyományos regenerálási eljárással szemben így jelentős kenőolajhozam növelés is elérhető, hiszen a savazás, a semlegesítés és a derítőföldes kezelés jelentős veszteségei elmaradnak. A hidrogénező regenerálás esetén csak a kb. 2–6%-os gáz- és könnyűpárlatképződés jelent veszteséget.

Kísérleteink következő szakaszában azt vizsgáltuk, hogy a különböző típusú fáradtolajokból milyen minőségű és mennyiségű másodfinomítványt lehet előállítani. A vizsgálatokhoz ötféle mintát használtunk fel:

1. Agip F-1 olaj, egyedi minta
2. Shell X-100 olaj, egyedi minta
3. Agip F-1 olaj, Fővárosi Taxi Vállalattól
4. MDA – DS-2 olaj, átlagminta a Budapesti Közlekedési Váll.-tól
5. AFOR-telepről vegyesen gyűjtött fáradtolaj

A hidrogénezést megelőző fáradtolaj előkezelés vákuumdesztillációval történt. Az 1 kPa körüli (5–10 torr) nyomáson végzett desztillációk során először a 350 °C-ig forró előpárlatot, majd a hidrogénezésre kerülő kenőolaj szélespárlatot különítettük el. A desztillációnál végfórpontnak azt a hőmérsékletet tekintettük, ahol már megkezdődött az olaj termikus krakkolása.

Az egyes minták minőségét a 4.3–4. táblázat mutatja be. Jellemzőként ki kell emelni, hogy a hidrogénezésre elkülöníthető kenőolajfrakciók mennyisége 63 és 83 s% között változott, a desztillációs maradék pedig minden esetben meghaladta a 10 s%-ot.

Ebben a kísérletsorozatban a korábbi kísérletek eredményei alapján a technológiai körülményeket az alábbi értékek között változtattuk:

Nyomás	4 MPa (40 at)
Katalizátorterhelés	0,5 – 1,0 l/l.h
Gáz-folyadék arány	500 – 1000 Nl/l
Hőmérséklet	300 – 360 °C

Megállapítottuk, hogy a katalizátorterhelés növelésével a finomítás hatékonysága csökken, de ezt a csökkenést a hőmérséklet növelésével ellensúlyozhatjuk. Ugyanakkor a hőmérséklet növelése elősegíti a gáz- és könnyűtermék képződést, de ezt nem lehet kellő mértékben ellensúlyozni a katalizátorterhelés növelésével. A kísérletek értékelése alapján a 4.3–5. táblázatban az öt mintának azonos körülmények közötti hidrogénezésével kapott finomítások vizsgálati eredményeit mutatjuk be.

A kenőolajfrakciókat 98–99 s%-os hozammal tudtuk hidrogéneztetni. A sötét színű olajokból szép világos színű termékek keletkeztek. A kéntartalom csökkenése minden egyes minta ese-

A kenőolajfrakciók (350 °C-ig) hidrogénezés előtti és utáni elemzési adatai

A fázistolajminta jele:	1		2		3		4		5	
	Hidrogénezés előtt	után	Hidrogénezés előtt	után	Hidrogénezés előtt	után	Hidrogénezés előtt	után	Hidrogénezés előtt	után
Sűrűség 20°C-on, g/cm ³	0,868	0,864	0,886	0,873	0,870	0,867	0,889	0,882	0,894	0,887
Kéntartalom, %	0,19	0,04	0,82	0,08	0,23	0,07	0,94	0,24	0,98	0,32
Dermedéspont, °C	-22	-16	-9	-5	-18	-18	-5	+2	+5	+6
Viszkozitás, mm ² /s (cSt)										
50 °C-on	19,01	16,81	40,0	27,3	19,4	18,6	45,9	39,1	39,2	32,4
100 °F-on	30,8	26,4	70,8	45,6	31,2	29,8	82,7	69,6	66,2	54,6
210 °F-on	5,14	4,75	8,45	6,75	5,24	5,02	8,87	8,14	7,7	7,0
Viszkozitási index	105	110	97	111	109	109	87	91	85	93
Conradsonszám, %	0,02	—	0,05	—	0,03	0,01	0,06	0,03	0,26	0,14

tében jelentős volt és a nagyfokú finomítás mértékére utalt. A finomítás fokával összefüggésben a kenőolajminták viszkozitása is kisebb-nagyobb mértékben (5–30%) csökkent.

A kísérletek folyamán előállított termékeket összekevertük és a keverékmintát motorkísérlettel is megvizsgáltattuk, összehasonlítva egy friss olajból készült azonos viszkozitású finomítvánnyal. A két eredmény a megengedett hibahatáron belül megegyezett, ami azt jelenti, hogy a másodfinomítvány minősége megegyezik a primér finomítványéval.

A hidrogénezés során alkalmazott hőmérséklettől és térsebességtől függően mindig kell számolni a dermedéspont néhány fokos növekedésével is. A viszkozitási index kedvezően néhány egységgel szintén növekszik. Érdekes megfigyelés volt, hogy a minták 4 éves állás után is megtartották színüket és semmiféle üledék nem volt bennük.

Összegezve megállapíthatjuk, hogy a vákuumleparlás megfelelő előkezelést, előtisztítási műveletet jelent a hidrogénező regenerálás magvalósíthatóságához. A regenerált olajok jó minőségűek, hozamuk az eredetüktől függően átlagosan 60–80% között változhat.

Kísérleti munkánk eredményei alapján találmányi bejelentést tettünk, amelyre hazánkban és néhány más államban szabadalmat kaptunk (26, 27, 28, 29).

4.3.2.2. Iszapfázisú katalitikus hidrogénezési kísérletek

A kísérletekhez az az elgondolás adta az alapot, hogy a fáradtolaj előkezelése és finomítása szuszpendált katalizátorral egy műveletben is megvalósítható, ha találunk olyan katalitikus hatású anyagot, amely olcsó és nagy mennyiségben hozzáférhető, azaz a katalizátort, a ráakódott szennyezésekkel (korom, gyantásodó anyagok, aktív és megbomlott adalékok, stb.) néhányszori használat után el lehet dobni.

Kísérleteinkhez különböző minőségű és rendeltetésű olcsó derítőföldfésleéseket, ezek fém-oxidokkal és/vagy fémszulfidokkal aktivált változatait, használt kéntelenítő katalizátorokat alkalmaztunk. Munkáink során megállapítottuk, hogy a finomításhoz szükséges technológiai körülmények közel azonosak a fixágyas kísérleteknél használtakkal. A hidrogénezés folyamán lebomlott adalékok, az olajban lévő lebegő szennyezések (pl. korom) a katalizátorral együtt jól ülepedő és szűrhető részt alkotnak. A hidrogénezés hatására a katalizátoron nagymértékű finomítás következett be. A hidrogénezett termék ülepitése és szűrése után az olajat desztilláltuk, hogy a kenőolajfrakciótól a könnyűrészeket elkülöníthessük.

A kísérletekhez különböző egyedi gyűjtésű fáradt motorolajat használtunk, mivel ezek regenerálása okozza a legnagyobb gondot a viszonylag nagy adaléktartalom és a használat során bekekerülő szennyezőanyag tartalom (korom, gyantásrészek, stb.) miatt. Az alapanyagok jellemzőit a 4.3–6. táblázatban, a termékek minőségi jellemzőit pedig a 4.3–7. táblázatban foglaltuk össze. A technológiai körülmények az alábbiak voltak:

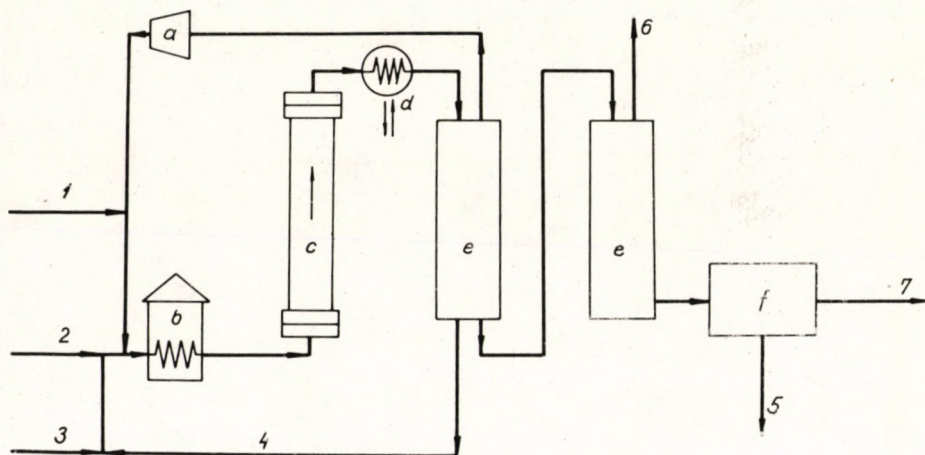
Nyomás	4 MPa (40 at)
Térsebesség	0,25 m ³ /m ³ ·h
Gáz-folyadék arány	400 Nm ³ /m ³
Hőmérséklet	340 °C

4.3–6. táblázat

Az iszapfázisú katalitikus hidrogénezés során felhasznált fűradtolajminták
főbb jellemzői

Alapanyag eredete	Diesel-motorból	Otto-motorból
Víztartalom, s%	nyomokban	0,5
Hamutartalom, s%	0,52	0,70
Koromtartalom, tf%	4,5	2,5
Savszám, mg KOH/g	0,60	0,68
Kéntartalom, s%	0,89	0,81
Viszkozitás, mm ² /s (cSt)		
50 °C-on	—	44,5
210 °F-on	13,85	9,86
Vákuumdesztilláció, s%		
gázolaj (200–365 °C-ig)	2,3	6,8
orsó- és gázolaj (365–420 °C-ig)	11,6	8,4
motorolajfrakció (420 °C feletti maradék)	86,1	84,8

Az eljárásunkra, amelynek vázlatos folyamatát a 4.3–2. ábrán mutatjuk be, szabadalmat kaptunk (31).



4.3–2. ábra Az iszapfázisú fűradtolaj-regenerálás technológiai vázlata
a gázcirkulátor, b kemence, c reaktor, d hűtő, e szeparátor, f szűrő
1 hidrogén, 2 fűradtolaj, 3 katalizátor, 4 recirkuláló katalizátor,
6 gáz, 7 termék desztillációra

Izszapfázisú katalitikus hidrogénezéssel regenerált fűradtolajok elemzése
(Szűrés és sztrippelés után)

Alapanyag eredete:	Dízel-motorból				Otto-motorból			
	NDK, Leuna	Lengyel	NDK, Böhlen	Nuxit LBS	Bentonit+Fe ₂ O ₃	NDK, Leuna		
Katalizátor eredete	NDK, Leuna	Lengyel	NDK, Böhlen	Nuxit LBS	Bentonit+Fe ₂ O ₃	NDK, Leuna		
menyisége s%	5	5	4,5	4,3	5	5		
Szín (ASTM)	3	7,5	4,5	3,5	8	4,5		
Viszkózitás: mm ² /s (cSt) 50°C-on	35,8	37,0	36,7	37,4	32,2	33,9		
100°F-on	64,2	66,3	67,0	68,5	55,1	59,8		
210°F-on	7,57	7,71	7,72	7,82	7,18	7,33		
Viszkózitási index	85	85	84	83	96	88		
Conradsonszám, s%	0,04	0,03	0,03	0,03	0,22	0,14		
Kéntartalom, s%	0,57	0,78	0,84	0,87	—	—		
Savszám, mgKOH/g	0,014	0,019	0,013	0,012	0,05	0,01		
Oxidációs stabilitás:								
V ₂ /V ₁	1,52	1,67	1,67	1,61	3,0	2,0		
C ₂ -C ₁	0,80	1,09	0,95	0,92	2,0	1,1		

A technológiai eljárás rugalmas, mert alkalmazható mind az erősen, mind a gyengébben adalékolt kenőolajok egyedi vagy vegyes gyűjtése esetében is.

A kísérletek tartós üzemeltetés (72 óra) mellett mindvégig zavartalanul folytak, a reaktor falán üledékképződés, lerakódás, kokszosodás nem mutatkozott.

Ennek a hidrogénező technológiának az az előnye, hogy a regenerálás vesztesége gyakorlatilag csak egy helyen, a hidrogénezést követő szűrőkor lép fel, amikor a katalizátorporral együtt kiszűrődik a korom, a hamuképző bomlott termékek és a zárványként a szűrőleplenyben jelenlévő kenőolaj. A szűrt olaj hozama átlagosan 85–88 s%-nak adódott.

Az eljárás gazdaságosságát elsősorban a katalizátor határozza meg. Ha a katalizátor regenerálását részlegesen sem lehet megvalósítani, 2–5 s%-nyi katalizátor biztosítása szükséges. A katalizátorral kiszűrt korom, gyantás részek, elbomlott adalékok stb. a hozzájuk tapadó olajjal együtt 10–15% hulladékot képeznek. Nagy éghetőanyag tartalmuk miatt feltehetően hőtermelésre felhasználhatók, de tényleges elhelyezésükkel a laboratóriumi kísérletekből eredő kis mennyiségek miatt nem lehetett foglalkozni.

Fáradtolajok hidrogénező regenerálására végzett kísérleteink eredményét összefoglalva megállapíthatjuk, hogy kétféle újszerű regeneráló eljárást dolgoztunk ki laboratóriumi méretben, amelyek segítségével a friss olajból készült finomítványokkal azonos vagy azoknál jobb minőségű másodfinomítványt lehet előállítani, az előállított másodfinomítványok hozama pedig jóval nagyobb, mint az eddig használt regeneráló eljárásoké.

HIVATKOZOTT IRODALOM

- (1) –: Sammlung und Wiederverwendung von Altölen, Bericht über den ersten Europäischen Altölkongress, Bruxelles, 1976.
- (2) – : Council Directive of 16 June 1975 on the Disposal of Waste Oils, Official Journal of the European Communities, No L 194/23, 1975.
- (3) Anordnung über das Erfassen, Sammeln, Abliefern, Aufarbeiten und Verwerten von Altölen – Altölenordnung, Gesetzblatt der Deutschen Demokratischen Republik, Teil I. Nr. 22., 1977. júl. 21.
- (4) STAS 4224–72 A–54 (Román fáradtolajszabvány).
- (5) Gesetz über Massnahmen zur Sicherung der Altölbeseitigung (Altölgesetz), 1967. dec. 23., Bundesgesetzblatt I. S. 1419.
- (6) 3/1961. (IV. 8.) NIM számú rendelet a fáradtolajgyűjtésről, Nehézipari Közlöny, 1961. 496. old.
- (7) 138. Bundesgesetz von 7 März 1979. über die Aufarbeitung von Altölen (Altölgesetz). Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 47. Stück, 1979. márc. 27. 754. old
- (8) Mierecke, W.: Metallverarbeitung 31. (1) (1977).
- (9) Hopmans, J. J.: Das Problem der Aufarbeitung von Altöl in der Mitgliedstaaten der Europäischen Wirtschaftsgemeinschaft. Jelentés az Európai Gazdasági Közösség részére, 1973. ENV. 3/74–D.
- (10) Williams, B. R.: Automotive crankcase drainings used for fuel, NBS Spec. Publ. 488 (1977).
- (11) Hojzák, G.: Ropa a Uhlí, (1974) 293.
- (12) – : Waste oil round up. . . No. 3., API Publ. No. 1587 (1974).
- (13) Raymond, R. L., Hudson, J. O., Jamison, V. W.: 85 th. AiChE Natl. Meet. (Philadelphia, 1978. aug. 4–6), Preprint 67., 23. old.
- (14) 6/1967. (IX. 13.) NIM számú rendelet a fáradtolajgyűjtésről szóló 3/1961. (IV. 8.) NIM számú rendelet hatályon kívül helyezéséről, Magyar Közlöny, 1967. 475. old.

- (15) A fáradtolaj beszolgáltatása, illetve hasznosítása, Nehézipari Értesítő 1967. 379. old.
- (16) Horváth L.: Vegyipari Szennyvizek és Levegőszennyezés, 10, 165 (1977).
- (17) Goetzinger, J. W. és tsai: The Oil and Gas J., 73, (9) 130 (1957).
- (18) Cotton, F. O. és tsai: Hydrocarbon Processing, 56, (9) 131 (1977).
- (19) Cotton, F. O. és tsai: J. Hazard. Mater., 1, (2) 137 (1976).
- (20) Emmerson, H. R.: Hydrocarbon Processing, 54, (9) 145 (1975).
- (21) Sass L., Somogyi L.: Vegyipari Szennyvizek és Levegőszennyezés, 10, 183 (1977).
- (22) 1/1973. (I. 9.) MT számú rendelet a levegő tisztaságának védelméről, Magyar Közlöny, 1973. 2. sz. 18. . . 24. old.
- (23) Schmidt F.: Fáradtolajok finomítás előtti előkezelése, NAKI-jelentés, 1968.
- (24) Károlyi J., Somogyi L., Horváth J., Szabados I.: Tanulmány a fáradtolajok feldolgozásának műszaki és gazdasági vonatkozásairól, tekintettel a hidroregeneráló technológia alkalmazhatóságára. Tanulmány az OKGT részére, 1964.
- (25) Vu Quang, D. és tsai.: Hydrocarbon Processing, 53, (4) 129 (1974).
- (26) 152 990 sz. magyar szabadalom (1964).
- (27) DE 1 545 260 sz. szabadalom (1965).
- (28) GB 1 124 260 sz. szabadalom (1965).
- (29) US 3 346 483. sz. szabadalom (1965) nov. 20.
- (30) 157 535 sz. magyar szabadalom (1968).
- (31) 159 041 sz. magyar szabadalom (1968).
- (32) Bergava, M. K.: Hydrocarbon Processing, 53, (12) 74 (1974).
- (33) Mulchadani, H. K. és tsai.: Chemical Age of India, 26, 1040 (1975).
- (34) Cutler, E. T.: Re-refining: Economically attractive way to conserve lube oil – Conservation of products in nonautomotive application, Beverly Hills Room, API Preprint No. 30–76. (1976).
- (35) Cutler, E. T.: Chem. Eng. News, 52, (25) 17 (1974).
- (36) Cutler, E. T.: European Chem. News, 28, (729) 30 (1976).
- (37) Whisman, M. L. és tsai. Hydrocarbon Processing, 57 (10) 141 (1978).
- (38) Vu Quang, D. és tsai.: Hydrocarbon Processing, 55, (12) 130 (1976).
- (39) Belton, W. R.: NBS Spec. Publ. No. 488. 27. old. (1977).
- (40) Kimball, V. S.: Waste oil recovery and disposal, Noyes Data Corporation, Park Ridge-London, 1975.

4.4. Szerves hulladékok feldolgozása pirolízissel, műanyag hulladékok ártalmatlanítása és hasznosítása félfolyamatos technológiával

Mind a természeti folyamatok, mind az élőlények élettevékenysége, mind pedig az aktív emberi munka hulladékok keletkezésével jár együtt. A hulladékok között – mennyiségük, sajátásaik és kezelési problémáik miatt – kiemelt szerepük van a *szilárd* hulladékoknak, amelyek eredetüket illetően *termelési és fogyasztási* hulladékok, összetételüket illetően *szerves és szervesetlen* hulladékok lehetnek. A szilárd szerves hulladékokban – elsősorban a termelési jellegű *ipari* és a fogyasztási jellegű *kommunális* hulladékokban – egyre nagyobb részarányban találhatók szénhidrogénalapon előállított műanyagok (1).

4.4.1. A SZERVES HULLADÉKOK, ILLETVE MŰANYAGHULLADÉKOK PIROLÍZISE

A világon, kontinensünkön vagy akár hazánkban a „termelt” *összes hulladék mennyiségére* pontos adatok nem ismeretesek, a hulladéktermelés a termelés és fogyasztás szintjétől, az iparosodás és városiasodás mértékétől függ. Az Egyesült Államokban például (1975-ben) a teljes szilárdhulladék-mennyiséget 4000 Mt-ra, ezen belül a főleg szerves jellegű mezőgazdasági hulladékok arányát mintegy 60%-ra, a vegyes összetételű ipari hulladékokét több, mint 30%-ra és az ugyancsak vegyes összetételű fogyasztási (elsősorban kommunális) hulladékokét kevesebb, mint 10%-ra becsülték. A *szerves hulladékok mennyisége* általában az összes hulladékokénak mintegy fele-kétharmada (2).

4.4.1.1. A műanyag hulladékok és felhasználásuk lehetőségei

A *műanyag hulladékok* felhalmozódásával egyrészt a műanyaggyártó- és feldolgozó iparban (koncentráltan), másrészt egyéb iparágak hulladékaiban és a kommunális hulladékokban (szétszórva) kell számolni. Az ipari szerves hulladékoknak jelentős hányadát, a kommunális hulladékoknak pedig 0,5...12%-át képezik a műanyagok. A fejlett műanyagtermelésű és jelentős műanyagfogyasztású Német Szövetségi Köztársaságban például (1975-ben) ipari hulladékként évente 0,25 Mt, kommunális hulladékként mintegy évi 1 Mt műanyagvesztéssel számoltak (3).

Az *ipari* műanyag hulladékokban különféle célú polimerizációs vagy polikondenzációs termékek találhatók, amelyek sokféle monomerből, illetve alapanyagból készülnek. A polimer *csomagolóanyagok* és polimer *szerkezeti anyagok* gyártási és felhasználási hulladékaival mellett fontos szerepet játszanak a *vegyiszálgártás* hulladékaival, ezek mennyisége hazai vegyiszálgártásunk kapcsán is sokszáz tonnára rúg (pl. poliamid, poli(akril-nitril), polipropilén) (4).

Sok helyen megvalósították a *kommunális műanyag hulladékok elkülönített* gyűjtését és feldolgozását. Funabashiban (Japán) például a hulladékok műanyag tartalma 7...12%, illetve 9...15 et évente. Az elkülönített gyűjtéssel 10...20% polietilént, 5...10% polipropilént, 10...20% polisztirolt, 10...20% poli(vinil-kloridot) és 5...10% duroplasztot tartalmazó vegyes hulladékot kapnak (5).

A hulladékok eltávolítása – növekvő mennyiségük és embert, illetve emberi környezetet károsító-zavaró hatásuk miatt – elkerülhetetlen. Az *ártalmatlanítás*on túl azonban a természet egyes

anyagoktól való megfosztása a hulladékok természetbe (vagy termelésbe) való *visszatérítését* igényli, az emberi tevékenység nyersanyag- és energiahiánya pedig a hulladékok (lehetőleg ipar-
ágon belüli) *újrafelhasználását* követeli meg. A „megsemmisítés” helyett tehát a hulladék-
távolítás csak ártalmatlanítással egybekötött hasznosítást, illetve átfogóan és körültekintően ér-
vényesülő *hulladékgazdálkodást* jelenthet.

A szénhidrogénekből és közvetlen szénhidrogénszármazékokból – tehát petrokémiai ala-
pon – előállított műanyagok hulladékainak ártalmatlanítással egybekötött hasznosítására – a
pirolízisen kívül – számos elképzelés alakult ki (6). Így a műanyag hulladékok – darabolt vagy
aprított állapotban – homokkal vagy kavicsal együtt *bitumenes útburkolatba* keverhetők,
amelyet fokozottan vízzáróvá és rugalmassá tesznek. Építőiparban és útpépítőiparban használ-
ható műanyag *téglatát és burkolólemezeket* lehet a hulladékokból olajos olvasztással, nyomás
alatti formázással vagy sajtolással előállítani. Jó minőségű bútorigipari és építőipari *lemezburko-
latok* készíthetők – papírpéppel, fűrészporral és azbeszttel keverve – a hulladékok hőkezelésé-
vel és préselésével. Az elkülönített műanyag hulladékok keverékéből – mosás, szárítás, aprítás,
olvasztás, extrudálás és granulálás után – fröccsöntéssel vagy melegsajtolással másodrendű
műanyag tárgyak. (pl. virágcserep) és *szerkezeti elemek* (pl. csövek, lemezek) is készülnek.
A műanyag hulladékok energetikai hasznosítása, tehát *elégetése* – nagy fűtőértékük ellenére –
jelentős nehézségekkel jár, ezeknek oka a magas égési hőmérséklet, az összetételtől függő ol-
vadás és bomlás, valamint a mérgező-korrodeáló gázképződés (2).

A műanyag hulladékok hasznosításának felsorolt módszerei különféle okok miatt (csak egyes
hulladékfajtákra, jelentős beruházási igénnyel, további környezetszennyezés mellett vagy cse-
kély értéktermeléssel) korlátozott mértékben alkalmazhatók. A hasznosítás lehetőségei azon-
ban a mintegy egy évtizede megindult vagy felgyorsult kutatások nyomán, egy minden szerves
hulladékra adaptálható, de műanyagok esetében egyszerűen megvalósítható eljárással, a *pirolí-
zissel* bővültek. A közlemények szerzői egyetértenek abban, hogy a következő évtizedben a
pirolízises hulladékfeldolgozás versenytársa lesz az egyébként egyre tökéletesebb és egyre in-
kább elterjedt égetési eljárásoknak (pl. 7).

A hulladékpirolízis fogalomkörébe – *szűkebb* értelemben – a hulladéknak csak olyan hőbon-
tása sorolható, amely a szerves anyagok nem reagáló (inert) gázközegben végbemenő reakcióin
alapszik. *Tágabb* értelemben azonban pirolízisnek tekinthetők az olyan ártalmatlanítási és hasz-
nosítási módszerek is, amelyekben az inert gázközegre jellemző hőbomlási reakciók – a reagá-
ló (nem inert) gázközeg alkalmazása ellenére is – dominálnak. A levegő kizárásával (vagy piro-
lízisgázban) végrehajtott pirolízist (a német nyelvű szakirodalomban) *gáztaleanításnak*, az oxidatí-
v pirolízist (kevés levegő vagy oxigén jelenlétében) *elgázosításnak*, a redukatív pirolízist (hid-
rogén vagy szén-monoxid jelenlétében) *hulladékhidrálnak* nevezik (pl. 8.). Az utóbbi eljá-
rásfajta kifejlesztéséről és megvalósításáról még kevés az információ (9).

Az elmúlt évtizedben a pirolízis eljárások számos változata vált ismertté, és nem kevés változat
megvalósítására is sor került. Az eljárások áttekintését a *hőbomlás jellege* (pirolízis, részleges
oxidáció vagy redukció), az *üzemvitel módja* (egyen- vagy ellenáram, nyomás alatt vagy csök-
kentett nyomáson, alacsony, közepes vagy magas hőmérséklet, szakaszos vagy folyamatos üzem),
az alkalmazott *technikai megoldások* (reaktor vagy kemence típusa, hulladékbevitel, közvetlen
vagy közvetett fűtés), a *hulladék jellege* (főleg kommunális vagy főleg speciális hulladékra) és a
feldolgozás célja (főleg energetikai vagy főleg anyagtermelési célkitűzés) segítségével lehet meg-
könnyíteni (10). A műanyag hulladékok esetében a pirolízis a szerves hulladékoknál megszokott-
hoz képest egyszerűbb technológiát és a szokásosnál értékesebb termékeket ígér.

4.4.1.2. Pirolízisfolyamatok és pirolízistermékek műanyag hulladékok feldolgozásakor

A szerves hulladékok pirolízise során, a C—C, a C—H, a C—O, a C—N és egyéb kötések hőhatásra bekövetkező felszakadása révén részben *illékony* (gáz- és folyadékhalmazállapotú) termék, részben, *nem illékony*, nagy széntartalmú maradék képződik. A hőbomlási reakciók részletei eltérnek a műanyag-, a gumi és a kommunális hulladékok esetében, a pirolízis mechanizmusát mindenestre legrészletesebben a műanyagoknál vizsgálták. A végbemenő bruttó folyamatok, a lejátszódó tömeg- és entalpiaváltozások termikus analízissel, illetve derivatográfiával általában jól követhetők.

A műanyag hulladékokat alkotó, jórészt hőre lágyuló műanyagok megolvadás után többnyire 100...250 °C közötti hőmérsékleten kezdenek bomlani. A bomlási reakciók többnyire 300...500 °C között befejeződnek, de egyes műanyagoknál ezek 700...900 °C-ig is elhúzódhatnak. Néhány műanyagfajta *bomlási görbéjét* a 4.4–1. ábra mutatja be (2). Látható ezen, hogy a polietilén, a polipropilén, a polisztirol és a polimetakrilátok is közel egységes reakcióban, meghatározott hőmérsékleten bomlanak, a poli(vinil-klorid) bomlása két reakciólépésben, két hőmérsékleten játszódik le, sok más polimer bomlására viszont a széles bomlási hőmérséklettartomány és a bonyolult bomlási reakciósor jellemző (11).

A *polietilén* hőbomlásakor legnagyobb részét metán, etilén és propilén képződik, ezeken kívül a gázfázisban hidrogén, etán, propán, izobután és butadién, a folyadékfázisban pedig $C_5 \dots C_6$ szénhidrogének és benzol van jelentősebb mennyiségben. A *polisztirol* pirolízisekor elsősorban stirol keletkezik, bár ennek aránya a hőmérséklet-növelésekor a benzol, a metán, az etilén és szén képződése javára csökken. A *poli(vinil-klorid)* termikus kezelése a mintegy 60%-nyi sósav alacsonyabb hőmérsékleten végbemenő leszakadásával indul, majd a maradék szénhidrogénlánc polietilénhez hasonló magasabb hőmérsékletű bomlásával fejeződik be.

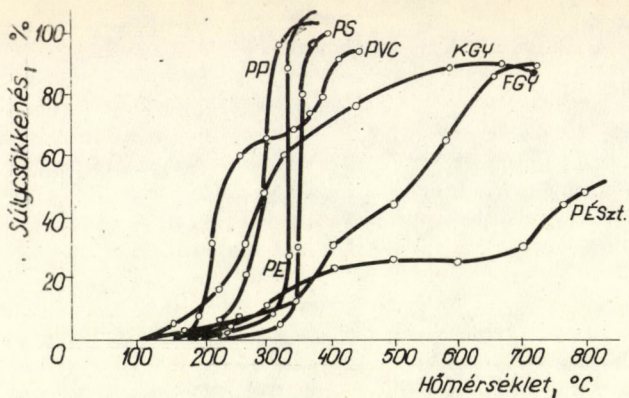
A pirolízis végtermékeinek aránya a műanyagok bomlási folyamatai mélységének és sebességének hőmérsékletfüggése folytán jelentősen változik a hőmérséklettel. A 4.4–2. ábrán egy tipikus — polietilénből, polipropilénből, polisztirolból és poli(vinil-klorid)-ból álló — műanyagkeverék gáz, folyadék- és maradékhozamának alakulása látható, kétféle tartózkodási idő mellett (2). Eszerint a *gázhozam* a hőmérséklettel monoton nő, a *folyadékhozamnak* pedig 450 °C körüli maximuma van.

4.4.1.3. Műanyagpirolízis laboratóriumban

A szakirodalomban leírt laboratóriumi pirolíziskísérletek a hulladékok hőbonthatóságának, a hőbontási folyamatok részleteinek, a konstrukció megoldásának és a termékek összetételének megismerését célozzák. A laboratóriumi kísérletekhez egyszerű készülékeket és teljes berendezéseket egyaránt alkalmaznak.

Hulladék polietilén laboratóriumi pirolíziséhez Kitaoka és Sueyoshi félfolyamatos készüléket épített, amely agitátorszerű reaktorból, olvadékbetáplálásból, gázfűtésű kemencéből, valamint gáz- és olajfelfogó rendszerből áll. A készülékkel 420...455 °C között 20 órás, illetve részleges olvadékeltávolítás mellett 60...90 órás szakaszokban végeztek pirolíziseket (2).

Műanyag hulladékok hőbontására Menzel, Perkow és Sinn félfolyamatos működésű, sóolvadék-fűtésű (35 mól % $MgCl_2$ + 65 mól % KCl) reaktort alkalmazott, elektrosztatikus leválasztóval, intenzív hűtővel, továbbá gáz- és folyadékszedővel. Az alkalmazott berendezés várható a 4.4–3. ábrán látható. A pirolíziskísérletek tiszta műanyagokkal és műanyagkeverékekkel a hozamviszonyok és a termékösszetételek tisztázására irányultak (11).

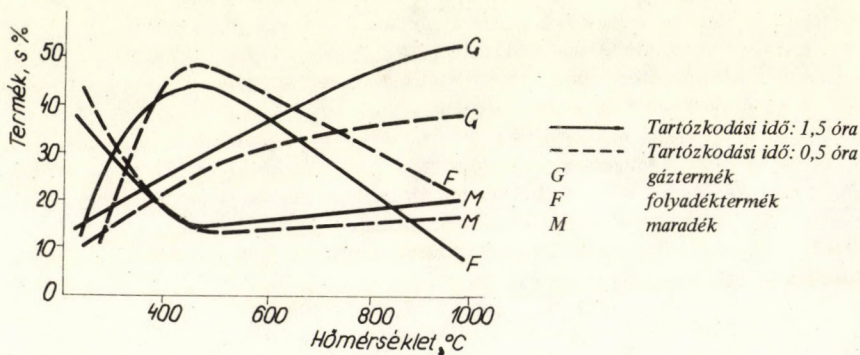


Polietilén
Polisztirol
Karbamidgyanta
Fenolgyanta

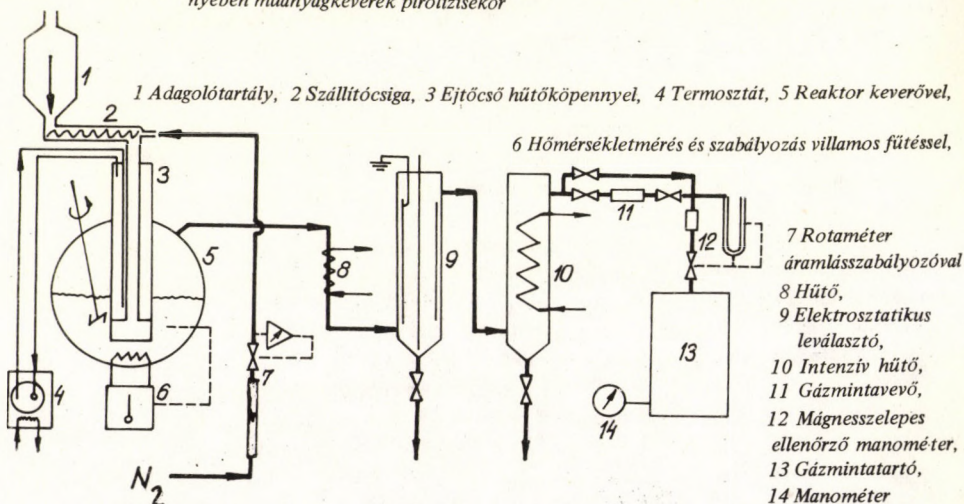
Polipropilén
Poli(vinil-klorid)
Poliszter

PE= polietilén, stb.
(PS, KGy, FGy,
PP, PVC, PÉszt

4.4-1. ábra Néhány műanyagfajta bomlási görbéje



4.4-2. ábra A termékhozamok alakulása a hőmérséklet és a tartózkodási idő függvényében műanyagkeverék pirólízisekor



4.4-3. ábra Sóoldékfűtésű laboratóriumi készülék műanyag hulladékok pirólízisére

Sinn és munkatársai a műanyag- és gumihulladékok pirolízisére laboratóriumi örvényágyas berendezést is kialakítottak, amely homokágyval, óránként 500 l gázáramlással és (óránként) néhány száz g hulladékbetáplálással dolgozott. A reaktor 50 mm átmérőjű volt, a kísérletek hőmérséklethatára 850 °C-ig terjedt (12). Ezek alapján nagylaboratóriumi örvényágyas pirolizátort is létesítettek, sőt szó van a módszer üzemi megvalósításáról is.

4.4.1.4. Eljárás műanyag hulladékok pirolízisére inert közegben

A szerves hulladékok pirolízisére kidolgozott eljárások egy része a hőbontás *levegő kizárásával*, illetve inert közegben való megvalósításán alapul. A műanyag- és gumihulladékokra, valamint az ipari szerves hulladékokra ajánlott pirolízistechnológiák nagyobb hányada ebbe az eljárás-csoportba sorolható, ugyanakkor a kommunális és mezőgazdasági szerves hulladék esetében ajánlott megoldások kisebb hányada tartozik ide. Az ajánlásoktól függetlenül mindenesetre az utóbbiak is alkalmasak műanyag hulladékok feldolgozására.

A levegő kizárásával végzett pirolízis alapján számos eljárás-változat kidolgozására, kísérleti üzemi ellenőrzésére, valamint demonstrációs vagy termelőüzemi kivitelezésére került sor. Néhány ilyen eljárásról ad – a megvalósítási alapadatok feltüntetésével – a 4.4–1. táblázat áttekintést (13). A legismertebb eljárások közé a *függőleges aknakemencés Destrugas-eljárás*, *Warren-Spring-eljárás és Garrett-*, illetve *Garrett-Occidental-eljárás*, valamint a *forgó reaktoros Godyear-TOSCO-eljárás*, *Kobe-Steel-eljárás és MWCC-eljárás* sorolható, amelyeket főleg kommunális vagy gumihulladékok feldolgozására fejlesztettek ki. Az inertgázos eljárások a reaktor jellege és a hőközlési módja szerint igen változatosak, a műanyag hulladékok ártalmatlanítására és hasznosítására ajánlottak szintén széles technikai bázisra épülnek.

A *Ruhrchemie AG eljárása* (22) műanyag hulladék, elsősorban *polietilén hulladék* feldolgozására kísérleti üzemi méretben, 1 t/nap kapacitással, fél folyamatos üzemvitelben került megvalósításra. A pirolízis reaktor gőzzel (1,8 MPa) és sóoldattal (53% KNO_3 + 40% Na_2O + 7% NaNO_3 ; Op. 142 °) egyaránt fűthető, keverővel ellátott üst, amely az adagoló szivattyún keresztül a nyersanyag tartállyal, az olajleválasztón (paraffinciklon) és a párlathűtőn (kondenzátor) keresztül pedig a gáz- és folyadéktermék gyűjtésére szolgáló tárolóedényekkel van kapcsolatban. A reaktor 400 °C hőmérsékleten, mintegy 8 órás átlagos tartózkodási idővel, enyhe (< 15 kPa) nitrogéngáz-túlnomással dolgozik, az olajleválasztó hőmérséklete közel 200 °C. A pirolízishez oldószerül használt, olajleválasztóból származó termék erősen telítetlen, paraffinos olaj, a kondenzátorban leválasztott párlat főleg $\text{C}_9 \dots \text{C}_{20}$ szénatomszámú komponenseket tartalmazó szénhidrogénelegy. Az üzemeltetés során a végbemenő kokszosodás miatt az olvadék viszkozitása és lobbaspontja folyamatosan nő. Ezzel összefüggésben az üzemhőmérsékletet heti 3 °C-kal emelték, egyébként 10 hetes üzemciklust szerveztek.

A *Mitsui Petrochemical eljárása* (2) ugyancsak műanyag hulladékok, főleg alacsony polimerizációjú *polietilén* és ataktikus *polipropilén* pirolízisére alkalmas. Az eljárást 1...1,5 t/h kapacitással és ugyancsak fél folyamatos üzemvitellel már néhány éve bevezették (4.4–4. ábra).

Adatok az inertgázás hulladékpirolízisre kidolgozott eljárásokról

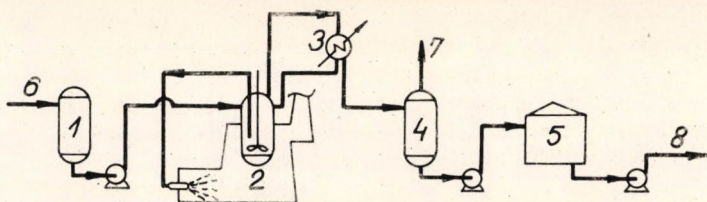
Eljárás, ill. kidolgozója	Megvalósítási szint	Helyszín	Kapacitás	Irodalom
Bureau of Mines	Kísérleti üzem	Pittsburg/USA	1 t/adag	(10)
Destrugas	Kísérleti üzem	Kolding/DK	20 t/nap	(2)
Destrugas	Demonstr. üzem	Kalundborg/DK	5 t/nap	(2)
DEVCO Management	Üzem	Flushing, N. Y./USA	180 t/nap	(10)
Enrecon	Kísérleti üzem	Golden, Colo./USA	25 t/nap	(2)
Garrett	Kísérleti üzem	La Verne, Calif./USA	4 t/nap	(2, 10, 14)
Garrett-Occidental	Üzem	San Diego, Calif./USA	150...200 t/nap	(2, 10, 14)
Goodyear-TOSCO	Kísérleti üzem	Rocky Flats, Colo/USA	25 t/nap	(15)
Goodyear-TOSCO	Üzem	Akron, Ohio/USA	300 t/nap	(15)
Hamburgi Egyetem	Kísérleti üzem	Hamburg/D	0,4...0,5 t/nap	(16, 17)
Herbold	Demonstr. üzem	Meckesheim/D	2000 t/év	(18, 19)
Hercules	Üzem	New Castle/USA	5000...570 t/nap	(20, 21)
Japan Gasoline Co-JPS	Kísérleti üzem	Japán	—	(5)
Kobe Steel	Demonstrációs üzem	Kobe/J	1500 t/év	(2, 18)
Mitsubishi	Kísérleti üzem	Tokio/J	2,4 t/nap	(2, 12)
Mitsui	Kísérleti üzem	Ichihara/J	24...36 t/nap	(2)
MWCC	Üzem	Rosemount, Minn/USA	300...500 t/nap	(2)
Northern Recycling	Üzem	New York, N. Y./USA	120 t/nap	(10)
Ruhrchemie	Kísérleti üzem	Oberhausen/D	1 t/nap	(22)
Sanyo Electric	Kísérleti üzem	Kusatsu/J	5 t/nap	(2, 12)
Sumitomo	Kísérleti üzem	Japán	3 t/nap	(12)
Takuma	Kísérleti üzem	Koshigava/J	5 t/nap	(2, 12)
West-Virginia Egyetem	Kísérleti üzem	Morgantown, WV/USA	0,7...1 t/nap	(2, 23)

USA — Egyesült Államok,

DK — Dánia,

D — Német Szövetségi Köztársaság,

J — Japán,



4.4—4. ábra A Mitsui Petrochemical eljárásának vázlata műanyag hulladékok pirolízisére
1 Tartály, 2 Kemence és reaktor, 3 Hűtő, 4 Gáz/folyadék-szevátor,
5 Gyűjtőtartály, 6 Hulladékgyűjtőből: 7 Fáklyára, 8 Felhasználásra

Az üzem keverős reaktora a műanyag hulladék, illetve bomlástermékei egy részével táplált kemencébe van beépítve. A hulladékot a reaktorba a tárolóból folyamatosan táplálják be és a hőbontási gázokat és gőzöket szevátoron keresztül vezetik el. A bontás hőmérséklete mintegy 420°C , a párlathozam közel 95%-os. A gázok egyelőre fáklyára kerülnek, az olajat üzemben belül energiahordozóként hasznosítják. Az üzemvitel automatizált, a kokszosodás miatt bevezetett üzemeltetési ciklus 3... 6. hónapos terjedelmű.

A Mitsubishi Heavy Industries eljárása (2, 12) előbb 0,7 t/nap, majd 2,4 t/nap kapacitású kísérleti üzemben valósult meg poli(vinil-klorid)-tartalmú műanyag hulladékok fűtőolajjá való átalakítására. Az eljárás szerint a hulladékot szárítva és aprítva a 300°C -ra hevített olvasztóba adagolják, ahol egyidejűleg a poli(vinil-klorid) sósavleszakadással járó első hőbomlása is lezajlik. A kétrészes reaktor egyik zónája a műanyagolvadék intenzív keverésére és pirolízisére, a másik térrész (refluxzóna) a képződő paraffinos olaj leválasztására és visszavezetésére szolgál. A reaktor hőmérséklete $400... 500^{\circ}\text{C}$, fűtésére (és az olvasztó fűtésére) a gáz, az olaj, illetve a maradék egy részének elégetésével, különálló kemencében előállított forró füstgázt használnak. Az olvasztóba termelt sósavdús gáz sósavkinyerésre feldolgozható, a reaktorból kilépő, nagy fűtőértékű gáz sósavszennyezettsége mosással eltávolítható. A folyadéktermék nagy hozammal (75... 95%) nagy fűtőértékű, kénmentes, kis viszkozitású olajnak, értékes fűtőolajnak bizonyult.

A Sanyo Electric eljárását (2, 12) Kusatsu városa műanyag hulladékának feldolgozására 5 t/nap kapacitással néhány évvel ezelőtt valósították meg. Hasonló egység épült 1... 3 t/nap kapacitással polisztirol hulladék hőbontására. A válogatott műanyag hulladékot mikrohullámú fűtéssel olvasztják meg, majd az olvadékot vízszintes fekvésű csőreaktorba táplálják. A reaktor hőmérsékletét olajtűzelésű kemencefűtéssel $450... 550^{\circ}\text{C}$ közötti értékre állítják be, a pirolízis tartózkodási ideje 10... 20 perc. A képződött gázokat és gőzöket szétválasztják, a gázokat sósavtartalmuktól mosással megszabadítják, a folyékony terméket könnyű- és nehézolajként külön tárolják.

A Takuma-eljárás (2, 12) alapján 5 t/nap kapacitással üzem létesült keverék-műanyag hulladék pirolízissel kombinált elégetésére. Az eljárás szerint a poli(vinil-klorid)-tartalmú aprított hulladékkeveréket kb. 300°C -on dehidroklórozzák, majd a leszakított hidrogénklorid-gázt vizes sósavként kinyerik. A maradékot égetőkamrában levegőfeleslegben elégetik, a kapott hőenergiát a szokásos módon hasznosítják. A kombinált eljárással a másodlagos víz- és levegőszennyezés messzemenően csökkenthető volt, az égetőberendezések füstgázában esetenként 30 000 mg/kg-re emelkedő sósavgáz tartalom ez úton 10 mg/kg-ra volt leszorítható.

A *Hamburgi Egyetem* kísérleti üzemig fejlesztett eljárása (5, 12, 16) *műanyag- vagy gumihulladék* pirolízisére alkalmas 0,4...0,5 t/nap kapacitással. A kísérleti üzem 40 kg finomszemcsés homokot felhasználó *örvényágyas reaktor*, amelybe a homok kb. 800 °C-on lép be, hordozóközeg az előhevítetett propán vagy pirolízisgáz. A reaktort a hulladék betáplálására, a homok kihordására és gázok, illetve gőzök biztonságos eltávolítására megfelelő csatlakozásokkal látták el. A gumihulladékok bejuttatására külön gondot fordítottak, használt abroncsgumit általában 0,7 kg-os darabokra aprítva táplálták a reaktorba. A berendezés két kondenzátorát 100 °C és -20 °C hőmérsékleten működtették, a kondenzátlan gázt gázométerben gyűjtötték. A folyamatos pirolíziskísérletek alapján 690...840 °C között polietilén hőbontásakor 20...30% etilénhozamot, használtgumi pirolízisével 40...30% pirolízisolajat tudtak termékként elérni.

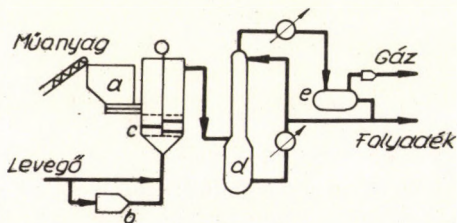
Főleg *műanyag-hulladékok* feldolgozására dolgozta ki a *Japán Gasoline Company* a *JPS* (Pipe Still) eljárást, amely a hulladék nagy forráspontú párlatban való hőbontásán alapul (5).

4.4.1.5. Eljárások műanyag-hulladékok pirolízisére oxidatív közegben

A műanyag-, gumi- és egyéb szerves hulladékok hőbontására szolgáló eljárások másik csoportjának alapelve a pirolízis *kevés levegő vagy oxigén jelenlétében* való végrehajtása, amely a pirolízis hőszükségletét részleges elégetéssel biztosítja. Az oxidatív pirolízis szintén alkalmazható minden szerves hulladékra, de az eljárások többségét kommunális, kisebb hányadát gumi- és műanyag-hulladékokra dolgozták ki.

Az oxidatív közegben végrehajtott pirolízis terén nemcsak kísérleti és demonstrációs üzemek, hanem felépített és működő üzemek és nagyüzemek is léteznek. A megvalósítás körülményeinek megadásával a főbb eljárásokat a 4.4-2. táblázat foglalja össze (13). Az eljárások közül a legtöbb információ a *forgókemencés Monsanto-Landgard-eljárásra*, valamint az *aknakemencés Andco-Torrax-eljárásra* és *Purox-eljárásra* ismert, ezeket elsősorban kommunális hulladékok feldolgozására tervezték. Az oxidatív pirolízist rendszerint közepes vagy magas hőmérsékleten, illetve szén és hamu vagy salakjellegű maradék képzésével végzik. Műanyagok pirolízisére elsősorban az örvényágyas megoldások mutatkoztak alkalmasnak.

Műanyagok és gumihulladékok oxidatív pirolízisére alkalmas a *Japán Gasoline Company* JFC (Fluid Cracking)-eljárása (12, 18), amelyet 5 t/nap, továbbá 10 000 t/év kapacitással valósítottak meg (4.4-5. ábra). A kísérleti jellegű 110, majd 590 mm átmérőjű reaktorban végzett kísérleti program után, a létrehozott 1000 mm átmérőjű örvényágyas reaktorban, 0,3 mm-es homok-



4.4-5. ábra A Japán Gasoline örvényágyas eljárásának (JFC) vázlata
a Siló, b Előmelegítő, c Örvényágyas reaktor, d Hűtő-leválasztó,
e Szeparátor

Adatok az oxidatív hulladékpirolízisre kiadalmazott eljárásokról

Eljárás, ill. kidolgozója	Megvalósítási szint	Helyszín	Kapacitás	Irodalom
Andco-Torrax	Kísérleti üzem	Buffalo, N. Y./ /USA	75 t/nap	(2, 24, 25)
Andco-Torrax	Üzem	Leudelingen/ /Luxemburg	200 t/nap	(2, 24, 25)
Andco-Torrax	Üzem	Grasse/F	200 t/nap	(2, 24, 25),
Goldhölfe	Kísérleti üzem	Aalen/D	0,1 t/adag	(26)
Hitachi	Kísérleti üzem	Japán	—	(2)
Japán Gasoline-JFC	Kísérleti üzem	Yogo/J	5 t/nap	(12)
Japan Gasoline-JFC	Demonstrációs üzem	Japán	10 000 t/év	(18)
Kawasaki-Landgard	Kísérleti üzem	Köbe/J	30 t/nap	(2)
Monsanto-Landgard	Kísérleti üzem	St. Louis/USA	35 t/nap	(2, 12, 27)
Monsanto-Landgard	Üzem	Baltimore/USA	900. . . 1000 t/nap	(2, 12, 27)
Pan American	Kísérleti üzem	San Jose, Calif./USA	40 t/nap	(10,12,20)
Purox	Kísérleti üzem	Terrytown, N. J./USA	5 t/nap	(10, 24)
Purox	Üzem	Mt. Vernon, N. Y./USA	150 t/nap	(10, 24)
Purox	Üzem	South Charleston, W. Va/USA	180. . . 200 t/nap	(2, 24)
Sodeteg	Kísérleti üzem	Grand-Quevilly/ /F	12 t/nap	(2, 12, 28)
Sumitomo	Kísérleti üzem	Japán	3 t/nap	(12)

USA — Egyesült Államok,

D — Német Szövetségi Köztársaság,

F — Franciaország,

J — Japán

szemcsékkel, 350. . . 600 °C közötti hőmérsékleten elsősorban polisztirolt pirolizáltak. A kevés levegő bevezetése és lezajló részleges elégés miatt, a nagy hozammal kapott folyékony termék a sztirolon és oligomerjein kívül kevés oxigénszármazékot is tartalmaz.

Hasonló megoldás szerint dolgozik a *Sumitomo-eljárás* szerint létesített 3 t/nap kapacitású kísérleti üzem elsősorban *műanyag hulladékok* feldolgozására (12). A reaktorban a pirolízishez alkalmazott *homok örvényágyat* 450. . . 500 °C-on annyi levegőtartalmú pirolízisgázzal mozgatják, amely – az adagolt műanyag 15%-ának elégetésével – a bontási hőenergiát biztosítja. A pirolízistermékből a kormot ciklonban választják le, a különféle párlatokat rektifikáló oszlopban állítják elő, a gázt sósavmentesítő mosással tisztítják.

A *Hitachi-eljárást* (2) *kommunális hulladékokra és műanyag hulladékokra* dolgozták ki, az eljárás örvényágyas elgázosító pirolízist valósít meg, és eddig kísérleti üzemben ellenőrizték. A levegő és pirolízisgáz elegyével mozgatott homokágy 4 m hosszú és 0,5 m széles reaktorban foglal helyet, az elgázosítást mintegy 5 cm-re aprított hulladékkal végzik. A homokról leválasztott kokszzemcsék kihordása a fluidágy felett, a hamu- és gőztartalmú gázok eltávolítása a reaktor tetején történik. A gázzal elragadott hamut ciklonban, a vizet és szerves kondenzátumot hűtő után kapcsolt szeparátorban különítik el.

4.4.1.6. A pirolízis eljárások értékelése és gazdaságossága

A szerves hulladékok pirolízise az elmúlt évtizedben a hulladékok ártalmatlanításának és hasznosításának reális megoldásává vált, amelynek elterjedésével számolni kell. Ilyen vonatkozásban gyakran felmerülő kérdés az *égetés és a pirolízis összehasonlítása*, valamint az egyes *eljárásváltozatok értékelése*.

Az *égetés* hátrányai között sorolják fel az üzemméretnövelést okozó jelentős *levegőfelesleget*, az üveg- és műanyag hulladékokra érzékeny *rostélyokat*, a magas hőmérséklet és oxidatív körülmények miatt fokozott *alkatrész-törési veszélyt*, valamint a korlátozott műszaki értéket képviselő *gázterméket* (29, 30, 31). Technológiai jellemzői alapján a pirolízis-eljárások között a Destrugas-, a Garret-Occidental-, az Andco-Torrax-, a Monsanto-Landgard- és a Purox-eljárás elterjedését várják a *kommunális hulladékok* esetében, a forgókemencés Goodyear-TOSCO-eljárás bevezetését ajánlják a *gumihulladékok* esetében, és a félfolyamatos kétreaktoros vagy folyamatos örvényágyas módszer alkalmazása várható a *műanyag hulladékok* feldolgozásakor (2, 24, 32).

A pirolízistechnológia jellegétől, az üzemvitel módjától függően a hulladékfeldolgozás történhet csak *gáztermékre* (szén vagy hamu vagy salakszerű szilárd maradék mellett vagy anélkül), csak *folyadéktermékre* (kevés gáz és szilárd maradék mellett) vagy egyidejűleg kapott *gázra, folyadékra és maradékra* (33). A gáztermék (esetleg a folyadéktermék) egy része a pirolízis hőigényének fedezésére szolgál, a többi energetikai célra (nagy fűtőértékű gázként: szénhidrogének; vagy kis és közepes fűtőértékű gázként: szén-monoxid és szénhidrogének) vagy kémiai hasznosításra (szintézisgáz) alkalmas (34, 35). A folyadéktermék esetenként monomervisszanyerésre (sztiroi) vagy általában energiaforrásként (fűtőolaj) használható fel (14, 35, 36). A 4.4–3. táblázat tájékoztatásul egy kommunális szerves hulladékból és egy műanyagból kapott pirolízisolaj sajátosságait mutatja be szabványos fűtőolajjal összehasonlítva, amely a pirolízisolajok nagy előnyét jelentő kénmentességet is kiemeli. A pirolízis szilárd maradéka, különösen nagy szervesetlen anyagtartalom vagy salakosodás esetén, általában lerakásra kerül.

A hulladékpirolízis a műszaki megoldásaiban közelítőleg már elérte a szükséges követelményhatárt, sőt a műanyag hulladékok feldolgozása kapcsán a technikai igények igen mérsékelt szinten vonhatók meg. Megvalósításának önálló gazdaságossága ma még vita tárgya, de az egyre győtrőbb környezetvédelmi gondok (pl. költségesebb deponálás) és az egyre nagyobb nyersanyag- és energiahiány (pl. értékeesebb pirolízis termékek) minden bizonnyal a gazdaságosság javára ezt a vitát is eldöntik.

4.4–3. táblázat

A pirolízis olajok és egy szabványos fűtőolaj néhány jellemzője

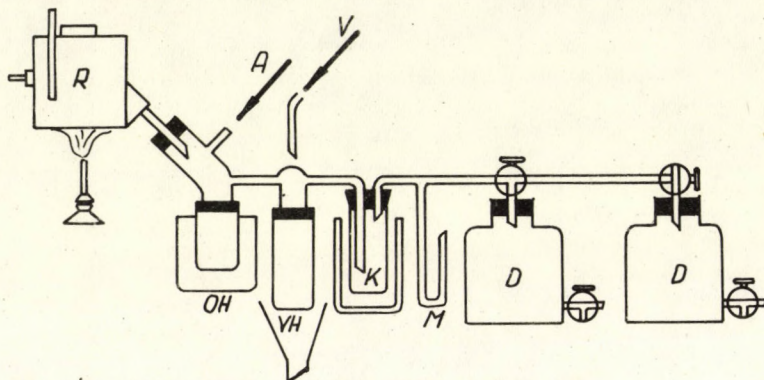
Jellemzők	Pirolízis olaj kommunális hulladékból	Fűtőolaj	Olajtermék műanyag- pirolízisből
Szénttartalom, s%	57,5	85,7	
Hidrogéntartalom, s%	7,6	10,5	
Kéntartalom, s%	0,1 ... 0,3	0,5 ... 3,5	0,03
Klórtartalom, s%	0,3	—	
Nitrogéntartalom, s%	0,9	2,0	
Oxigéntartalom, s%	33,4		
Hamutartalom, s%	0,2 ... 0,4	0,5	
Fűtőérték, MJ/kg	24	42	42–46
Sűrűség, g/cm ³	1,30	0,98	0,78
Dermedéspont, °C	32	18 ... 30	
Lobbanáspont, °C	57	66	30
Viszkozitás, mm ² /s	215/90°	18 ... 55/90°	1,47/50°

4.4.2. MŰANYAGHULLADÉKOK HŐBONTÁSA SZAKASZOS VAGY FÉLFOLYAMATOS ÜZEMMÓDBAN

A szerves hulladékok között – megjelenésük, valamint pirolízisük sajátosságai miatt – megkülönböztetett szerepük van a műanyagoknak. A kommunális hulladékokban általában szétszórta található műanyagon kívül ugyanis az ipari műanyag hulladékok többnyire gyűjtve vagy koncentráltan és kis vagy közepes adagokban jelennek meg, ugyanakkor pirolízisük – éppen kis vagy közepes méretekben – viszonylag egyszerű feltételek között is viszonylag értékes termékekhez vezet. Ilyen megfontolásokkal összhangban – egyebek mellett – elsősorban a különféle műanyag hulladékok pirolizálhatóságát és szakaszos, illetve félfolyamatos pirolízisük körülményeit és eredményeit vizsgáltuk.

4.4.2.1. A pirolizálhatóság és a pirolízistermékek vizsgálata száraz lepárlással

A hulladéknyersanyagok hőbonthatóságának, a pirolízisfolyamatok jellegének és a potenciális termékek összetételének megismerésére szabatos összehasonlítást biztosító vizsgálati módszereket vezettünk be. Ezek között a derivatográfia és a pirolízis-gázkromatográfia mellett különösen eredményesen a *szárazlepárlás* volt alkalmazható (37). Szárazlepárlásra a kősenek lepárlási vizsgálatára használatos Fischer-féle módszert vettük – némi módosítással – alapul. Az alkalmazott készülék vázlata a 4.4–6. ábrán látható.



4.4–6. ábra A Fischer-féle lepárlókészülék vázlatos összeállítási rajza

R – Retorta, OH – Olajos hűtő, VH – Vizes hűtő, F – Kifagyasztó, M – Manométer, D – Deville-palack, A – Argonbevezetés, V – Vízdavezetés.

A készülék főrése – a szabványnak megfelelően – tiszta alumíniumöntvényből kialakított, páratelvezető csővel és zárófedéllel ellátott *lepárlóretorta*, amely a termékek felfogására alkalmas – a szabványtól eltérő – *szedőrendszerrel* van összekötve. Termékhűtésre és termékgyűjtésre három fokozatból álló hűtőrendszert, ennek megfelelően három párlatszedő edényt használtunk, a gáztermék felfogására két Deville-palack szolgált. Az első hűtési fokozatban, 150 °C körüli hőmérsékletű *olajfürdővel* 150...200 °C kezdőforrpontú „nehézpárlatot”, a második fokozatban *vízűtővel*, a harmadik fokozatban acetonos-szárazjeges *kifagyasztással* 0...40 °C kezdőforrpontú „könnyűpárlatot” vettünk le.

A vizsgálatok során a retortába 20 g mintát mértünk be. A szedőedények tárázása és a készülék összeállítása után a retortát és párlatszedőket argonnal, a Deville-palackokat zárófolyadékkal levegőmentesítettük. A retortát – meghatározott hőmérsékletprogrammal – gázlánggal, mintegy 70 perc alatt 520 °C-ig hevítettük, majd 10 percig ezen a hőmérsékleten tartottuk. A készülék holterének megfelelő térfogatú gázt a felhevítés és pirolízis során az első gázszedőbe, a további gázrészletet a második Deville-palackban fogtuk fel. A szárazlepárlás után meghatároztuk a *gáztermék*, a „*könnyűpárlat*”, a „*nehézpárlat*” és a *maradék* mennyiségét és – a gáz esetében normáltérfogatra átszámítva és átlag-molekulasúlyt számítva – meghatároztuk a termékek nyersanyagra vonatkozó hozamát.

A kapott termékek esetében a gáztermékre teljes *komponensösszetételt*, a „*könnyűpárlatra*” egyes *főkomponenseket*, a „*nehézpárlatra*” jellegzetes *vegyületcsoportokat* és a maradékokra *elemösszetételt* vizsgáltunk. A *gázelemzés* Becker 1452 P. T. gázkromatográfval, 2% ftálsavval módosított és 2,5 m hosszú Porapak Q.S. töltetű oszlopon, 20 °C-on történt. A „*könnyűpárlatok*” *elemzésére* Carlo Erba 2400 T típusú gázkromatográfon 50 m hosszú, Apiezon L nedvesítő kapillárist és 60...250 °C közötti hőmérsékletprogramot alkalmaztunk. A „*nehézpárlat*”

tok" vizsgálata a jellegzetes funkciócsoportokra mágneses magrezonancia-spektrometria és infravörös-spektrometria segítségével, Varian T-60, illetve Carl Zeiss, Jena UR-20 készüléken folyt. A *maradékelemzés* esetében az elemösszetétel mérésére a szokásos Pregl- (C, H), Dumas- (N), Unterzaucher- (O), illetve Schöniger- (S) módszert használtuk (38).

A szárazlepirálás módszerével, tehát alacsony hőmérsékletű, levegőmentes pirolízissel polietilén, polipropilén és polisztirol esetében nagy hozammal (> 90 s%) folyékony terméket kapunk, kevés gáz és szilárd maradék mellett. A poli(akril-nitril) és az előzetesen sósavmentesített poli(vinil-klorid) az alkalmazott vizsgálati körülmények között kis folyadékhozamot (30... 45 s%) és nagy maradékhozamot (50... 65 s%) adott.

A műanyagok modellkészülékes hőbontásakor fejlődő gázok összetételét a 4.4-4. táblázat foglalja össze. A gázösszetételre jellemző, hogy a főkomponens a poli(akril-nitril) és a sósavmentesített poli(vinil-klorid) esetében a hidrogén és a metán (ammónia- és sósavtartalmat nem mérünk), polietilén és polisztirol esetében az előbbieken kívül az etán és az etilén, a polipropilén esetében pedig a metán, az etán és a propilén.

A „könnyűpárlatok” gázkromatográfiásan azonosított főbb összetevőit a 4.4-5. táblázat adja meg. Eszerint a polisztirol pirolizátuma főleg stírolból, a polietiléné főleg egyenesláncú alkánokból és alkénekből áll, a sósavmentesített poli(vinil-klorid) és a polipropilén hőbontási termékében túlnyomó hányadban különféle alkánok és alkének vannak, a poli(akril-nitril) könnyű pirolizistermékében pedig ezeken kívül heteroatomos származékok is találhatók.

A „nehézpárlatok” spektrometriás vizsgálata a műanyagok szerkezete alapján várható funkciócsoportok jelenlétét igazolta, a maradékok elemösszetétele a koksosodás mértékére adott felvilágosítást.

4.4.2.2. A pirolizistermékek hozama és összetétele félfolyamatos pirolíziskor

A pirolizistermékek hozamának és összetételének meghatározására műanyag hulladékok *közepes hőmérsékletű*, főleg cseppfolyós termékeket adó hőbontásakor, *félfolyamatos* működésű laboratóriumi pirolizáló kísérleti berendezést létesítettünk (39). A berendezés kapcsolási vázlatát a 4.4-7. ábra szemlélteti.

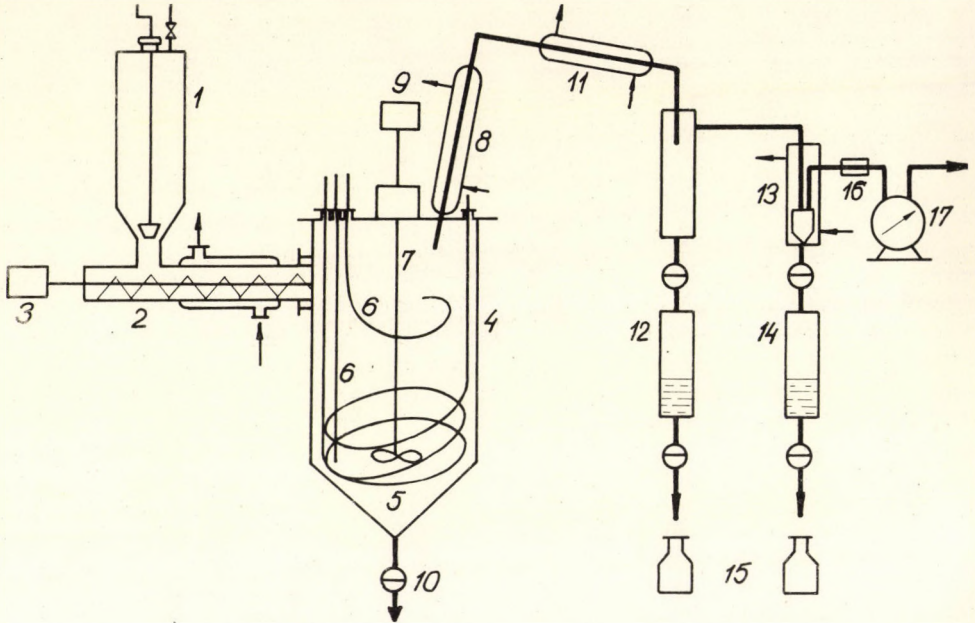
A berendezés fő részei: adagoló rendszer, keverővel és visszafolyó hűtővel ellátott pirolízisreaktor, kétfokozatú gáz-folyadék elválasztó rendszer, tirisztoros hőmérséklet szabályozó egység.

Az aprószemcsés vagy poralakú műanyag hulladékok *adagoló tartályból*, villanymotorral meghajtott csiga adagolta a reaktorba. A csiga reaktorhoz kapcsolódó részét vízhűtéssel láttuk el a műanyagok megolvadásának elkerülésére. Az adagolás sebességét a villanymotor fordulatszámának változtatásával vagy az adagolótartályban lévő záróelem helyzetének változtatásával biztosítottuk. A reaktor 1 dm³ hasznos térfogatú, kúpos fenekű hengeres edény, melyet hőszigetelő köpennyel vettünk körül. A reaktorba spirálalakra meghajtott mikrotál típusú, 1,5 kW teljesítményű elektromos fűtőelemet és 2 db termoelemet helyeztünk el. Az egyik termoelem a műanyagolvadékba merült és a reakcióhőmérséklet mérésére szolgált, a másik termoelemet a folyadék felső szintjének magasságában helyeztük el és a folyadékszint jelzésére használtuk. A reaktorba változtatható fordulatu keverőmotorral hajtott lapátos keverő merült. A reaktor tetejéhez *vizes hűtő* csatlakozott, amely a magasabb forráspontú termékgázok kondenzáltatására és reaktorba való visszavezetésére szolgált. A visszafolyó hűtőhöz kétfokozatú, vizes hűtővel és folyadékgyűjtővel ellátott gáz-folyadék elválasztó rendszer, továbbá a kifagyasztó csatlakozott.

A gáztermékek összetétele (átlagértékek, tf%)

Anyag	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀
Polietilén (fólia)	5,1	22,3	18,1	17,9	16,3	12,1	8,1	0,1
Polipropilén (szemcsés)	1,8	33,9	2,0	16,9	38,0	2,3	5,0	0,1
Polipropilén (szál)	1,3	42,8	3,9	26,2	22,3	1,3	5,1	0,1
Polisztírol	20,5	25,3	25,8	15,7	12,7	—	—	—
Poli(akril-nitril)	22,2	64,9	0,5	8,6	0,4	3,4	—	—
Poli(vinil-klorid) ^x	34,0	51,9	2,0	5,5	2,0	3,4	1,2	—

^x A sósavmentesített maradék szárazleparlásának sósavmentes gáztermékére vonatkoztatva



4.4–7. ábra Félfolyamatos kísérleti reaktor műanyag hulladékok pirolízisére

1 Adagoló tartály, 2 Adagolócsiga, 3 Hajtómotor, 4 Pirolízisreaktor,
 5 Mikrotálfűtés, 6 Ellenálláshőmérő és termoelem, 7 Keverő, 8 Víz-
 szafolyóhűtő, 9 Keverőmotor, 10 Leeresztőcsap, 11, 13 Vizes hűtők,
 12, 14 Gáz-folyadék szétválasztók, 16 Kifagyasztó, 17 Gázóra

Főkomponensek a szárazlepletlés „könnyűpárlataiban”

A n y a g	Jellegzetes komponensek a „könnyűpárlatban”
Polietilén (szemcsés)	$C_5 \dots C_{28}$ n-alkánok ($\sim 42\%$), C_8 maximummal $C_5 \dots C_{28}$ n- α -alkének ($\sim 45\%$), C_{10} maximummal izoalkánok és izoalkének ($\sim 5\%$), $C_{22} \dots C_{23}$ maximummal
Polietilén (fólia)	
Polipropilén (szemcsés)	$C_5 \dots C_{25}$ alkánok és alkének ($>95\%$), ebben jórészt dipropilének ($\sim 4\%$), tripropilének ($\sim 34\%$), tetrapropilének ($\sim 10\%$) és pentapropilének ($\sim 6\%$)
Polipropilén (szál)	
Polisztirol	benzol ($<1\%$), toluol ($\sim 2\%$), etilbenzol ($<1\%$), stírol ($\sim 80\%$), metil-stírolok ($\sim 1\%$)
Poli(akril-nitril)	alkánok, alkének, nitrogénszármazékok
Poli(vinil-klorid) ^x	$C_5 \dots C_{25}$ alkánok és alkének ($>95\%$), ebben izo-szénhidrogének ($60 \dots 70\%$) és normál-szénhidrogének ($30 \dots 35\%$), C_{10} maximummal

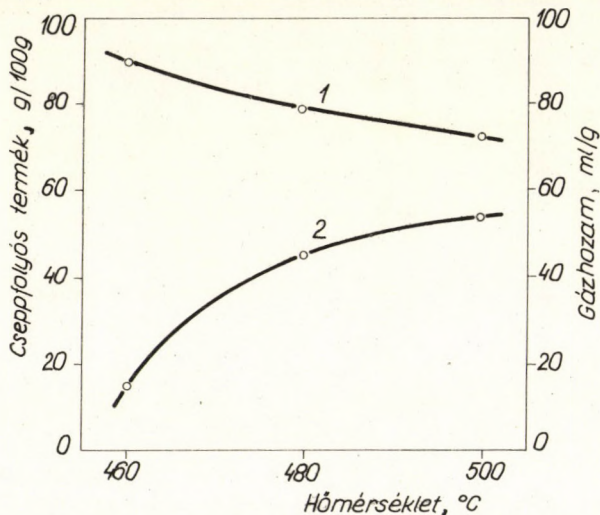
^x A „könnyűpárlat” sósavmentesített műanyagból előállítva.

A kísérletek során a reaktort először feltöltöttük műanyag hulladékkal, majd felfűtöttük az olvadás, majd a pirolízis hőmérsékletére, miközben lassú áramban nitrogénnel öblítettük a reaktor gőzterét. Állandó hőmérsékleten, folyamatos hulladékbetáplálás és gőzelvezetés mellett több órán át üzemeltettük a berendezést, miközben mértük a beadagolt hulladék és a képződött cseppfolyós termék és az elvezetett gáz mennyiségét.

A kísérleteket különböző hőmérsékleteken és különböző adagolással (tartózkodási idővel) végeztük. A 4.4–6. táblázatban a vizsgált műanyag hulladékok pirolízisekor beállított hőmérsékleteket, tartózkodási időket, gáz-, kondenzátum- és maradékhozamokat, a 4.4–7 táblázatban a képződött gáztermékek, a 4.4–8. táblázatban pedig a képződött folyadéktermékek összetételét adtuk meg, két különböző hőmérsékletre. A következőkben az egyes műanyag hulladékok pirolízisének eredményeit ismertetjük.

a. Polietilén pirolízise

A polietilén pirolízisét 460, 480 és 500 °C-on, 13–14 min tartózkodási idővel végeztük. A termékhozamok változását a hőmérséklet függvényében a 4.4–8. ábra szemlélteti. A cseppfolyós termékek hozama a vizsgált hőmérsékleteken rendre 90, 79 és 72 s% volt és csökkent, a gáztermékek hozama (15, 45 és 54 ml/g) pedig nőtt a hőmérséklet növelésével.



4.4–8. ábra Polietilén-pirolízis kondenz- és gázhozamának változása a hőmérséklettel
1 Kondenz, 2 Gáz

A cseppfolyós termék összetételére jellemző hogy a C_5 -szénatomszámtól a C_{30} -szénatomszámgig az összes paraffin- és olefin-szénhidrogén megtalálható benne. Az olefinek mintegy kétharmadát teszik ki a termékeknek, tehát mennyiségük domináló. Jellemző, hogy a C_7 – C_9 -szénatomszámú szénhidrogének vannak jelen legnagyobb mennyiségben, ugyanakkor az aromásszénhidrogének csak kis mennyiségben találhatók a folyadékban. Diolefineket a cseppfolyós termék nem tartalmazott.

A gázösszetétel szintén jellegzetes képet mutat. Dominál a metán, az etilén és a propilén mennyisége, de sok etánt, propánt, butánt és butént is tartalmaz a gáztermék. Az etilén és a propilén mennyisége nő a hőmérséklet növelésével, a paraffin-szénhidrogéneké viszont csökken.

Hulladékok pirolízistermékeinek hozamadatai

A n y a g	Pirolízis- hőmérséklet, °C	Tartózkodási idő, min	H o z a m o k		
			Gáz (ml/g)	Kondenz. (s%)	Maradék Sósav (s%)
Polietilén (szemcsés)	460	14,2	14,96	89,93	—
	480	13,6	45,23	78,74	—
	500	13,4	54,14	72,08	—
Polipropilén (szemcsés)	425	24,1	11,69	92,81	—
	450	23,4	47,67	77,83	—
	475	23,4	57,22	63,40	—
Polisztirol (gyöngy)	360	66,3	7,81	94,33	—
	380	42,8	9,80	93,17	—
	400	33,3	14,20	90,48	—
PVC (por)	450	50,4	9,00	12,00	53,40
	475	44,4	18,08	10,00	58,26
	500	38,4	35,85	7,00	58,53

Elhanyagolható

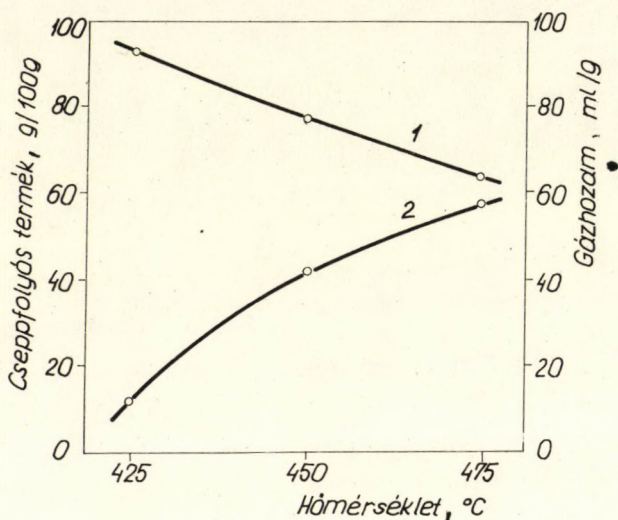
A gáztermékek összetétele műanyag hulladékok pirolízisekor, tff%

Gáztermékek	Polietilén (szemcsés)		Polipropilén (szemcsés)		Polisztirol (gyöngy)		PVC (por)	
	460 °C	500 °C	425 °C	475 °C	360 °C	380 °C	450 °C	475 °C
Hidrogén	6,38	4,46	1,96	3,33	60,89	64,23	26,34	33,63
Metán	23,63	20,50	11,98	13,42	21,20	19,93	44,39	35,45
Etán	12,34	12,10	11,50	11,43	1,69	1,36	7,02	12,48
Etilén	17,16	27,68	5,58	9,13	11,41	9,00	5,74	8,73
Propán	11,45	5,97	2,96	2,40	—	—	1,55	3,12
Propilén	15,13	18,12	49,47	42,52	1,86	2,46	5,01	4,84
Butánok	5,07	1,77	0,36	0,15	—	—	—	0,20
Butének	6,89	5,57	9,68	10,84	—	—	—	0,20
Pentánok	0,55	0,21	4,74	3,27	—	—	3,56	0,88
Pentének	0,76	0,53	0,27	0,55	0,39	0,40	1,27	0,10
Pentadiének	—	—	1,50	2,95	2,56	2,52	4,29	0,34
C ₆ -telített + telítetlen	0,43	0,29	—	—	—	—	0,82	0,04

Termékek	Polietilén (szemcsés)		Polipropilén (szemcsés)		Polisztírol (gyöngy)		PVC (por)	
	460°C	500°C	425°C	475°C	360°C	380°C	450°C	475°C
Pentének	0,94	0,72	4,68	5,24	—	—	0,33	3,73
Pentánok	0,89	0,12	1,15	1,40	—	—	0,09	3,95
Pentadiének	—	—	5,54	7,15	—	—	1,43	8,52
Hexének	3,42	2,60	0,55	0,92	—	—	—	—
Hexánok	1,74	1,00	2,74	6,41	—	—	0,99	2,81
Hexadiének	—	—	0,88	1,07	—	—	—	—
Benzol	0,85	0,61	2,06	2,30	0,45	0,28	58,92	65,25
Heptének	4,65	3,20	—	—	—	—	—	—
Heptánok	3,85	2,03	1,60	2,18	—	—	0,33	0,53
Toluol	—	—	21,53	20,30	7,63	4,71	13,44	9,60
Oktének	4,44	3,08	—	—	—	—	—	—
Oktánok	3,35	1,66	1,60	2,19	—	—	0,33	0,53
Etilbenzol	—	—	0,29	0,68	9,28	4,65	1,62	0,78
Xilolok	—	—	1,17	1,30	0,26	0,16	3,73	1,70
Sztírol	—	—	0,44	0,40	50,16	44,96	—	—
Nonének	3,60	3,26	—	—	—	—	—	—
Nonánok	2,02	1,27	0,10	0,14	—	—	0,62	—
C ₉ -aromások	—	—	6,21	5,38	11,35	7,89	1,21	0,83
C ₁₀ -paraffin + olefin	4,71	5,12	—	—	—	—	—	—
Naftalin	—	—	0,31	0,28	0,44	0,57	3,67	0,59
C ₁₀ -aromások	—	—	11,38	9,00	3,13	3,90	1,99	0,34
C ₁₁ -paraffin + olefin	4,50	3,66	—	—	0,06	0,08	—	—
C ₁₁ -aromások	—	—	5,31	4,33	—	—	3,43	0,35
C ₁₂ -paraffin + olefin	3,85	3,60	—	—	—	—	—	—
C ₁₃ -paraffin + olefin	3,82	3,42	—	—	—	—	—	—
C ₁₄ -paraffin + olefin	4,16	3,46	—	—	—	—	—	—
C ₁₅ -paraffin + olefin	4,02	3,32	—	—	—	—	—	—
C ₁₂ -nehezebb aromások	—	—	32,46	29,33	17,24	32,80	7,87	0,49
C ₁₆ -C ₃₀ paraffinok + olefinek	45,19	56,87	—	—	—	—	—	—

b. Polipropilén pirolízise

A polipropilén pirolízise 425, 450 és 475 °C-on, 23–24 min tartózkodási idő beállításával történt. A cseppfolyós termékek hozama rendre 93, 78 és 63 s%-ot, a gáztermékek hozama 12, 48 és 57 ml/g-ot tett ki. Az előbbi jelentős mértékben csökkent, az utóbbi pedig nőtt a hőmérséklet növelésével. Ezt szemlélteti a 4.4–9. ábra.



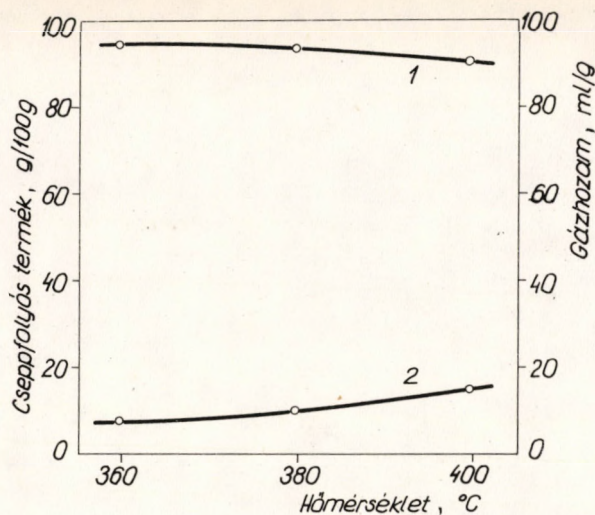
4.4–9. ábra Polipropilén-pirolízis kondenz- és gázhozamának változása a hőmérséklettel
1 Kondenz, 2 Gáz

A folyadéktermékre az aromás-szénhidrogének, ezek közül is a toluol, a C_{10} - és a nehezebb aromások túlsúlya jellemző. (A toluol-tartalom 20–22 s%.) Kisebb mennyiségben paraffin-, olefin- és diolefin-szénhidrogének is találhatók a folyadékban.

A gáztermékre jellemző, hogy közel 50%-át propilén alkotja. Ezen kívül nagyobb mennyiségben paraffin-szénhidrogének (metánt, etánt, propánt és pentánt) tartalmaz, de a buténtartalma is jelentős (10–11%).

c. Polisztirol pirolízise

A polisztirol gyöngypolimert 360, 380 és 400 °C-on, 66, 44 és 33 min tartózkodási idő beállításával pirolizáltuk. A gáz- és cseppfolyós termékek hozamának változását a hőmérséklet függvényében a 4.4–10. ábrán mutatjuk be. Eszerint és a 4.4–6. táblázat adatai szerint a fenti



4.4–10 ábra Polisztirol-pirolízis kondenz- és gázhozamának változása a hőmérséklettel
1 Kondenz, 2 Gáz

hőmérséklet- és reakcióidő-tartományban a cseppfolyós termékek hozama 94 és 90,5 s% között, a gáztermékek hozama pedig 8 és 14 ml/g között változik. Az előbbi csökken, az utóbbi nő a hőmérséklet növelésekor.

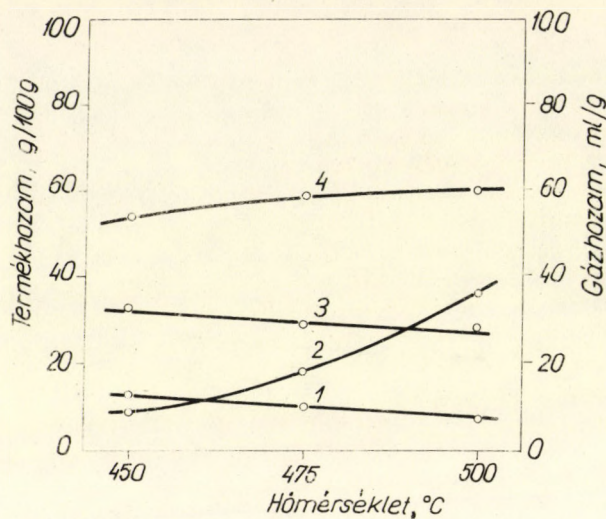
A 4.4–8. táblázat szerint a cseppfolyós termék 46–50 s%-a sztirolmonomer. Ezen kívül 5–9 s% etil-benzolt, 5–8 s% toluolt, 8–11 s% C_9 -aromás- és 15–30 s% nehezebb aromászénhidrogént tartalmaz. A sztirol, az etil-benzol, a toluol és a C_9 -aromások mennyisége csökken, a C_{12} és nehezebb aromások mennyisége pedig nő a pirolízis hőmérsékletének növelésével.

A pirogáz összetétele (1. a 4.4–7. táblázatot) szintén igen jellegzetes képet mutat. Három fő komponenst tartalmaz, ezek közül a hidrogén 61–64%-ban, a metán 21–20%-ban, az etilén 11–9%-ban van jelen.

d. PVC pirolízise

A PVC-por pirolízisét 450, 475 és 500 °C-on, 50, 44 és 38 min tartózkodási idő beállításával végeztük. A PVC dehidroklórozását és pirolízisét ugyanebben a reaktorban, egy lépésben hajtottuk végre. A képződött 53–58 s% sósavat lúgos mosással távolítottuk el a gázból. A mosófolyadék 3 n KOH-oldat volt, az általa elnyelt sósav mennyiségét titrálással határoztuk meg. A lúgos mosót a gáz-folyadék elválasztó után kapcsoltuk a berendezéshez.

A 4.4–11. ábra a termékek hozamának változását szemlélteti a hőmérséklet függvényében. Az ábra és a 4.4–6. táblázat szerint PVC pirolízisekor, a hőmérséklettől függően 9–36 ml/g gáztermék, 12–7 s% cseppfolyós termék, 32–28 s% szilárd maradék és 53–59 s% sósav képződött. A kis mennyiségben (12–7 s%) képződő cseppfolyós termék gyakorlatilag aromás szénhidrogénekből áll. Ezek közül is dominál a benzol és a toluol, az előbbi 59–65 s%-át, az utóbbi pedig 13–10 s%-át teszi ki a folyadéknak. A szilárd termék a sósav felszabadulása után visszamaradó, magas széntartalmú szivacszerű anyag.



4.4-11. ábra PVC-pirolízis kondenz-, gáz-, sósav-, és maradékhozamának változása a hőmérséklettel
1 Kondenz, 2 Gáz, 3 Maradék, 4 Sósav

A gáz fő komponensei (1. a 4.4-7. táblázatot) a metán (44–35%), a hidrogén (26–34%) és az etán (7–12%). Ezeken kívül 6–9% etilént, 5% propilént és egyéb nehezebb szénhidrogént tartalmaz.

A modellkísérletek, valamint a laboratóriumi pirolíziskísérletek alapján megállapítható, hogy a műanyag hulladékok és a hulladékjellegű műanyagkeverékek pirolízises ártalmatlanítása és hasznosítása vegyipari, illetve műanyagfeldolgozó vállalatoknál előnyösen megvalósítható. Az alacsony hőmérsékletű, félautomatizált, PVC-tartalmú hulladék esetén szükségszerűen kétféle pirolízis viszonylag egyszerű technológiát és viszonylag egyszerű berendezést igényel, az üzemeltetés energiaszükségletét a gáz-, illetve folyadéktermék kis hányada fedezi. A pirolízis terméke ugyanakkor jól felhasználható, kénmentes fűtőolaj. A technológia kidolgozása, és kísérleti pirolízis létesítése az eddig megszerzett tapasztalatok alapján viszonylag rövid idő alatt és viszonylag csekély költségigény mellett lehetséges.

HIVATKOZOTT IRODALOM

- (1) Jócsik L.: Környezetünk védelmében. Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó, Budapest, 1976.
- (2) —: Conversion of refuse to energy. First International Conference and Technical Exhibition, Montreux, Nov. 3. . . 5, 1975.
- (3) —: Chem. Engng. News, 53, (30) 17 (1975).
- (4) —: Komárom megyei hulladékártalmatlanítási konferencia. MTESz, Tatabánya, 1976.
- (5) Sinn, H.: Chem. Ing. Techn. 46, 579 (1974).
- (6) Wagner Gy.né.: Hulladékhasznosítás. OMKDK, Budapest, 1974.
- (7) Barniske, L.: Müll und Abfall, 7, 125 (1975).
- (8) Rasch, R.: Chemische Rundschau, 28, (44) 17 (1975).
- (9) Ricci, L. J.: Chem. Engng., 81, (11) 58 (1974).
- (10) Thomé-Kozmiensky, K. J.: Müll und Abfall, 6, 169 (1974).
- (11) Menzel, J., Perkow, H., Sinn, H.: Chem. and Ind., 26, 570 (1973).
- (12) Sinn, H., Kaminsky, W., Janning, J.: Angew. Chem., 88, 737 (1976).
- (13) Kerényi E.: Magy. Kém. Lapja, 33, 298, 391 (1978).
- (14) Mallan, G. M.: Chem. Engng., 83, (15) 90 (1976).
- (15) Ricci, L. J.: Chem. Engng., 83, (16) 52 (1976).
- (16) Sinn, H., Kaminsky, W., Janning, J.: Dechema Monographien, Band 80. Verlag Chemie. Weinheim, 1976.
- (17) Kaminsky, W., Sinn, H., Janning, J.: Chem. Ing. Techn., 51, 419 (1979).
- (18) Schnecko, H. W.: Chem. Ing. Techn., 48, 443 (1976).
- (19) —: Caoutchoucs et Plastics, (565) 86 (1976).
- (20) Hershaf, A.: Env. Sci. Techn., 6, 412 (1972).
- (21) Jones, J.: Chem. Engng., 85, (1) 87 (1978).
- (22) Speth, S.: Chem. Ing. Techn., 45, 526 (1973).
- (23) Burton, R. S., Bailie, R. C.: Combustion, 45, (2) 13 (1974).
- (24) Fichtel, K.: Umwelt, (4) 42 (1975).
- (25) Nettetrdt, A.: Müll und Abfall, 7, 132 (1975).
- (26) Tabasaran, O.: Müll und Abfall, 7, 127 (1975).
- (27) Fife, J. A.: Env. Sci Techn., 7, 308 (1973).
- (28) Rogeron, R.: Ind. et Techn., (226) 12 (1973).
- (29) —: Proc. Engng., (2) 15 (1978).
- (30) Chovanec, M., Kosik, M.: Chemicky Prumysl 28/53, 360 (1978).
- (31) Heitmann, A.: Chem. Ing. Techn., 50, 354 (1978).
- (32) Tillman, D. A.: Env. Sci. Techn., 9, 419 (1975).
- (33) Braun, R., Brunner, P.: Müll- und Abfallbeseitigung, Band 4., Erich-Schmidt-Verlag, Berlin.
- (34) Rasch, R.: Chem. Ing. Techn., 49, 25 (1977).
- (35) Longanbach, J. R., Bauer, F.: ACS Symposium, Series 32, American Chemical Society, Washington, 1976.
- (36) Pober, K., Bauer, H.: Chemtechn., 9, 164 (1977).
- (37) Kerényi E., F. Nagy É.: Vegyipari Szennyvizek és Levegőszennyezés, 11, 193 (1978).
- (38) —: Intézeti módszerek: A MÁFKI 274., 275., 307. és 337. kiadványa, 1963, 1963, 1964, és 1976.
- (39) Schmid F., Illés V.: MÁFKI Közl., 20, . 177 (1979).

5. SZÉNHIDROGÉNHASZNOSÍTÁS A KÖRNYEZETVÉDELEMBEN

5.1. A kőolajbitumenek hasznosítása rádióaktív és toxikus hulladékok hatástalanítására

A tudományos technikai forradalom egyik jelentős eredménye az atomenergiának a termelés szolgálatába való állítása. Egyre nagyobb jelentőségre tesz szert az atomerőműveknek az energiatermelésben betöltött szerepe. Az atomerőművek tipikusan olyan termelőegységek, amelyeknek a működtetése már el sem képzelhető a hulladékemisszió teljes kizárása nélkül. Érthető, hogy ezzel a kérdéssel jelenleg gyakorlatilag az egész világon foglalkoznak és a kérdés az első magyar atomerőmű létesítésével hazánkban is közvetlen aktualitást nyert.

A tudományos technikai forradalomnak egy másik jellegzetes eredménye az ipari és a mezőgazdasági termelés egyre fokozódó kemizálása. Ennek a bioszféránkra nézve szintén nagyon veszélyes, ma már közismert következményei vannak. A toxikus ipari és mezőgazdasági hulladékok hatástalanítása szintén korunk egyik fő kérdésévé vált.

Intézetünk, a MÁFKI egy évtizede foglalkozik a környezetre káros rádióaktív anyagoknak és toxikus hulladékoknak bitumenek alkalmazásával való hatástalanításával.

5.1.1. RÁDIÓAKTÍV ÉS TOXIKUS HULLADÉKOK HATÁSTALANÍTÁSÁNAK LEHETŐSÉGE, A BITUMENEZÉS MÓDSZERE

A *rádióaktív hulladék* alatt olyan szilárd, folyékony vagy gáznemű, rádióaktív sugárzással rendelkező anyagokat értünk, amelyek rádióaktív anyagoknak valamilyen rendeltetésszerű felhasználása közben képződnek, s amelyeknek a felhasználása – a környezetre gyakorolt káros sugárzás (rádióaktív emissziójuk) miatt – ideiglenesen vagy véglegesen kizárt.

Azoknak az eljárásoknak az összességét, amelyek segítségével ezek a hulladékok olyan formába hozhatók, hogy a környezetre gyakorolt káros hatásuk megszűnjék, ártalmatlanításnak vagy hatástalanításnak nevezzük.

5.1.1.1. A folyékony rádióaktív hulladékok hatástalanítása

Ezek a hulladékok illetve az ezeket kezelő, hatástalanító eljárásból származó maradékok, eredetüket tekintve, három csoportba sorolhatók:

- A *kutatás és fejlesztés*, valamint az *izotópgyártás és -felhasználás* területéről származó hulladékok.
- Az *atomreaktorok működéséből* származó hulladékok, pl. iszapok, használt ioncserélő gyan-ták, szűrési segédanyagok, evaporátorkoncentrátumok.
- Fűtőelemek regenerálásából* származó hulladékok, kivéve az első ciklus raffinátjait és az alfa-hordozó hulladékokat.

A fenti eredetű rádióaktív hulladékokat először *besűrítik*. Ezek további *kezelést* igényelhetnek a *tárolásuk, az eltemetésük*, vagy elföldelésük előtt.

A kezelésen olyan eljárásokat értünk, amelyek a hulladékokat alkalmassá teszik tárolásra, eltemetésre azért, hogy meggátolják a rádióaktív anyagok szétszóródását, és lényegében a hulladékoknak valamilyen nem rádióaktív anyagba való *beágyazásából*, majd a beágyazott anyag *csomagolásából* (1) állnak.

Rendszerint mind a három folyamatot (besűrítés, beágyazás, csomagolás) együttesen alkalmazzák és miután ezekre az eljárásokra az alkalmazott beágyazó anyag jellege és minősége a legjellemzőbb, az alábbi kezelési módokat szokás megkülönböztetni:

- a. cementes,
- b. üveges,
- c. bitumenes és
- d. egyéb kezelésmódok.

A továbbiakban röviden ezekkel a kezelési módokkal és az ezekhez szükséges berendezésekkel foglalkozunk

a. Cementes kezelésmód

Az izotóphulladékok legrégebbi beágyazó anyaga a *cement*; a beton sugárzást tompító hatását már régen felfedezték. A cement használatát Burns írta le a hulladékok besűrítéséről szóló közleményében (2).

A leggyakrabban használt cement a „Portland” cement, amelyet a legkülönbözőbb minőségben gyártanak és használnak az egyes országok. Az elmúlt évek során különböző módszereket fejlesztettek ki a cementálási termékek tulajdonságainak adaleközlással való javítására (3).

A legtöbb intézmény az egyszerű keverési technológiát alkalmazza, amelyet Burns és egy korábbi IAEA kiadvány ismertet (4). Erre a célra a gyakorlatban kétféle berendezéstípust használnak. Az egyik a *helyhez kötött* berendezés, amely a hulladékok valamint a kész betonblokkok konténeres szállítását igényli (5, 6), a másik pedig a *mobilis* berendezés, amely ideiglenesen felállítható a termelési helyen, s így alkalmazásával a betonblokkok szállítása megtakarítható.

A vákuumos cementálási kezelésmód még fejlesztési stádiumban van. Ez a módszer az előbb említett módszerhez viszonyítva erősebb betonblokkokat eredményez, de csak iszapok szilárdítására alkalmazható (7). A kutatás annak megoldására irányul, hogy a betonblokk erősítésére kalcium-aluminátot nyerjenek 100 °C hőmérsékleten, és ezt a blokkok vízáteresztő tulajdonságának kiküszöbölésére sztirol-divinil-benzol monomerrel történő impregnálás kövesse (3).

A betonblokkok — figyelembe véve a beágyazott rádióizotópok kioldási sebességét és a tároló- vagy temetőhely hidrológiai viszonyait — általában különleges szigetelést nem igényelnek. Alacsony és közepes aktivitású hulladékok feldolgozásakor kapott betonblokkok tárolásánál nincs szükség hőelvonásra (8). A cementálási kezelésmód *előnye* az is, hogy tűzveszély nincs.

A cementálás egyik *hátránya* a bitumenezéssel szemben, hogy a beágyazható hulladékoknak a koncentrációja kisebb, mint a bitumenes ágyazás esetén, így azonos hulladékmennyiséghez nagyobb térfogatú és nagyobb súlyú blokkokra van szükség. A bitumenezéshez viszonyított másik hátránya, hogy a beágyazott hulladék kioldódási sebessége, főként a cézium és ruténium-izotópok beágyazása esetén, nagyobb.

A Püspökszilágys határában létesített első hazai izotóphulladék tárolónál (RHFT) jelenleg a cementálási kezelésmódot alkalmazzák (9).

b. Üveges kezelésmód

Egyes, az atomtechnika terén is fejlett ipari nagyhatalmak kutatói szerint a folyékony és szilárd nagy aktivitású hulladékoknak legjobb beágyazó anyaga az *üveg*, a mesterséges bazalt vagy más magas hőmérsékleten olvadó anyag (1).

Ezek az eljárások költségesek, alkalmazásuk ma már csak kizárólag a *nagy aktivitású hulladékok* kezelésénél indokolt. Távolrólra elképzelhető, hogy kidolgozzák a magas hőmérsékletű eljárásoknak olyan változatait, amelyek a kis és közepes aktivitású hulladékok és maradákok kezelésére, tárolására, illetve eltemetésére is gazdaságosan alkalmazhatók lesznek.

c. Bitumenes kezelésmód

Összehasonlítva a bitumenes technológiát a korábban bevezetett és jelenleg is alkalmazott cementes, vagy az üveges beágyazással, az alábbiak állapíthatók meg:

- A cementbe való beágyazás technológiája egyszerű, azonban már a $10^8 - 10^9$ Bq/m³-nél nagyobb fajlagos aktivitású hulladékok cementblokkos tárolása sem tekinthető biztonságos megoldásnak. A cementblokkok ugyanis a környezet agresszív hatására idővel kisebb-nagyobb bomlást szenvedhetnek és akkor az aktív anyag kioldása megindulhat.
- Az üvegbe történő ágyazás adja a legnagyobb biztonságot, mert a kioldódásra legkevésbé hajlamos, ezért a nagy aktivitású hulladék kezelésére is alkalmas. A technológiához szükséges kb. 1000 °C hőmérséklet azonban költséges berendezések beruházását igényli.
- A bitumenes technológia mentes ezektől a nehézségektől. A hulladékok számításba vehető aktivitástartományja meglehetősen nagy (10^{13} Bq/m³ felett is lehet), a bitumenek kioldással szembeni állóképessége nagy. Az alkalmazott technológiai hőmérséklet alacsony (150–250 °C), a berendezések viszonylag egyszerűek, az alapanyag és a technológia olcsó.

Mindössze 10–15 évvel ezelőtt kezdődtek el világviszonylatban a kísérletek az izotóphulladékoknak bitumenbe való ágyazására és máris nagy fejlődésen ment keresztül a hulladékkezelésnek ez a módja. A módszer ma az érdeklődés középpontjában áll, mivel a *kis és közepes aktivitású hulladékok* esetében nagy radiológiai biztonságot nyújt, s ugyanakkor a szilárdítás legolcsóbb megoldását jelenti. (10).

Egyre több ország tér át a bitumenes technológiára, noha az első kísérleti üzem csak 1965-ben Belgiumban (11), az első nagyüzemi berendezés pedig 1967-ben a franciaországi Marcouleban (12) létesült. Ebben az évben az angliai Harwell-ben (13) is működésbe lépett ilyen üzem. Ezek az országokon kívül számos más államban is intenzív kutatásokat kezdtek a bitumenes kezelés területén, mégpedig a NSZK-ban (14), Indiában (15), Japánban (16), Pakisztánban (17), Lengyelországban (18), Angliában (19), Szovjetunióban (20, 21), és az USA-ban (22).

E kutatások aktualitását az is jelzi, hogy az atomenergia békés célú felhasználásával foglalkozó KGST bizottság illetékes munkacsoportja a bitumenes kezelésre vonatkozó, KGST országokban folyó kutatásokra koordinációs munkatervet dolgozott ki. E terv keretében eddig sorra került tudományos tanácskozások és kölcsönös beszámolók is jelentős mértékben gyorsították a fejlődést ezen a területen (23).

A kutatások egyik fontos célkitűzése, hogy a hulladékok szilárd anyagtartalmának bitumenbe beágyazható *fajlagos mennyiségét* növeljék, mivel ez a fajlagos mennyiség nagymértékben befolyásolja az eljárás gazdaságosságát. Adott hulladék és adott technológiai körülmények mellett a beágyazható mennyiség határértéket mutat, amelyen túl a beágyazott anyagmennyiséget tovább növelve, a kioldhatóság már rohamosan fokozódik. E határértékkel kapcsolatban ma még meglehetősen eltérőek a vélemények, az azonban bizonyos, hogy e szempontból jelentős szerepet játszik a beágyazott anyagok eloszlásának homogenitása. Adott hulladék esetében ez viszont szorosan összefügg a beágyazás technológiai körülményeivel.

A KGST-országok által javasolt hatástalanító berendezések

Ország	A berendezés működési elve	Teljesítmény liter/óra	Melegítés módja	Melegített felület	Felh. bitumen típus	A vizsgált hulladék típus	A folyamat maximális hőmérséklet	A végtermék szárazanyag tartalma %	Készletléti fok	A szerzők által javasolt alkalmazási terület
BNK	Oldatok szűrése bitumen kokillában elhelyezkedő ásványi szorbensen keresztül, amely a továbbiakban szükséges víz, illetve nedveség elleni szigetelést.	5	-	-	-	Akkumulációs sóoldatok, lator sótartalmuk bitumen max. 1 g/l	180 °C	-	Ellenőrzve tényleges hulladékokkal	Kis kapacitások esetében hig sóoldatú hulladékoknál
MNK	Folyamatos üzemű. Bitumen hulladékkal történő összekeverés nitrogén átbuborékolásával. Zárt gézfrám.	max. 10	Elektromos 18 kW	3,5 m ²	B-35	Sóoldat	250 °C	25	Ellenőrzés modellel	Egységek számára, ahol a hulladék mennyiség 10-15 m ³ /év
NDK	Szakaszos üzemű. Külső melegítéssel és turbinás keverővel ellátott berendezés. Bitumenes emulzió.	max. 50	Szerves hő-hordozó elpárolgatótársa 40 kW	2,5 m ²	B-45	Sóoldat lonszerűlök Aktiv szén	230 °C	max. 50	Ellenőrzés üstmaradék-aktív termékekkel	Maximálisan 50 l/h kapacitási egységek számára
LNK	Szakaszos üzemű. Külső melegítéssel és propeller keverővel ellátott berendezés.	max. 50	Elektromos 30 kW	3,5 m ²	P-60	Iszapok báriumkarbonát, rézszulfát, vas, kalciumcunid	340 °C	20	Ellenőrzés aktív termékekkel	Maximálisan 50 l/h kapacitási egységek számára
SZU	Szakaszos üzemű külső melegítéssel berendezés belső fűtőgyertyákkal is ellátva. Propeller keverő.	max. 70	Szerves hő-kezelő ágenssel és elektromosan 80 kW	4,8 m ²	BN-IV BN-II GUDRON mint gáz, BN-III BNK-II	Üstmaradék és iszap, vala-GUDRON mint gáz, amely össze-tételében atom-erőművek hulladékaival analóg	300 °C	max. 70	Ellenőrzés modell, vala-mint reális termékkel	Maximálisan 50 l/h kapacitási egységek számára
	Folyamatos üzemű két készülékben: vízmentesítés speciális konstrukciójú besűrítővel, bitumenes csiga rendszerű keverőgéppel.	max. 200	Vízgőz		BN-III BNK-II	Modellkeverék (üstmaradék és iszap), amely összetételében megfelel az atomerőmű hulladékának	160 °C	max. 70	Ellenőrzés modell keverékekkel	A besűrítő berendezést még reális rádióaktív hulladékkal kell ellenőrizni. Jelenleg folyik a műszaki tervjavaslat kidolgozása az atomerőmű számára

Ország	A berendezés működési elve	Teljesítmény liter/óra	Melegítési módja	Melegített Felh. bitu- men típus	A vizsgált hulladék típus	A folya- mat maximá- lis hőm. °C	A végtermék szárazanyag tartalma %	Készletléti fok A szerzők által javasolt alkalmazási terület
SZU	Folytonos üzemi (szükség ese- tén szakaszos üzemi) film-be- pártoló típusú készülék	50, 150, 230 és 500 l/h	Gőz, 200 l/h esetében 22 kW 500 l/h ese- tében 30 kW	BN-I BN-II 6 m ² 500 l/h 14 m ²	Modellelvezék (üstmaradék és iszap), amely összetételében megfelel az atomerőmű hulladéknak	160 °C	50-60	Folyik a műszaki tervjavaslat ki- dolgozása az atomerőmű számára (VVER-440 és 1000 valamint RBMK reaktorok)
	Folyamatos üzemi készülékes berendezés: vízmentesítés hen- geres szárítóban és bitumenezés extruderben.	max. 280	Szerves hőhordozó, elektromos 300 kW	BN-III BNK-II 11 m ²	Üstmaradék és iszap tisztító berendezések- ből (moszkvai tisztító álló- más)	Szárítás 150 °C- ig 180 °C	max. 80	Távvezérlés nélkül üzemelő egységek számára
CSSZK	Folyamatos üzemi, LUYA típusú filmbepártoló módosított alsó kam- rával	max. 30	Gőz 3,9 kW	1,0 m ²	Bitumen emulzió 500 g/l kon- centrációval 65% bi- tumen- tartar- lalommal	160 °C	max. 40	VVER-440 típusú reaktorokkal dolgozó atomerőművek számára

A bitumenes kezelés technológiájával foglalkozó kutatások és az azt megvalósító berendezések kialakításának vizsgálata eredményeként Belgiumban, Franciaországban, NSZK-ban, Angliában, Indiában, Szovjetunióban, az USA-ban és Japánban lényegében kétféle technológia valósult meg:

- A rádióaktív oldatot vagy szuszpenziót normális hőmérsékleten *bitumenemulzióval* keverik össze.
- Az oldatban vagy szuszpenzióban lévő hulladékot 150–250 °C hőmérsékleten *olvadt bitumennel* keverik össze.

Mind a két technológiával kapcsolatban lényegében azonos *nehézségek* merülnek fel, amelyek két pontba foglalhatók össze:

- A bitumen rossz hővezetőképessége miatt nagy felületű, túlfűtött, belső fűtőelemekre és mechanikus keverőkre van szükség, ennek következtében nehezen alakítható ki zárt rendszer. Ez a körülmény egyrészt a sugárveszély szempontjából előnytelen, másrészt ilyenkor a folyamat tűz- és robbanásveszélyes is lehet. Ezért nem sikerült ezekkel a készülékekkel megoldani pl. az atomreaktorok fűtőelemeinek kezelése során keletkező magas nitrít- és nitrát-tartalmú hulladékok veszélymentes szilárdítását.
- Az oldószeres hulladékok bepárlása és az emulzió kialakítása során több kiegészítő műveletet kell végezni. Ezért ezek a technológiák minimálisan három, de sok esetben még több művelet sorozatából állnak. Ez viszont bonyolítja és drágítja a technológiát és növeli a sugárveszélyt.

A bitumenezett termékek legfontosabb tulajdonsága a vízáteresztéssel szemben mutatott nagy ellenállóképesség. Megfelelő kioldási vizsgálatokkal megállapítható a beágyazott hulladékoknak az a biztonságos koncentrációhatára, amely alatt a bitumentömbök jó ellenállást mutatnak kedvezőtlen időjárási körülményekkel és a talajvíz oldóképességével szemben is.

A bitument alkalmazó eljárásoknak egyetlen hátránya, hogy – különösen sok nitrátot tartalmazó hulladékok esetében – tűz-, sőt robbanásveszélyesek. Ezt a veszélyt az intézetünkben kidolgozott eljárással sikerült teljesen kiküszöbölni (24, 25, 26). A bitumentermékek viszonylag alacsony hővezetőképessége a tárolás és eltemetés során nem vet fel semmiféle problémát (8).

Az 5.1–1. táblázatban összefoglaljuk a bitumenes kezelésre KGST-országok által ajánlott berendezések jellemzőit, amelyek az ezekben az országokban folyó ilyen irányú kutató és fejlesztő munkáról jó képet adnak (23).

d. Egyéb kezelési módok

A kis és közepes aktivitású hulladékok beágyazó anyagaként – az ismertetteken kívül – *szerves polimereket* is felhasználnak.

Az ilyen eljárások közül még egyik sem jutott el az üzemi megvalósításig. Elsősorban az olyan rádióaktív hulladékok kezelésére előnyösek a polimerek alkalmazása, amelyeknél csak alacsonyabb hőmérséklet jöhet szóba. Ilyen eset pl. a rádióaktívvá vált ioncserélő gyanták beágyazása (27).

Megemlítjük, hogy hazai kutatók (28) hosszabb ideje foglalkoznak az atomerőművek folyékony halmazállapotú rádióaktív hulladékainak szilárd sóállapotig történő, a forráspont alatti bepárlásának lehetőségével.

5.1.1.2. Szilárd rádióaktív hulladékok hatástalanítása (29).

Kis és közepes aktivitású szilárd hulladékok egy része, amelyekből oldat vagy szuszpenzió készíthető, az előzőekben tárgyalt kezelésmódokkal közvetlenül vagy némi módosítással feldolgozható. Ilyen hulladékok például az *ioncserélő gyanták*, az égetőkemencékből származó *hamu és korom*, a fémek olvasztásos tisztítása során keletkező *salak*, stb.

Az atomerőművekben, valamint az izotópokat előállító és felhasználó intézményekben azonban keletkeznek olyan *szilárd hulladékok* is, amelyeknek hatástalanításáról külön kell gondoskodni. Ilyenek például a műanyag, a papír és a szövet, a fém- és üvegtörmelékek, a fatörmelékek, a kísérleti állatok tetemei, a nagyobb méretű fémhulladékok, stb.

Ezeknek a szilárd hulladékoknak az ártalmatlanítása lényegében három fázisból áll. Először a hulladékok térfogatát célszerű csökkenteni. A második lépésben ezeket csomagolják, majd a végleges tárolóhelyen eltemetik. A legfontosabb fázis az első. Ezért ennek alapján tárgyaljuk az egyes lehetőségeket, amelyek három csoportba sorolhatók, nevezetesen:

a. Mechanikai módszerek;

- préselés,
- aprítás,

b. Égetés és

c. Egyéb módszerek;

- az ólom olvasztásos tisztítása,
- a vas- és acélhulladékok olvasztásos tisztítása,
- a savas redukció,
- az állati tetemek mumifikálása.

a. Mechanikai módszerek

A préseléses technikához minden esetben *hidraulikus présgépeket* használnak. A hulladék minőségének megfelelő nyomóerővel csökkentik a térfogatot. A térfogatcsökkentés úgynevezett redukciós faktorral jellemzik, amely a kezdeti- és a végtérfogat hányadosát jelenti. Néhány példa a maximálisan eltérhető redukcióhoz szükséges nyomásokra:

polietilén-hulladéknál:	8 MPa (80 at)
szűrőelemeknél:	9 MPa (90 at)
gyapot és gumihulladékoknál:	5 MPa (50 at)
fémhulladékoknál:	11 MPa (110 at)

Az USA egyes laboratóriumaiban a laboratóriumi hulladékokat 3–10 tonnás présrel préselik össze, majd 20–30 liter térfogatú, átlátszó (fóliás) csomagolású bálákba csomagolják. Ezek a prések 4-es redukciós faktorral dolgoznak.

A franciaországi Marcoule atomközpontban 200 literes fémdrumokba közvetlenül préselik be a szilárd hulladékot. A drumokat a préselés időtartamára abroncsozzák, hogy ne deformálódjanak. A megtelt drumokat nagyobb edényekbe helyezik, a térközt homokkal töltik ki és végül cementtel zárják le.

Az NSZK-ban (Karlsruhe) 300 tonnás hidraulikus présrel 15 MPa (150 at) nyomást alkalmaznak. A préselt hulladékot fémhordókba helyezik és ezeket konténerekben tehergépkocsikkal szállítják el a temetőbe. Ezeket a hulladékokat, a kioldási veszély miatt, csak elhagyott sóbányákba vagy betonkutakban lehet biztonságosan tárolni.

Ha a hulladék mechanikai sajátosságai olyanok, hogy a préselést nem célszerű alkalmazni, a térfogatcsökkenés töréssel, illetve zúzással is elérhető. Erre a célra pneumatikus vagy hidraulikus berendezéseket alkalmaznak, amelyeket csak zárt rendszerként szabad működtetni, mivel nagy az aerosolképződési veszély. A zúzott hulladékok csomagolása, szállítása és tárolása az előbbieken említettek szerint történik.

b. Égetéses módszerek

Olyan helyeken, ahol a másodlagos immisszió veszélyétől nem kell tartani, gyakran alkalmazzák a térfogatcsökkentésnek az égetéses módszerét. Indiában, Amerikában, NSZK-ban, Franciaországban, Belgiumban és Angliában ilyen égetőkemencék működnek. Sűrűn lakott területeken ez a megoldás csak nagyon szigorú műszaki rendszabályok biztosításával alkalmazható. Ilyen esetben különös gondot kell fordítani az égéstermékek szűrésére és hatástalanítására. A hamu, a gáztermékek és a korom hatástalanítása külön-külön gondot jelent.

c. Egyéb módszerek

A biztonsági célokat szolgáló ólomszerelvények idővel elszennyeződnek. Ezek ártalmatlanítása magas, 450 °C hőmérsékleten történő *olvasztással* valósítható meg, mivel olvadáklap állapotban a szennyeződések a fajsúlykülönbségek miatt elkülöníthetők. Salakképző anyagok (karbonátok, nitrátok, stb.) adagolásával a felszínen úszó salak lemerhető, majd megszilárdulása és őrlése után valamelyik ismertetett beágyazó anyagba keverhető.

A vas és acélhulladékokat természetesen magasabb hőmérsékleten olvasztják meg, majd grafit hozzáadásával a kikristályosodott salakot eltávolítják és beágyazó anyagba keverik.

Dániában a térfogatcsökkentést *savas redukcióval* végzik. Kvarcedényben kénsavval, 250 °C-on főzik a hulladékot. SO_2 , CO_2 és H_2O távozása mellett a kvarcedényben marad a rádióaktív ásványi maradék. Ezt szintén be kell ágyazni az ismertetett anyagok valamelyikébe.

Az állati tetemeiket *formaldehiddel* mumifikálják meleg levegős térben. A gázokat szűrni kell a rádióaktív izotópok és a bűzös anyagok elválasztására. A módszerrel átlagosan 75% súlycsökkenés és 25% térfogatcsökkenés érhető el. A mumifikált tetemeiket alkalmas beágyazó anyagba keverik.

5.1.1.3. A kőolajbitumenek alkalmazása a rádióaktív és toxikus hulladékok hatástalanítására.

Az eddigiekből kitűnik, hogy a kis és közepes aktivitású folyékony hulladékok hatástalanítása a cementes, az üveges és a bitumenes kezelésmóddal egyaránt megoldható. A korszerű vákuum-cementes, valamint az üveges kezelésmód berendezései azonban rendkívül költségesek. Az e téren tapasztalható fejlődés világtenenciáját is figyelembe véve nem kétséges, hogy főként hazánkban – ahol a *bitumen* viszonylag olcsó és folyamatosan rendelkezésre álló anyag – a bitumenes kezelésmódot kell előnyben részesíteni.

Az ásványolaj- és petrolkémiai ipar feldolgozási ciklusainak végén jelentkező legnehezebb – zömmel kondenzált aromás szénhidrogénekből álló -- maradványokból (vákuummaradékok, termikus kátrányok, recirkulációs olajok, pirolízisolvaj) állíthatók elő a bitumenek vagy a bitumenszerű termékek, amelyek bizonyos környezetvédelmi technológiák kialakításakor, mint beágyazó anyagok számításba jöhetnek.

A kőolajeredetű bitumenek változó molekulásúlyú szénhidrogénekből, különböző mennyiségben található kénvegyületekből és csekély mennyiségben jelenlévő oxigén-, valamint nitrogéntartalmú szénhidrogénszármazékokból állnak. Elemi összetételükre a $C/H \approx 1$ arány a jellemző. Fizikailag viszkoelasztikus kolloidrendszerek, amelyek micellás szerkezettel rendelkeznek.

A bitumenek *kolloid szerkezetének* jellege származásuktól és előállítási körülményeiktől függően céltudatosan tág határok között változtatható. Mivel a bitumenek fizikai tulajdonságai elsősorban kolloid szerkezetüktől függenek, ezek a jellemzők szintén tág határok között változtathatók. *Fizikai tulajdonságaikra* az alábbiak jellemzők:

- sűrűségük $25\text{ }^{\circ}\text{C-on } 1,01\text{--}1,10\text{ kg/dm}^3$,
- fajhőjük a $0\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérséklettartományban $1,7\text{--}2,5\text{ MJ/kg }^{\circ}\text{C}$ ($0,4\text{--}0,6\text{ kcal/kg }^{\circ}\text{C}$)
- átütési szilárdságuk – köralakú, 40 mm átmérőjű, 1 mm távolságra lévő elektródákkal és 50 s^{-1} frekvencia mellett mérve – $20\text{ }^{\circ}\text{C-on } 25\text{--}35\text{ kV/mm}$, $50\text{ }^{\circ}\text{C-on}$ pedig $15\text{--}25\text{ kV/mm}$,
- fajlatos elektromos vezetőképességük $50\text{ }^{\circ}\text{C-on } 10^{13}\text{ s.cm}^{-1}$, $100\text{ }^{\circ}\text{C-on}$ pedig 10^{11} s.cm^{-1} ,
- permittivitásuk $20\text{ }^{\circ}\text{C-on } 2,5$ $100\text{ }^{\circ}\text{C-on}$ pedig $3,0$,
- a tiszta vízzel szembeni áteresztőképességük a $15\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérséklettartományban $0,15\text{--}0,40 \cdot 10^{-8}\text{ g/cm h. kPa}$
- a vízfelvevőképességük tartós vízalatti tároláskor $1\text{--}3\%$,
- a felületi feszültségük $25\text{ }^{\circ}\text{C-on } 32\text{--}34 \cdot 10^{-5}\text{ N/cm}^2$ $150\text{ }^{\circ}\text{C-on}$ pedig $24\text{--}26 \cdot 10^{-5}\text{ N/cm}^2$

Főleg a lágyuláspontjuk alatti hőmérséklettartományban a vegyi anyagoknak, a rádióaktív sugárzásoknak, a víznek és a légkör hatásainak jól ellenállnak, oxidációjuk sebessége csekély, megfelelő adalékolás esetén a talaj baktériumaival szemben is ellenállóak.

Lényegében az elmondottak teszik lehetővé, hogy a bitumeneket a környezetvédelem területén segédanyagként alkalmazzuk, elsősorban a rádióaktív hulladékok és a vegyipari mérgek hatástalanítására.

Az ilyen környezetvédelmi feladatok tökéletes és megnyugtató megoldásához természetesen olyan technológiát kell kidolgozni, amelynek segítségével az élő szervezetre káros anyagok olyan finomszemcsés állapotba hozhatók, hogy azok a felmelegített bitumen micelláiba be tudjanak épülni és a bitumen kihülése után a micellákba zárt káros anyagok a környezet felé sugárzási vagy mérgezési ártalmat ne okozzanak.

5.1.2. KIDOLGOZOTT BITUMENEZŐ ELJÁRÁSUNK A RÁDIÓAKTÍV HULLADÉKOK HATÁSTALANÍTÁSÁRA

Az előzőekben már szóltunk arról, hogy a hatvanas évek elején, a rohamosan fejlődő atomerőművek elterjedése következtében, számos olyan technológiát dolgoztak ki, amelyek szerint az elkerülhetetlen izotóphulladékokat bitumenbe ágyazták. A bitumenek alkalmazásának egyetlen hátránya volt, hogy elsősorban a magas nitrit-, és nitráttartalmú zagyok esetében – amelyek az atomreaktorok fűtőelemeinek regenerálása során képződnek – a nyitott és belső fűtéssel működő technológiai berendezéseknél gyakori volt a tüzeset, sőt a robbanás. Gyakran előfordult az is, hogy e technológiáknál nem megfelelő hulladék/bitumen arányt alkalmaztak, ezért a hulladék nem épült be kellő mértékben a bitumen micelláiba.

E nehézségek tudatában kezdtük el 1967-ben — a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (IAEA) és a NIM megbízása alapján — azokat a kutatásainkat, amelyek eredményeként világviszonylatban is újszerű eljárást és technológiát dolgoztunk ki (24, 25, 26).

Elgondolásunk lényege az volt, hogy viszonylag nem túl magas hőmérsékleten, egyetlen technológiai lépésben ágyazzuk be a rádióaktív oldatok sótartalmát a bitumenbe.

A bitument viszonylag kis keresztmetszetű reaktorban, külső elektromos fűtés segítségével melegítettük fel 160–180 °C-ra. A reaktor alján bevezetett inert gázzal (nitrogén) kevertettük a bitument, amelynek felületére lassú áramban adagoltuk a sótartalmú oldatot vagy iszapot. A bitumen felületén az oldat vagy az iszap víztartalmát elvesztette és a só vagy szárazanyagtartalom rendkívül finom eloszlásban beágyazódott a bitumenbe.

Ennek a megoldásnak az *előnyei* az eddigi technológiákkal szemben a következők:

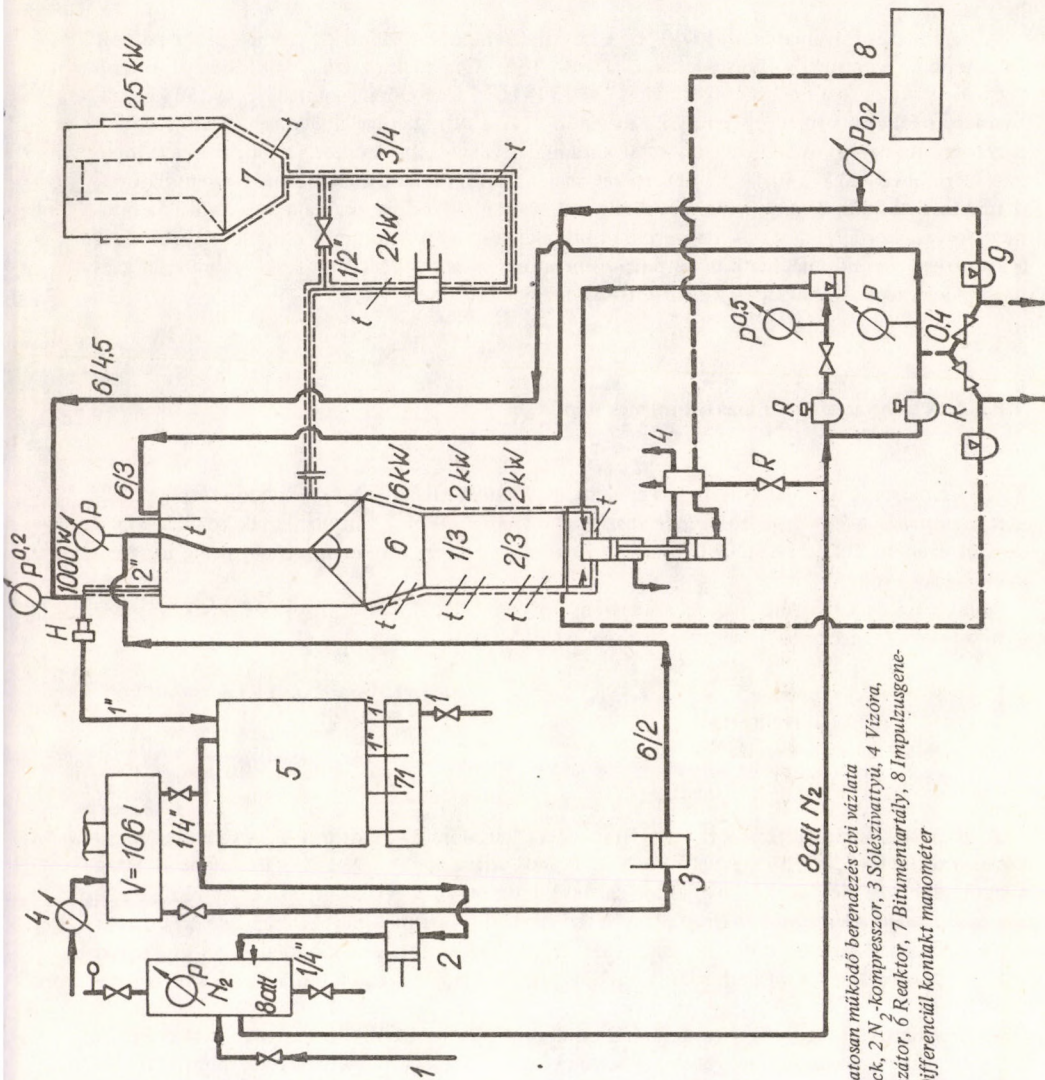
- A viszonylag kis keresztmetszetű reaktorban kedvezőek a hőátadási viszonyok és a gázzal való keverés ezt a belső diffúzióval tovább javítja.
- Teljesen zárt rendszer alakítható ki, a nitrogén közeg pedig kizárja a gyulladás- és robbanásveszélyt.
- Mivel a technológia egylépcsős, azaz az oldatokat, illetve iszapokat víztartalmukkal együtt juttatjuk a bitumen felületére, az eljárás rugalmas, a körülmények jól változtathatók a só, illetve a szárazanyag koncentráció függvényében.
- A forró bitumen felületére jutó víz nagy felületű habfázist alakít ki, amely egyrészt visszatartja, de legalább is csökkenti a gáz- és gőzárammal elragadott szennyeződések, másrészt elősegíti, hogy az iszap, illetve az oldat szárazanyagtartalma egyenletesen és finom eloszlásban ágyazódjék be a bitumenbe.

A laboratóriumi *előkísérletek* alapján szakaszos működésű *nagylaboratóriumi* kísérleti berendezést terveztünk. Ez megvalósítva, majd továbbfejlesztve, folyamatos technológiával működő *félüzemi méretű* kísérleti berendezést hoztunk létre.

A *folyamatos üzemi technológia* kialakítása és az új berendezés megépítése kapcsán további feladatokat oldottunk meg. Többek között a nitrogén recirkuláltatása, a folyamatos üzemi közbeni bitumenszint-szabályozás, a folyamatos bitumenadagolás és sótartalmú bitumen elvétele, a kondenzátum folytonos eltávolítása, valamint a reaktort kiszolgáló berendezések jó működésének biztosítása jelentették a folyamatos beágyazási technológia megvalósítását (30, 31).

5.1.2.1. A folyamatosan működő bitumenező berendezés

Folyamatosan működő *berendezésünk* elvi vázlatát az 5.1-1. ábrán mutatjuk be. Megtartottuk a szakaszosan működő 120 mm belső átmérőjű és 1000 mm hosszú reaktort, azonban a kapacitás növelése céljából a reaktor fölé kónuszosan kiképzett részt építettünk be a habtér növelésére. Ezzel elértük, hogy a betölthető bitumen mennyisége 30 kg lett, és a növelt habtér, azaz a növelt elpárolgatási felület átlagosan 7 l/h oldat, illetve víz elpárolgatását tette lehetővé. A nagyobb mennyiségű víz kondenzáltatására függőleges elrendezésű, bordás, csörgedező, ventillátorral hűtött kondenzátort alakítottunk ki. A kondenzátum a kondenzátor alá elhelyezett elválasztó edényben gyűlt össze, az inert gázt pedig a cseppfogón és a kompresszor puffertartályán keresztül ismét a reaktor alá tápláltuk be. A bitument az előmelegítőből szivattyúval juttattuk a reaktorba. A rajzon feltüntetettük az impulzusgenerátorral vezérelt pneumatikus kitérőberende-



5.1-1. ábra A folyamatosan működő berendezés elvi vázlata
 1 N_2 palack, 2 N_2 kompresszor, 3 Solésvatnyú, 4 Vízóra,
 5 Kondenzátor, 6 Reaktor, 7 Bitumentartály, 8 Impulzusgene-
 rátor, 9 Differenciál kontakt manométer

zést, a nyomást szabályozó és mérő, a hőmérsékletet mérő és a szintet szabályozó műszerek elhelyezését is.

A berendezés folyamatos *működtetése* a következő módon történt. Az előmelegítőbe adagolt bitumént az elektromos fűtés segítségével 160–180 °C-ra melegítettük, miközben az megolvadt. A reaktort és a betápláló vezetéket kb. 150–160 °C-ra előmelegítettük és a 250 kPa túlnyomásra feltöltött nitrogéntartályból megindítottuk a nitrogén cirkulátását. Feltöltöttük a reaktort bitumennel és elkezdtük a sótartalmú oldat adagolását. Amikor a reaktorban a túlnyomás elérte a 10–20 kPa (0,1–0,2 at) értéket, megindítottuk a hűtő és kondenzátor ventillátorát. A reaktort a kívánt sókoncentráció eléréséig szakaszosan működtettük, majd megkezdtük a bitumen folyamatos adagolását és a sótartalmú bitumen elvételét. A bitumen elvételének sebességét a kitarolást vezérlő pneumatikus impulzusgenerátor segítségével szabályoztuk. A művelet leállítását a leírt technológiai lépések fordított sorrendjében történt.

5.1.2.2. A beágyazásra alkalmas bitumenek minősége

Kísérleteink során tizenkét különböző eredetű, gyártású és tulajdonságú, Magyarországon előállított *bitumenféleséget* vizsgáltunk meg abszorpciós szempontból. E bitumenfajták közül három a szovjet eredetű ún. csővezetéki (romaskinói) kőolajból nyert bitumen, a többi pedig nagylenyegeli eredetű volt.

Mind a tizenkét fajta bitumennel szakaszos beágyazási alapkísérleteket végeztünk a következő – minden esetben azonos – paraméterek mellett:

– Bitumen mennyisége:	12 kg
– Hőmérséklet a reaktorban:	200 °C
– Oldat, ill. iszapadagolás sebessége:	0,5 l/h
– Kísérlet ideje:	5 óra

A kísérletek során alkalmazott vizes iszapban a sótartalom 37 s%-ot tett ki. A só összetétele a következő volt: 75 s% NaNO_3 , 16 s% NaOH , 5 s% AlCl_3 és 4 s% Na_2SO_4 . Az oldat ill. iszap adagolásának befejezése után a reaktorban lévő bitumen-só elegyeket fél órán át nitrogénnel kevertük, majd a leürítésük után az elegyek fizikai tulajdonságait – nevezetesen a sótartalmat és a sóeloszlást, a lobbanáspontot, a viszkozitást, a lágyuláspontot, a só kioldhatóságát és a párlat szárazanyagtartalmát – meghatároztuk. A mért értékek alapján szelektáltuk a vizsgált bitumeneket (30, 31).

E vizsgálatok tanulsága szerint a 70 °C-nál nagyobb lágyuláspontú bitumenek nem építik be jól a szárazanyagot szerkezetükbe, azok könnyen kioldhatók. A kisebb lágyuláspontú bitumenek jól bépítik szerkezetükbe az az oldatok szárazanyagtartalmát, a kioldhatóság szempontjából tehát előnyösek, viszont az ún. olajtartalmuk kis hányada a kondenzátumba kerül. A nagyobb lágyuláspontú oxidált (fuvatott) bitumenek sóval való telítésük után rendkívül nagy viszkozitásúak és gyulladásveszélyesek, ezért ezek nem vehetők számításba. Az 5.1–2. táblázatban azoknak a bitumeneknek jellemzőit mutatjuk be, amelyeket a célra alkalmasnak ítélünk meg.

Az 5.1–2. táblázatban szereplő bitumenekkel különböző összetételű és mennyiségű bitumen-só elegyeket állítottunk elő, oly módon, hogy az egyes kísérleteknél a felhasznált sóelegyből 1–1 komponenset kihagytunk, a többi komponens pedig olyan arányban elegyítettük a bitumenhez, mint amilyen arányban az eredeti iszapban szerepeltek. Az elegyeket 6 órán át 200 °C-on tar-

tottuk, majd megvizsgáltuk, hogy az általunk báziskomponenscsoportnak választott „aszfaltén-só” tartalom a hőkezelés hatására mennyire dúsult fel. Megállapítottuk, hogy számottevő kémiai

5.1.-2. táblázat

Néhány bedgyazásra alkalmas bitumen főbb jellemzői

Bitumen		Lágyu- laspont °C	Penet- ráció 25 °C-on, 0,1 mm	Törés- pont °C	Viszko- zítás 200 °C-on mm ² /s (cSt)	Lobbanás- pont °C
jele	eredete					
UB-45	Nagyl. deszt.	40	174	-26	23,0	326
NB-30	Nagyl. deszt.	70	22	- 4	80,0	334
R-III	Szovj. deszt.	58	36	-19	37,0	307
M-60	Mex. deszt.	54	70	-14	43,1	306

Nagyl. deszt. = nagylengyeli desztillációs bitumen

Szovj. deszt. = szovjet (romaskinói) desztillációs bitumen

Mex. deszt. = mexikói desztillációs bitumen

reakció csak nátrium-nitrát jelenlétében játszódik le, azonban 160-180 °C hőmérsékleten már ez a reakció is rendkívül lelassul.

A további kísérleteink eredményei azt mutatják, hogy az UB-45 és az NB-30 jelű bitumen esetében minimális „olajdesztillátum” lép fel, ugyanakkor mindkét bitumen maradéktalanul beépíti az iszap szárazanyagtartalmát. Az R-III jelű bitumenből valamivel több desztillátum keletkezik és minimális sókiválás tapasztalható a 25-30 s% beépített sókoncentráció tartományban. A M-60 jelű bitumenből gyakorlatilag nem desztillál ki olaj, viszont ez a bitumen nem építi be olyan jól szerkezetébe a sót, jelentős sókiválás tapasztalható már a 20 s% beépített sókoncentrációtól kezdve.

Kísérleteink eredményeként összefoglalóan megállapítottuk, hogy a bitumenező eljárásban alkalmazható bitumenszortimensek közül a UB-45, NB-30-as jelűek a legmegfelelőbbek.

5.1.2.3. Kioldási vizsgálatok

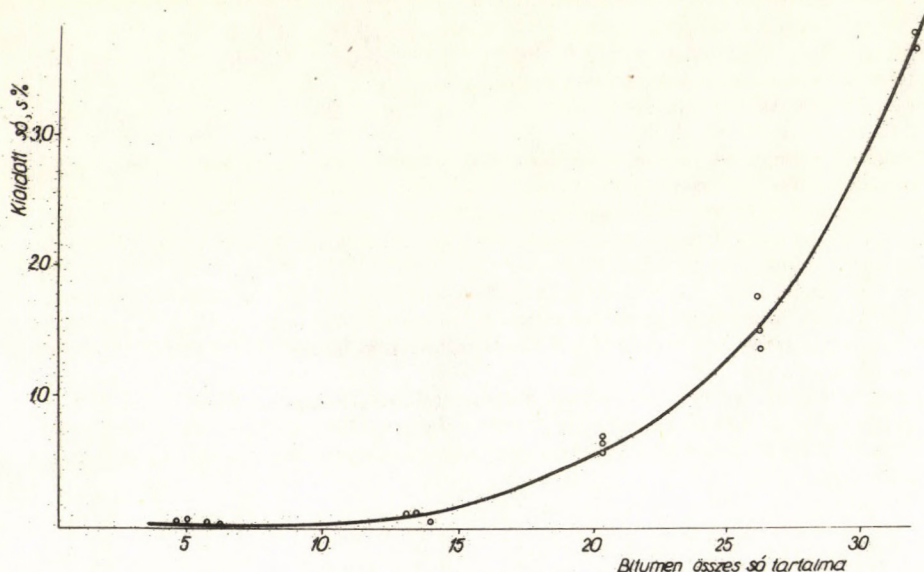
A kísérleteink során előállított különböző koncentrációjú sótartalmú bitumeneket *kioldási vizsgálatoknak* vetettük alá (30).

Vizsgálati módszerünk szerint n-hexánban oldottuk mind a bitumen, mind a sótartalmú bitumen néhány grammját, így meghatároztuk az ún. aszfalténtartalmat, és az aszfaltén- és sótartalmat együtt. A most már pontosan ismert, a tervezettel jól egyező sótartalmú bitumenekből 5 mm magasságú és 25 mm belső átmérőjű rozsdamentes fémgyűrűbe öntött mintákat – amelyeknek tetejét meleg késsel simára vágtuk – 50-50 ml desztillált vízbe helyeztük és 3 hónapon át lezártan, szobahőmérsékleten tartottuk. Ugyanezeket a vizsgálatokat elvégeztük vezetéki víz-

zel is (kb. 21–24 NK⁰). A kitűzött vizsgálati idő letelte után a mintákat a vízből kivettük, majd a vizes oldatokat szárazra párolva meghatároztuk az ún. kioldott sótartalmakat.

A desztillált víz és a vezetéki víz között a kioldott sótartalom tekintetében nem tapasztaltunk különbséget. Az NB–30-as bitumenre vonatkozóan vizsgálati eredményeinket az 5.1–2. ábrában mutatjuk be. Látható, hogy a bitumenbe bevitt összes sótartalom növekedésével, az összes sótartalomra vonatkoztatott kioldott só mennyisége növekszik. E növekedés különösen 30 s% összes sótartalom felett erőteljes. Hasonló eredményt mutattak a vizsgált UB–45, R–III, és M–60 jelű bitumenek is. A 30 s% össz-sótartalom felett, a kioldódás mértékének jelentős növekedése nyilvánvalóan a sótartalom inhomogén eloszlásának a következménye. Ezt bizonyítja az a megfigyelés is, hogy a 30 s% feletti sótartalom beágyazásakor – ha különböző mértékben is – mindegyik bitumen esetében megkezdődött a sókiválás és sókiülepedés.

Mindezek alapján – mind technológiai, mind stabilitási szempontból – úgy ítéljük meg, hogy bitumenes beágyazás esetében az összes sótartalom legfeljebb 30 s% lehet.



5.1–2. ábra Az NB-30-as „Sózott bitumen” kioldási görbéje

A Paksi Atomerőmű Vállalat (PAV) egyik fontos, napirenden lévő feladata, hogy az atomerőmű üzembehelyezése után képződő folyékony rádióaktív hulladékainak hatástalanítását, tárolását és temetését hosszú távra is megoldja. A PAV többek között Intézetünket is megbízta, hogy foglalkozzon e kérdéssel, s a megoldásra vonatkozóan készítsen tanulmánytervet és ajánlatot.

Az e témakörben végzett utolsó 2 évi intézeti kutatási és fejlesztési tevékenység eredményeinek ismertetése előtt utalunk arra a tényre, hogy adott üzemi technológia kidolgozása általában három munkafázisban történik.

- a. a technológia és a technológia műveleteinek kialakításával kapcsolatos laboratóriumi kutatások,
- b. félüzemi kísérleti berendezés kialakítása és működtetése az optimális technológiai körülmények és a nagyüzem tervezéséhez szükséges alapadatok megállapítására,
- c. a konkrét ipari cél megvalósítását jelentő üzemi technológia és üzemi berendezések megtervezése és kivitelezése, majd az üzem indítása és beállítása.

Az előzőekből kitűnik, hogy Intézetünk a rádióaktív hulladékoknak bitumenes hatástalanítására irányuló kutató- és fejlesztőtevékenysége során az első két munkafázison túljutott. Az előző pont bevezető részében említettük, hogy a kezdeti kísérleteinket és méréseinket laboratóriumi, majd szakaszosan működtetett nagylaboratóriumi reaktorral végeztük. A tárgykörrel kapcsolatos alapvető kutatási feladatokat ezekkel a reaktorokkal oldottuk meg (32). Vizsgáltuk a betáplált anyagoknak a művelet során bekövetkező kémiai és fizikai-kémiai tulajdonságainak változását. Kimértük a termokémiai és reakciókinetikai alapadatokat, majd ezek alapján feltártuk a kémiai reaktortechnikai összefüggéseket. A szállításjelenségek ismeretében most már megalkothattuk a műveleti egység matematikai modelljét (33). A második munkafázisban a korábbi reaktor méretnövelését (7 l/h kapacitás) és az eljárás folyamatossá tételét hajtottuk végre. Megjegyezzük, hogy az így kialakított „félüzemi” berendezés méretei megfeleltek az akkori konkrét hazai ipari igényeknek. Ebben az időben az ország folyékony izotóphulladékainak évenkénti mennyisége ugyanis mindössze 3–5 m³ volt.

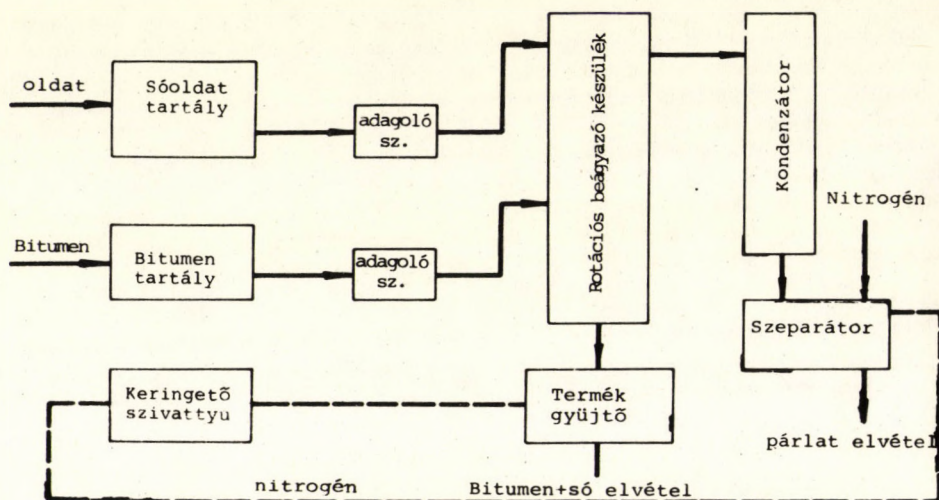
A PAV-tól kapott megbízás teljesítése már a harmadik munkafázis első lépését jelentette. A PAV-tól kapott alapadatok alapján, egyrészt úgy kellett adaptálnunk eljárásunkat a paksi viszonyokhoz, hogy az eddigi éves hazai rádióaktív hulladék mennyiségénél 1980-tól kezdve több nagyságrenddel növekedő mennyiségű folyékony hulladék besűrítése, hatástalanítása és végleges elhelyezése megnyugtatóan megoldást nyerjen, másrészt az ehhez szükséges besűrítő és bitumenező üzem, tárolótér, szállítás és „temető” méretezését és ezek egymáshoz kapcsolódásának megtervezését szakértők és közreműködők bevonásával legalább ajánlati részletességgel végre tudjuk hajtani (34, 35).

5.1.3.1. Berendezés és technológia kialakítása 100 kg/h folyékony hulladék feldolgozására

Az előzőekben ismertetett eljárásunk elvi alapjait megtartva, az MTA Műszaki Kémiai Kutató Intézet egyik szabadalmaztatására bejelentett találmányát (36) felhasználva és ezzel az intézettel együttműködve, olyan rotációs rendszerű reaktort alakítottunk ki, amely a rádióaktív sóoldat (szuszpenzió) bepárlását és az oldat (szuszpenzió) szilárd anyag tartalmának bitumenbe ágyazását egyaránt biztosítja, tehát e kétféle műveletnek egyetlen berendezésben való végrehajtását teszi lehetővé. A folyamatosan működő beágyazó készülék belső kialakítása és fajlagos fűtőfelülete olyan, hogy méreteihez viszonyítva nagy feldolgozó kapacitással rendelkezik és zárt rendszert képez. A beágyazó készülékből és a hozzákapcsolódó kiegészítő berendezésekből álló rendszer olyan 30 s% sótartalmú terméket biztosít, amelyben a sók finom eloszlásban van-

nak és így a vizes kilúgozódással szemben ellenállóak. A berendezésből kilépő kondenzátum – aktivitásától függően – visszavezethető a hatástalanító rendszerbe, vagy esetleges aktívszenes szűrés után üzemi lágyvízként kezelhető. A rendszerből távozó gázfázis mennyisége elhanyagolható. A rendszer rugalmasan és tűz- illetve robbanásveszély nélkül működtethető.

A 3600 óra üzemidő alatt 1200 m^3 200 g/l sókoncentrációjú oldat (szuszpenzió) feldolgozására megtervezett beágyazó technológia bloksémája az 5.1–3. ábrában látható. A technológia eredményeként előállítható (bitumen+só) termék jellemzésére a 5.1–3. táblázatban szereplő adatokat mutatjuk be.



5.1–3. ábra A beágyazó technológia bloksémája

A kísérletek során előállított (bitumen+só) termékek jellemzői

Kísérlet száma	Sótarta- lom, s%,	Penetráció 0,1 mm		Viszkozitás ^x mm ² /s (cSt)		Lágyulás- pont, o°C	Sűrűség 20 °C-on g/cm ³
		25 °C-on	40 °C-on	120 °C- on	150 °C- on		
R1	39,7	26	64	41 950	6920	78	-
R2	38,2	28	77	30 860	7920	76	---
R3	25,7	28	75	13 000	2750	73	---
R4	28,6	25	68	16 600	3090	74	---
R5	25,3	25	70	14 170	2120	72	---
R6	27,3	27	78	19 030	3420	74	---
R7	46,3	21	57	46 070	6 850	80	1,312
R8	36,1	27	65	22 180	2670	75	---
R9	28	24	66	15 090	5290	74	1,248

^x Mivel a (bitumen+só) termékek, a só finom és egyenletes eloszlása ellenére, viszkozimetria szempontjából heterogén rendszerek, viszkozitásaik csak $\pm 20\%$ pontossággal mérhetők. Az adatok 10–10 mérés számtani középértékei.

A technológiának természetesen szerves része a „termék gyűjtő”-ből távozó termék szállításra alkalmas csomagolása. Ezért ezzel a kérdéssel is foglalkoztunk és kidolgoztuk a vaslemez dobokat töltő, lezáró és „továbbléptető” mechanizmus alapelveit, továbbá megállapítottuk a mechanizmus gépészeti tervezéséhez szükséges alapadatokat.

Előtervezéssel megterveztük az 1200 m³ sóoldatnak 3600 üzemóra alatt történő beágyazásához szükséges 4 műveleti egységnek és ezek kisegítő berendezéseinek a csomagolt termék átmeneti tárolását biztosító raktár, valamint a kezelőhelyiségek befogadására szolgáló öt szintes, monolit vasbeton falból és födémszerkezetből készített hulladékkezelő épület főbb méreteit és az egyes műveleti funkcióknak megfelelő belső kialakítását.

5.1.3.2. A beágyazott hulladék szállítására és végleges tárolására vonatkozó vizsgálatok

A szilárdított folyékony rádióaktív hulladékok tárolásával és szállításával kapcsolatos kérdések még a fejlett atomiparral rendelkező országokban is sok helyütt megoldatlanok vagy lebalább is a megoldási módok még vitatottak. Általában az alábbi séma szerint történik a folyékony izotóphulladékok végleges elszigetelése a környezettől.

- a. A folyékony és a szilárd hulladékokat is a legtöbb esetben az erőmű területén szilárdítják és csomagolják. Csak kivételes esetben szállítják ezeket a keletkezési állapotukban.
- b. A szilárdított és csomagolt hulladékokat helyszíni tárolókban tartják mindaddig, amíg egy szállítmányra való mennyiség összegyűlik. Erre a célra a szilárdított és megfelelően csomagolt hulladékok esetében már megengedhető szabadtéri tárolóktól kezdve, a könnyűszerkezetes raktárakon keresztül, a földbe süllyesztett betonkútakig és betonalagútakig bezárólag, különböző megoldásokat alkalmaznak.
- c. A hulladékoknak a végleges tárolókba történő szállítására, a legtöbb esetben közúton közlekedő – az ország előírásainak megfelelően kialakított – nyitott platós tehergépkocsikat vagy különböző védelemmel ellátott speciális járműveket használnak.
- d. A végleges tárolóhelyen a szilárdított és csomagolt hulladékokat elhagyott bányákban vagy felszín alatt kialakított mesterséges tárolókban helyezik el. A tárolókat valamilyen módon elzárják a környezettől.

Addig is, amíg a beágyazott izotóphulladékok szállítására és tárolására vonatkozó hazai előírásokat kidolgozzák, kiindulva a PAV-nál várhatóan képződő hulladék jellegéből és mennyiségéből, továbbá az általunk kidolgozott beágyazási technológia termékéből, az eddigi hazai és külföldi tapasztalatok alapján, javaslatot dolgoztunk ki a PAV hulladékainak szállítására és tárolására.

Az MTA Izotóp Intézetével együttműködve, vizsgálataunkból kiderült, hogy a technológiánk szerint bitumenbe beépített izotópok kioldása vízzel és híg sósavval nem számottevő. Azt is megállapítottuk, hogy a 600 éves tároláshoz tartozó belső dózis alapján számított dózisnak megfelelő ^{60}Co -izotóp γ -sugaraival kezelt bitumenek csak minimális mennyiségű gázterméket produkálnak, a jól lezárt hordókban a bitumen feletti gáznyomás növekedés 600 év alatt legfeljebb 20 kPa (0,2 at) lehet. E vizsgálatok eredményei szerint a technológiánk által produkált termék alacsony szintű szilárd rádióaktív anyagnak minősíthető, ezért szállítása megfelelő ipari csomagolásban, pl. jól záró fémdobokban, „teljes rakományként” – amelynek felületén a megengedett maximális dózisteljesítmény 10 m Sv/h – szállítható.

Vizsgálatainkból és elemzéseinkből kiderült, hogy a technológiánk szerint bitumenbe ágyazott és vaslemez dobokba csomagolt hulladéknak végleges tárolására – természetesen megfelelő kiegészítő beruházás végrehajtásával – szóba jöhet a Fővárosi KÖJÁL kezelésében lévő püspökszilágyi (RHFF)telep. Ezen kívül geológiaiilag valószínűleg lehetőség van arra is, hogy Hidas, Kismórágy, Feked és Sárszentmiklós térségében tárolóhely kerüljön kialakításra a PAV hulladékának végleges elhelyezésére. Mind a két megoldásnak vannak műszaki és gazdasági előnyei és hátrányai. Ezeket részletesen elemeztük, elemzési eredményeink alapján az illetékes szervek – további kiegészítő vizsgálatok végrehajtása után – a döntést e kérdésben meghozhatják.

Az előbbieket kiegészítve hangsúlyozzuk, hogy véleményünk szerint, a PAV-nál képződő folyékony izotóphulladék szilárdítását, a szilárdított termék csomagolását és elszállítását, majd végleges elhelyezését – mint ez az eddigi összefoglalásból kitűnik – rendszernek kell tekinteni, amelynek minden egyes eleme egymással szorosan összefügg és egymásra visszahat. Ezért a rendszer gazdaságos és minden szempontból biztonságos működésének feltétele, hogy valamennyi elem összehangoltan és a rendszer működése közbeni változásokra rugalmasan és gyorsan reagálva működjék.

Ezt tartva szem előtt, részletesen kidolgoztuk azokat a további feladatokat, amelyeket a következő 2–3 éven belül még meg kell oldani a beágyazási technológiánkra, továbbá a (bitumen-só) termék helyszíni átmeneti tárolására, szállítására és végleges tárolására vonatkozóan az eddig kidolgozott tervek további finomítása, valamint a kapcsolatos kiviteli tervek elkészítése céljából.

5.1.4. TOXIKUS IPARI HULLADÉKOK ÁRTALMATLANÍTÁSA BITUMENES BEÁGYAZÁSSAL

Az ipari és mezőgazdasági termelés, illetve feldolgozás során sok esetben keletkeznek olyan melléktermékek, amelyek további hasznos termékké való feldolgozása vagy égetéssel történő hasznosítása megoldhatatlan vagy legalább is ma még nem megoldott. Ezek a környezet védelme szempontjából sok gondot okozó, nem hasznosítható hulladékok közül a legkellemetlenebbek a toxikus hatásúak.

Az élő szervezetekre káros, *toxikus hulladékok* hatástalanításakor – az izotóphulladékok hatástalanításával azonos módon – arra kell törekedni, hogy elkerüljük a másodlagos immisszió veszélyét.

A toxikus hulladékok hatástalanításának egyik lehetősége az alkalmasan megválasztott kémiai módszerekben rejlik. Különböző kemikáliákkal a mérgező anyagokat megbontják és nem mérgező vegyületekké alakítják át. Ezek hátránya azonban az, hogy a toxicitást hordozó csoportokat teljesen megsemmisíteni általában nem lehet. A különböző cianidokat tartalmazó galván üzemi szennyvizekből ma már a cianidok megbontásával igyekeznek kémiai módszerekkel az értékes fémeket kivonni, de az anyalúg természetesen továbbra is tartalmazza – a most már más formában lévő – de továbbra is toxikus cianidionokat. Ezeknek a folyóvizekbe való bocsátása – még igen nagy hígítás esetén is – veszélyes lehet a vizek élővilágára.

Ezért a toxikus hulladékok ártalmatlanításának egyetlen biztos útja az, amelyet az izotóphulladékok hatástalanításakor is követünk. A folyékony vagy szilárd toxikus hulladékokat olyan beágyazó anyagba kell elhelyezni, amelyek a legkülönbözőbb behatásoknak (időjárás, talajvíz, bakteriológiai hatás, stb.) ellenállnak és az így „csomagolt” hulladékokat megfelelő geológiai formációkba el kell „temetni”.

Ilyen megfontolások alapján kísérleteket végeztünk az ismertetett technológiánkkal az említett galván szennyvizeken kívül, a szénsavmosótornyok arzénos aktivátorral szennyezett iszapjának, valamint különböző klór-, foszfor-, arzén-, és kéntartalmú növényvédőszeres maradványainak hatástalanítására. Megállapítottuk, hogy a bitumenek – micellás szerkezete folytán – ezeket a toxikus anyagokat is igen jól megkötik és nagy biztonsággal szeparálják a környezettől.

Az ilyen hulladékokat tartalmazó bitumentömbök egyelőre elhelyezhetők a meglévő izotóphulladék-tárolókban, azonban nyilvánvaló, hogy e célra külön „temetőt” célszerű biztosítani. Véleményünk szerint, az országos környezetvédelmi szervek fontos feladata, hogy ennek az országos problémának megoldását napirendre tűzve, a toxikus hulladékok komplex ártalmatlanítási technológiájának kidolgozásáról, valamint a feldolgozástól kezdve a végleges elhelyezésig terjedő minden egyes lépés megszervezéséről gondoskodjanak. E munkába eredményei és tapasztalatai alapján Intézetünk kész bekapcsolódni.

Az ismertetett bitumenes technológia sürgős esetekben kisebb volumenben – a jelenlegi „temetési” kapacitás mértékéig – addig is, jelenleg is képes a toxikus hulladékok ártalmatlanítására.

- (1) IAEA Draft Report: The conditioning of residues from the treatment of low-and intermediate-level radioactive wastes and criteria for their storage or disposal on land. Moszkva. Sz. Sz. Sz. R. 1974.
- (2) Burns, R. H.: Atomic Energy Review, 9, 547 (1974).
- (3) Steinberg, Colombo, Manowitz: Trans. American Nuclear Soc., 17, 333 (1973).
- (4) IAEA: Technical Report Series N° 82. (1968).
- (5) Neset, K. M. et al.: Proc. Symp. Aix-en-Provence, 1970. IAEA, Vienna, 1970. p. 45.
- (6) Bähr, W. et al.: ibid p. 461.
- (7) Malasek, E., Napravnik, J.: IAEA Panel on the Choice of Burial Conditions of Radioactive Concentrates, Moskow, 1972.
- (8) Verigin, N. N. et al.: „Disposal of Radioactive Waste to the Ground.” IAEA, 1967. p. 441.
- (9) Fehér L., Gács F.: Atomnaja Energija, 28, 346 (1970).
- (10) Magyar M., Mózes Gy., Hima Gy.: MÁFKI Közleményei, 13, 105 (1972).
- (11) Van de Voorde, N., Dejonghe, P.: Proc. Symp. Vienna, 1965. IAEA, Vienna 1966. p. 569.
- (12) Rodier, J., Alles, M., Auchapt, P., Lefillatre, G.: Proc. Symp., Vienna, 1965. IAEA, Vienna, 1966. p. 713.
- (13) Burns, R. H., Care, G. W.: Bitumen Incorporation. AERE Operational Experience, Rep. AERE-M 2143 (1968).
- (14) Klinger, W., Krause, H., Nentwich, O.: IAEA Research Coordination Meeting on the Incorporation of Radioactive Wastes in Bitumen. Dubna, 9–13. Dec. (1968).
- (15) Balu, K.: loc. cit.
- (16) Kadoya, S., Nomi, M., Sano, K., Hyshi, T.: loc. cit.
- (17) Chaudhri, S. A., Shah P. G. S.: loc. cit.
- (18) Ksiazak, Z.: loc. cit.
- (19) Farach, M. A., Mixak, N. S.: loc. cit.
- (20) Kolicsev, B. S., Konikevics, A. A., Sedov, V. M., Ribatcsenko, I. L., Cabelnikov, A. J.: loc. cit.
- (21) Kulicsenko, V. V., Volkova, O. I., et al.: loc. cit.
- (22) Rom, A. M.: Incorporation of Intermediate-Level Waste in Asphalt. Rep. ORNL-TM. 1967.
- (23) A KGST Atomenergia Állandó Bizottság rádióaktív hulladékkal és dekontaminálással foglalkozó Tudományos Műszaki Koordinációs Tanácsa (KNTSZ 1–3/1976. április 26–30 között megtartott 10. ülésének jegyzőkönyve, Budapest. (1976).
- (24) Magyar M., Misak Gy.: Paper presented of IAEA Research Coordination Meeting of Radioactive Wastes in Bitumen. Dubna, USSR, (1968).
- (25) Magyar M., Mózes Gy. et al.: Reaction of Bitumens with Nitrites and Nitrates, I., II., III. MÁFKI Reports for the IAEA (1968, 1970, 1971).
- (26) Magyar M., Mózes Gy.: Dechema-Monographien, Band 75, 405 (1974).
- (27) Limongi, A., Thierry, D.: Procédé d'enrobage de déchets radioactifs dans des résines thermodurcissables — VII. Congrès de la Société Française de Radioprotection, Versailles, Mai 1974.
- (28) Szivos K., Lovass Gy., Lipták L., Hirling J., Pavlik O., Putirskaya: Treatment and solidification of radioactive liquid wastes by non-boiling evaporation, at nuclear power plants. — IX. World Energy Conference-Detroit 1974.

- (29) IAEA Technical Report Series. N^o 106. Vienna, 1970.
- (30) Mózes Gy., Magyar M., Kristóf M., Barlai J.: MÁFKI-jelentés J-57/1976.
- (31) Magyar M., Mózes Gy., Kristóf M.: Előadás a VEAB Környezetvédelmi Munkabizottságában, 1978. IV/6.
- (32) IAEA Technical Report Series N^o 116. Vienna, 1970.
- (33) Magyar szabadalom 161 918, belga szabadalom 788 911, francia szabadalom 2 153 003, angol szabadalom 1 378 229, szovjet szabadalom 479 306, osztrák szabadalom 335 575, lengyel szabadalom 760 050, csehszlovák szabadalom 169 880, jugoszláv szabadalom (vizsgálat alatt).
- (34) Virágh E.: Mérés és Automatika 27 N^o (2) 41 (1979).
- (35) Deme S.: Mérés és Automatika 27. N^o (2) 50 (1979).
- (36) MA-3011 sz. találmányi bejelentés
- (37) Mózes Gy., Magyar M., Kristóf M.: MÁFKI-jelentés J-15/1979.

