

# RE: SOURCE

Slutrapport för projekt

---

## Återvinning av komplicerade plastavfall till kemikalier och energi

---

Projektperiod: Juni 2018 till december 2020  
Projektnummer: 44229-2

Med stöd från

**VINNOVA**  
Sveriges innovationsmyndighet

 **Energimyndigheten**

**FORMAS** 

Strategiska  
innovations-  
program

RE:

SOURCE

SLUTRAPPORT

1 (37)

Datum  
2020-12-15

Dnr  
2018-002115

Projektnr  
44229-2

# Återvinning av komplicerade plastavfall till kemikalier och energi

## Recycling of complex plastic wastes to chemicals and energy

Titel på projektet – svenska Återvinning av komplicerade plastavfall till kemikalier och energi
Titel på projektet – engelska Recycling of complex plastic wastes to chemicals and energy
Universitet/högskola/företag RISE Energy Technology Center AB
Adress Box 726; 941 28 Piteå
Namn på projektledare Fredrik Weiland (RISE ETC)
Namn på ev övriga projektdeltagare Mustafa Celebi (RISE ETC), Lisa Lundin (Umeå Universitet), Klaas van der Vlist (Smurfit Kappa Paper Production R&D), Farzad Moradian (Stena)
Nyckelord: 5-7 st Förgasning, Plastavfall, Klor, Dioxin, Syngas, Förbränning

Med stöd från

**VINNOVA**  
Sveriges innovationsmyndighet

 **Energimyndigheten**

**FORMAS** 

**Strategiska  
innovations-  
program**

## Förord

Utveckling av kemisk återvinningsteknologi är attraktivt ur ett miljömässigt perspektiv, eftersom många komplexa plastavfallsströmmar skulle kunna lyftas minst ett steg högre i avfallstrappan, d.v.s. till kemisk återvinning istället för energiåtervinning eller deponi.

Konsortiet i detta projekt har därför arbetat mot målsättningen att utveckla metoder som möjliggör cirkulära materialflöden för beståndsdelarna i ett par komplexa avfall. Projektet var ett samarbete mellan RISE ETC, Umeå Universitet, Smurfit Kappa Group och Stena Metall. Parterna har bidragit till projektet utifrån sina respektive kompetensområden. Forskningsutförarna, RISE ETC och Umeå Universitet, bidrog med expertis kring högtemperaturförgasning, gasanalyser, samt utvärdering av experiment och dioxinbildning. Industriparterna, Smurfit Kappa och Stena, bidrog med kunskaper om plastavfallsflöden och tillhandahöll råmaterial till experimentella försök. Smurfit Kappa bidrog dessutom med grov generell uppskattning av ekonomiska förutsättningar för implementering av förgasningsteknologi för deras plastrejekt. Projektet finansierades av det strategiska innovationsprogrammet RE:Source, samt projektparterna själva.

## Innehållsförteckning

Sammanfattning .....	3
Summary .....	4
Inledning och bakgrund .....	6
Genomförande .....	7
Förgasningspiloten .....	7
Bränslen och driftbetingelser .....	9
Analyser .....	12
Dioxinmätning .....	12
Termodynamiska jämviktsberäkningar .....	13
Resultat och diskussion .....	14
Huvudsakliga syngaskkomponenter och förgasningsverkningsgrad .....	14
Fördelning av oorganiska element .....	17
Bottenaska .....	17
Dioxinmätning (PCDD/F) .....	25
Teknoekonomi .....	30
Slutsatser, nyttiggörande och nästa steg .....	31
Publikationslista .....	32
Projektkommunikation .....	32
Referenser .....	33
Bilagor .....	35
Bilaga 1 .....	35

## Sammanfattning

Människans hantering av plastavfall orsakar idag betydande problem i miljön, med redan synliga hälsoeffekter på människor och djur. För att minska vår resursanvändning och klimatpåverkan blir cirkulära materialflöden en viktig ingrediens. Det gäller i synnerhet plast och plastavfall. Dessa behöver lyftas ytterligare ett par steg i avfallshierarkin. D v s från energiåtervinning, eller i värsta fall deponi, till mekanisk- eller kemisk återvinning. Många av dagens plastavfall är heterogent och komplext sammansatta. Därför krävs kraftfulla metoder för att bryta ner beståndsdelarna till enkla kemiska molekyler som kan användas i produktionen av ny plastråvara. Högtemperaturförgasning har visats vara en sådan metod. Produktgasen, kallad syngas, blir i dessa högtemperaturprocesser väldigt ren. Den består huvudsakligen av kolmonoxid och vätgas, som utgör byggstenarna för nerströms syntes till nya kemikalier. Syngas kan även ersätta fossil naturgas eller gasol som bränsle i förbränningsprocesser som kräver ett enkelt gasformigt bränsle.

I detta projekt studerades syngasblåst högtemperaturförgasning för ett par olika plastavfall: ett plastrejekt från returpappershantering vid Smurfit Kappa, samt ett plastavfall från fragmenterade uttjänta fordon (Stena). Båda plastavfallen hade hög askhalt, samt innehöll höga halter föroreningar som exempelvis klor och metaller. Förgasningsprocessen karakteriserades vid olika driftbetingelser för att finna maximala utbyten och maximal verkningsgrad. Dessutom studerades hur viktiga oorganiska element förelåg i olika delar av processen. Särskilt studerades bildningen av polyklorerade dibensodioxiner och -furaner (PCDD/F), eftersom materialens höga klorhalt, tillsammans med höga halter av katalyserande metaller som koppar, potentiellt kan leda till väldigt hög dioxinbildning.

Producerad syngas från båda plastavfallen hade ett relativt högt värmevärde (10–13 MJ/Nm<sup>3</sup>). Syngasen har därför hög potential att användas för produktion av kemikalier eller flytande drivmedel via katalytiska syntesprocesser, eller som bränningsgas i olika tillämpningar. Energiåtervinningsalternativet kan vara en attraktiv för avfallsproducenter som samtidigt har internt värmebehov som i dagsläget tillgodoses med gasformiga fossila bränslen, till exempel naturgas eller gasol. På så sätt kan företagets kostnader reduceras, både genom minskade kostnader för fossila bränslen, men också tack vare minskade avfallskostnader för plastavfallet. Vidare resulterade förgasning i signifikant lägre utbyten av PCDD/F än förbränning. Majoriteten av PCDD/F återfanns på partikulärt material (sot) som separerades efter förgasaren. PCDD/F-utbytet i rå rökgas från syngasförbränning var endast 0,0002-0,0030 % av motsvarande utsläpp från direktförbränning av plastavfallen.

Plastrejekt visade på en hög förgasningsverkningsgrad. Den så kallade kallverkningsgraden (cold gas efficiency, CGE) uppvisade ett optimum på drygt 80 % vid  $\lambda \sim 0,44$ . Det höga klorinnehållet i råvaran resulterade i flyktiga klorföreningar från både förgasning och förbränning, huvudsakligen i form av HCl(g). En enkel vattensprejad syngas-skrubber före slutförbränning av syngas minskade mängden HCl i rökgaserna med >98 % jämfört med direktförbränning.

Fordonsplast uppvisade experimentellt inget tydligt optimum för CGE. Istället uppgick CGE till cirka 60 % och verkade relativt opåverkat av förändringarna i  $\lambda$ . En hög ingående askhalt, samt förhållandevis långsam koks-konvertering i bädden tros ligga bakom den lite lägre verkningsgraden för fordonsplast. Den höga halten zink i flygaska från ASR-förbränning (~55 vikt-%) har eventuellt potential att användas som zinkkoncentrat för återvinning.

## Summary

Human handling of plastic waste causes significant problems in the environment, with already visible health effects on humans and animals. To reduce our climate impact and use of resources, circular material flows become an important ingredient. This applies in particular to plastic and plastic waste. These need to be raised a few more steps in the waste hierarchy. That is, from energy recovery, or in the worst-case landfill, to mechanical or chemical recovery. Many of today's plastic wastes are heterogeneous and complexly composed. Therefore, powerful methods are required to break down the constituents into simple chemical molecules that can be used in the production of new plastic raw materials. High temperature gasification has been shown to be one such method. The product gas, called syngas, becomes very clean in these high-temperature processes. It consists mainly of carbon monoxide and hydrogen, which are the building blocks for downstream synthesis into new chemicals. Syngas can also replace fossil natural gas or LPG as fuel in combustion processes that require a simple gaseous fuel.

In this project, oxygen-blown high-temperature gasification was studied for a couple of different plastic waste: a plastic reject from recycled paper at Smurfit Kappa, and a plastic waste from fragmented end-of-life vehicles (Stena). Both plastic wastes had a high ash content and contained high levels of impurities such as chlorine and metals. The gasification process was characterized under different conditions to find maximum yields and efficiency. In addition, the fate of important inorganic elements were studied to understand in what form they were present in different parts of the process. In particular, the formation of polychlorinated dibenzodioxins and furans (PCDD / F) was studied, as the high chlorine content of the materials, together with high levels of catalyzing metals such as copper, can potentially lead to very high dioxin formation.

Produced syngas from both plastic wastes had a relatively high calorific value (10–13 MJ / Nm<sup>3</sup>). The syngas therefore has a high potential to be used to produce chemicals or liquid fuels via catalytic synthesis processes, or to be burned in various applications. The energy recovery alternative can be attractive for waste producers who also have internal heat needs that are currently met by gaseous fossil fuels, such as natural gas or LPG. In this way, the company's costs can be reduced, both through reduced costs for fossil fuels, but also thanks to reduced waste costs for plastic waste. Furthermore, gasification resulted in significantly lower yields of PCDD / F than combustion.

The plastic reject resulted in a high gasification efficiency. The cold gas efficiency (CGE) exhibited an optimum just over 80% at  $\lambda \sim 0.44$ . The high chlorine content of the raw material resulted in volatile chlorine compounds from both gasification and combustion, mainly in the form of HCl (g). A simple water-sprayed syngas scrubber before final combustion of syngas reduced the amount of HCl in the flue gases by >98% compared to direct combustion.

The end-of-life vehicles plastic waste did not exhibit a clear optimum for CGE. Instead, CGE amounted to about 60% and seemed relatively unaffected by the changes in  $\lambda$ . A high content of ash, as well as a relatively slow coke conversion in the bed, is believed to be behind the slightly lower efficiency of vehicle plastic. The high content of zinc in fly ash from combustion ( $\sim 55\%$  by weight) has the potential to be used as a zinc concentrate for recycling.

## Inledning och bakgrund

Plastmaterial används på många olika sätt i dagens samhälle. Vi hittar plast överallt, till exempel i förpackningar, elektroniska produkter, sportutrustning, fordon etc. Plastens fördelaktiga egenskaper jämfört med andra material är en av de viktigaste anledningarna till den utbredda användningen. Plastmaterial är i allmänhet lätta, de är enkla att forma och, kanske viktigast av allt, de är billiga. Vår användning av plast är dock förknippad med allvarliga nackdelar när det gäller hälso- och miljörelaterade frågeställningar kopplade till plastavfall. Det rapporteras till exempel om enorma mängder plastavfall i världshaven [1], som kan ha förödande konsekvenser för växt- och djurliv. Detta är en av dagens stora utmaningar, särskilt med tanke på den ökande efterfrågan på plastprodukter. Världsproduktionen av plast var 2015 cirka 322 miljoner ton. Detta förutspås fördubblas under de kommande 20 åren. Inom EU genereras cirka 25,8 miljoner ton plastavfall årligen, varav stora delar fortfarande skickas till förbränning eller deponeras. De globala utsläppen av koldioxid från plastproduktion och förbränning av plastavfall uppskattades till 400 miljoner ton koldioxid per år. [2]

Destruktion via plastavfallsförbränning förknippas dessutom vanligtvis med andra hälso- och miljöproblem, såsom utsläpp av toxiska organiska föreningar, särskilt polyklorerade dibensodioxiner och -furaner (PCDD/F), samt utsläpp av tungmetaller som kvicksilver (Hg), bly (Pb) och kadmium (Cd). Dessutom är förbränning av avfall ofta förknippat med driftsproblem såsom pannbeläggningar och igensättning, liksom långvariga effekter som korrosion och erosion av pannrör. [3] Därutöver kommer utmaningar med plastens höga värmevärde. Många befintliga avfallspannor konstruerades ursprungligen för att fungera på vått organiskt hushållsavfall med ett relativt lågt värmevärde. För att uppfylla designkriterierna blandas plastavfall i allmänhet med andra råvaror med ett lägre värmevärde. Av den anledningen begränsas många pannors förmåga att förbränna stora mängder plastavfall.

Ur ett hållbarhetsperspektiv vore det naturligtvis fördelaktigt att återvinna plastavfall till nya plastprodukter. Ett av de mest fördelaktiga tillvägagångssätten för detta är mekanisk återvinning. Dessvärre är många av dagens plastavfallsströmmar alldeles för komplext sammansatta för att kunna återvinnas mekaniskt på något lämpligt sätt. Det kan handla om att flera olika typer av plastmaterial är blandade, till exempel flerskiktiga förpackningar, eller att plasten på annat sätt är kontaminerat med oönskade material som är kostsamma eller problematiska att avlägsna. Mekanisk återvinning är heller inte möjlig i all oändlighet eftersom materialets egenskaper försämras vid varje återvinningscykel, så kallad "down cycling".

Metoder för kemisk återvinning, så kallad "feedstock recycling", bryter ner plastavfall till enkla beståndsdelar på molekylnivå som sedan kan nyttjas för syntes av nya plastråvaror.

Förgasning har identifierats som en attraktiv teknik för kemisk återvinning [4]. Förgasning är en termokemisk process som huvudsakligen omvandlar kolhaltiga bränslen till en kemiskt enkel produktgas med ett användbart värmevärde. Produktgasen, även kallad syntesgas eller syngas, innehåller huvudsakligen CO och H<sub>2</sub>, som kan användas för kemisk syntes av olika bränslen och kemikalier, däribland

ny plastråvara. [5] Detta innebär att förgasning möjliggör kemisk återvinning av plastavfallet och inte bara energiåtervinning. Andra tillämpningar för syngas är som reduktionsgas vid stålframställning eller som bränningsgas för olika uppvärmningsändamål. En fördel med förgasning är att bildandet av toxiska dioxiner kan minimeras jämfört med förbränning av klorinnehållande avfall [6], [7]. Resultaten från ett tidigare RE:Source-projekt "Återvinning av SLF via högtemperaturförgasning" (projekt nr 44229-1) indikerade att dioxinbildningen blev lägre under förgasningsexperiment i pilotskala jämfört med förbränning av ett klor- och metallinnehållande bränsle [8].

Enligt vedertagna mekanismer är följande betingelser nödvändiga för dioxinbildning [9]:

1. närvaron av organiskt eller oorganiskt bundet klor,
2. närvaron av syrgas ( $O_2$ ),
3. närvaron av övergångsmetallkationer som katalysatorer, i synnerhet koppar (Cu)

Eftersom förgasning sker under bränslerika förhållanden, så innebär det att all  $O_2$  konsumeras redan i förgasaren där temperaturen är hög. Syngasen förblir därmed  $O_2$ -fri när den kyls ned till temperaturfönstret som associeras med dioxinbildning (250-650 °C). Det innebär att betingelse nr. 2 förhindras, och dioxinproduktionen teoretiskt minimeras.

Denna rapport belyser möjligheterna till kemisk återvinning via högtemperaturförgasning. I detta projekt jämfördes förgasning av några olika plastavfall mot resultaten från traditionell förbränning. Samtliga plastavfall var extremt komplexa med relativt högt ask- och klorinnehåll. Det finns visst motstånd mot att destruera denna typ av avfall i traditionella avfallspannor enligt tidigare beskrivna problem. Därför behöver leverantörerna normalt sett betala en avgift för att bli av med avfallet. Förgasning öppnar upp möjligheter till intern produktion av bränningsgas, eller produktion av syntesgas som kan säljas vidare till andra ändamål, alternativt nyttjas internt för produktion av kemikalier, plastråvara och/eller drivmedel.

Förgasningsprocessen karakteriserades genom att mäta syngasutbyten, processverkningsgrad, förgasningsaskornas sammansättning och emissioner av giftiga föreningar, vid olika driftförhållanden i förgasaren. Mer specifikt studerade vi hur några viktiga oorganiska grundämnen förelåg, främst klor, samt att vi mätte dioxinbildningen från både förbränning och förgasning.

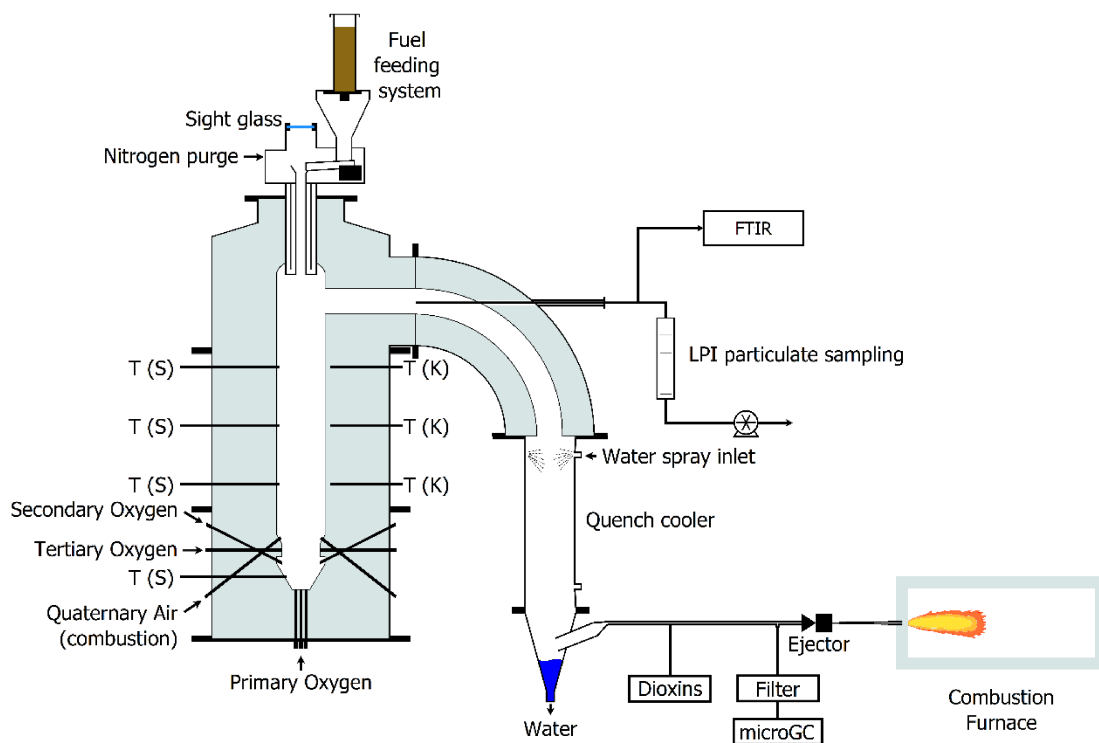
## Genomförande

### Förgasningspiloten

Fastbäddsförgasaren som användes för försöken beskrevs tidigare av Wiinikka et al. [10] och beskrivs därför bara översiktligt här. Förgasaren benämns FOXBG (Fixed-bed OXygen Blown Gasifier). Den innesluts i en metalcyllinder med diametern 0,7 m



och har en höjd av 1,75 m, där större delen av innanmätet består av keramisk infodring. Innerdimensionen, dvs. reaktorn är 19 cm i diameter och består av en koniskt formad bäddel och en övre lång cylindrisk friströmningsdel för gasfasreaktioner, se Figur 1. Syrgas tillförs via massflödeskontrollers genom tre olika register, ett genom botten under bädden, ett snett ner mot bädden och ett i övergången till friströmningsdelen. Vid förbränningsförsöken tillfördes istället luft genom de tre registrena. Dessutom installerades ett fjärde register för att kunna tillsätta erforderlig mängd totalluft för förbränningsförsöken (se Figur 1). För att ytterligare anpassa pilotanläggningen till detta specifika projekt konstruerades en quench-kylare som ersatte den tidigare värmeväxlar-kylaren. Anledningen var för att undvika korrosionsproblem orsakade av höga halter klorföreningar i syntesgasen, dvs. HCl och olika alkali-klorider. Med den vattensprejade quenchen kunde dessa föreningar fångas i vattenfasen och avlägsnas ur systemet.



Figur 1. Schematisk bild över förgasningspiloten FOXBG.

## Bränslen och driftbetingelser

Projektet inleddes med att, tillsammans med industripartnerna, definiera vilka avfallsströmmar som skulle testas. Målet var att studera förgasning och förbränning av åtminstone tre olika plastavfallsströmmar som idag anses vara problematiska. Valet föll på följande plastavfall:

- i. en plastrejektström från ett europeisk massa- och pappersbruk som processar återvunnet papper (benämns härnäst som ”*plastrejekt*”, eller PR)
- ii. en plastfraktion efter fragmentering av uttjänta fordon (benämns härnäst som ”*fordonsplast*”, eller ASR (automotive shredder residue))
- iii. en plastfraktion från elektronikavfall (”*elektronikplast*”)

Figur 2 visar en bild på de två förstnämnda avfallen. Inmatningen till förgasningsreaktorn var designad för pellets. Plastrejekt och fordonsplast kunde erhållas i pelleterad form, vilket säkerställde jämn och kontrollerbar inmatning. Elektronikplasten (Figur 3), levererades i form av flingor/flagor, vilket visade sig vara problematiskt att mata in till pilotförgasaren med existerande inmatningsutrustning. Elektronikplasten ackumulerades i inmataren och blockerade tillslut merparten av inloppet. Resultaten från förgasnings- och förbränningsförsök blev därmed inte tillförlitliga och fraktionen uteslöts från försöksplanen efter den första experimentet.



**Figur 2.** Bild på de två pelletsbränslena som förgasats i detta projekt, plastrejekt (i) till vänster och fordonsplast (ii) till höger.



**Figur 3.** Bild på ackumulerad elektronikplast efter öppnandet av inmatningsutrustningen.

Bränsleanalys för de två pelletsbränslena återfinns i Tabell 1. Analyserna indikerade att plastavfallen innehöll stor mängd aska och flyktiga ämnen, samt låg mängd fast kol, jämfört med till exempel biomassa. Dessutom visade analyserna på ganska höga klorhalter, vilket kan vara en indikation på att de kunde innehålla exempelvis polyvinylklorid, PVC.

**Tabell 1. Bränsleanalys för de två pelleterade plastavfallen**

<u>Bränsleanalys (wt.%, leveranstillstånd)</u>	<u>Plastrejekt</u>	<u>Fordonsplast</u>
Fukthalt	5.6	4.0
Flykthalt	85.8	55.1
Fast kol	1.6	<0.1
Aska	7.0	44.6
<u>Elementaranalys (wt.%, torrt)</u>		
C	55.0	36.5
H	8.0	4.6
O	29.0	11.5
S	0.07	0.52
N	0.34	1.53
Cl	1.30	0.70
<u>Kalorimetrisk analys (MJ/kg, torrt)</u>		
Effektivt värmevärde (LHV)	23.0	15.5
<u>Huvudsakliga oorganiska element (mg/kg, torrt)</u>		
Ca	17 900	31 300
Al	4 400	20 200
Fe	2 800	79 800
Na	1 300	6 000
K	1 000	3 700
Si	1 000	51 500
Mg	790	5 600
Zn	150	16 900
Cu	60	2 900
Ti	20	3 800

Innan varje försöksdag värmdes reaktorn med ett eldrivet värmeelement (kiselkarbid, 8kW) monterat från toppen centralt i friströmningsdelen. Strax innan start demonterades värmaren och ersattes med bränslemataren. Syrgasflöde upprättades enligt önskad driftpunkt varpå bränslematningen startades. Efter en kort stund (~1 minut) nåddes en stabil gasproduktion. Bränslemataren hade innan försöket kalibrerats mot den önskade effekten/bränslematningshastigheten. Under försökens gång kontrollerades detta genom att väga tillförd mängd bränsle och notera tidsintervallen mellan fyllningarna av bränslefickan (ca 10-15 min). Ett känt heliumflöde tillfördes

som referens genom ett av syrelinnorna för att möjliggöra bestämning av utgående gasflöde utifrån heliumkoncentrationen i gasen.

Eftersom förgasaren inte hade någon askutmatning ackumulerades aska i bädden under försökens gång vilket medförde en begränsning i drifttid. Försöken pågick minst 1 h drift per driftfall, normalt närmare 2 h, och en till två driftpunkter kunde genomföras per försöksdag. Efter respektive försöksdag läts anläggningen kallna innan dess att aska/slagg kunde avlägsnas manuellt.

Den absolut viktigaste kontrollparametern under förgasning är det så kallade stökiometriska syrekvoten,  $\lambda$ , som definieras som förhållandet mellan mängden tillfört syre och den erforderliga mängden syre för stökiometrisk förbränning. Tabell 2 sammanfattar driftbetingelserna, samt redovisar uppmätta processtemperaturer och kolbalans för experimenten. Observera att termoelementet som mätte processtemperaturen var placerat i friströmningsdelen av förgasaren ungefär 315 mm ovanför bädden. Baddtemperaturer uppmättes vanligtvis till 50-150 °C lägre än processtemperaturen som rapporteras i tabellen.

**Tabell 2. Driftbetingelser för experimenten, inklusive uppmätt processtemperatur och kolbalans.**

Plastavfall	Bränslematning		$\lambda$	Processtemp °C	Kolbalans %
	kg/h	kW			
Plastrejekt (PR)	3,3	19,9	0,36	-	96
	3,3	19,9	0,43	1015	106
	3,3	19,9	0,43	-	102
	3,1	18,7	0,45	1083	100
	3,3	19,9	0,49	-	100
	3,2	19,4	0,51	1082	94
	1,7	10,4	1,34	1093	102
	1,9	11,3	1,44	-	101
Fordonsplast (ASR)	2,8	11,0	0,32	940	93
	3,0	11,3	0,36	980	83
	2,8	10,7	0,38	950	83
	2,7	10,4	0,47	970	90
	2,5	9,8	0,49	1020	91
	2,8	10,6	1,28	960	83
	2,4	9,1	1,48	-	93

Kolmassbalansuppskattningarna för fordonsplast blev generellt lägre än motsvarande siffror från plastrejekt. En anledning till detta, som vi identifierade under experimenten, var ackumuleringen av koks i reaktorbädden under försöken med fordonsplast. Det verkade som att fordonsplasten konverterades långsammare, vilket eventuellt delvis kan förklaras av att fordonsplastpellets både verkade vara hårdare komprimerade, samt att de var större i diameter jämfört med plastrejektpellets, sålunda hade ett mindre ytarea-per-volymförhållande. Termogravimetrisk analys av fragmenterat material från de två avfallen bekräftade dock att koksrester från fordonsplast faktiskt omvandlades långsammare än motsvarande plastrejekt-material under syreatmosfär (Bilaga 1).

## Analys

Gasens sammansättning loggades kontinuerligt med microGC (490  $\mu$ GC, Varian) som mätte koncentrationerna av He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, och C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Dessutom användes ett FTIR-instrument för att mäta koncentrationerna H<sub>2</sub>O och HCl i gasen, från två olika positioner i anläggningen. Dels direkt efter förgasaren i de heta gaserna innan quenchen (som indikerat i Figur 1), dels i rökgaserna efter slutförbränningen. FTIR-instrumentet mätte intermittent från de två positionerna under ca 10-15 min. Gasledningen till FTIR-instrumentet var uppvärmd till ca 150 °C för att förhindra kondensation av vattenånga.

Mängden och storleksfördelningen på partikulärt material i den heta gasen mättes med lågtrycksimpaktor (LPI) enligt Figur 1. Såväl partikulärt material som uppsamlad bottenaska analyserades med ett svepelektronmikroskop utrustad med energidispersiv röntgenspektrometer (SEM/EDS) för uppskattning av elementarsammansättning i proverna.

## Dioxinmätning

Dioxinprovtagning utfördes från två positioner i anläggningen, dels efter quenchen (indikerat i Figur 1), dels i rökgaserna efter slutförbränning av syngas. Provtagning påbörjades ca 15-20 minuter efter att stabil drift uppnåtts vid varje driftpunkt. Provtagning av dioxiner (PCDD/F, polyklorerade dibenso-p-dioxiner och polyklorerade dibensofuraner) gjordes enligt en modifierad variant av ”cooled probe”-metoden (standard EN 1948:1). Det innebär att rökgaserna från förgasningen sugts ut med hjälp av en pump genom en vattenkyld glassond för att snabbt kyla ner rökgaserna till en temperatur av 20 °C. Rökgaserna passerar genom två PUF-pluggar (polyuretan foam) och ett aerosolfilter som fångar dioxiner i gasfas. Total provtagen gasvolym mäts med ett gasur.

Analys av proverna utfördes vid Kemiska Institutionen, Umeå Universitet. Använda upparbetnings- och analysmetoder överensstämmer med Svensk standard SS-EN 1948:1-3 för dioxinanalys. Före extraktionen tillsattes internstandard. Denna standard består av isotopmärkta ämnen med samma egenskaper som de ämnen som analyserats men med annan molekylvikt. Proven extraherades sedan med ett organiskt lösningsmedel. Efter avslutad extraktion delades extrakten i proportionerna 1:1. Halva provet upparbetades för analys av dioxiner, och hälften sparades som reserv.

Reningen av proverna för dioxiner utfördes med tre vätskekromatografikolonner, en flerskikts-kolonn bestående av kiselgel, svavelsyra- och kaliumhydroxidimpregnerad kiselgel, en aluminium-oxid kolonn samt en aktivt kol-kolonn. Innan den slutliga analysen tillsattes ytterligare  $^{13}\text{C}$ -kongener, s.k. återfinningsstandarder.

Isomerspecifik analys har skett med gaskromatografi (GC) kopplat till masspektrometri (MS). Separationen av ämnena sker i GC-kolonnen och detektionen med masspektrometern. Vid MS-analysen detekterades ämnen med olika masstal selektivt vilket möjliggjorde utnyttjandet av syntetiska  $^{13}\text{C}$ -isotopanrikade ämnen ( $^{13}\text{C}$ -kongener) vilka användes som interna standarder med så kallad isotoputspädningsmetodik. Härvidlag jämfördes responskvoten mellan naturliga kongener och  $^{13}\text{C}$ -kongener i provet med motsvarande kvot i en kvantifieringsstandard innehållande kända mängder av naturliga och tillsatta  $^{13}\text{C}$ -kongener. Detta förfarande medförde att resultaten automatiskt blev kompenserade för uppberedningsförluster. En MS (VG Autospec/Waters Autospec Ultima) med hög massupplösning ( $\sim 10,000$ ) har använts. Den använde elektronstötjonisering (EI) där sedan utvalda joner registrerades (SIR).

Koncentrationsbestämningen har utförts enligt ovan nämnda norm, SS-EN 1948:3 och återfinningsgraden av de provtagnings- (PS) och internstandarder (IS) som tillsatts proven beräknas och uttrycks i procent av ursprunglig mängd.

### Termodynamiska jämviktsberäkningar

Termodynamiska jämviktsberäkningar utfördes med en programvara som minimerar Gibbs fria energi för det studerade systemet. Bränsleanalyserna från Tabell 1 tillsammans med motsvarande syre- eller lufttillförseln från varje driftfall användes som indata till beräkningarna. En representativ bäddtemperatur av  $900\text{ }^\circ\text{C}$  valdes för alla driftfall. Huvudsyftet med beräkningarna var i första hand att studera beteendet för vissa viktiga oorganiska element vid förgasning och förbränning. Det gav en bild över hur dessa element teoretiskt fördelar sig mellan gasfas och bottenaska vid olika betingelser.

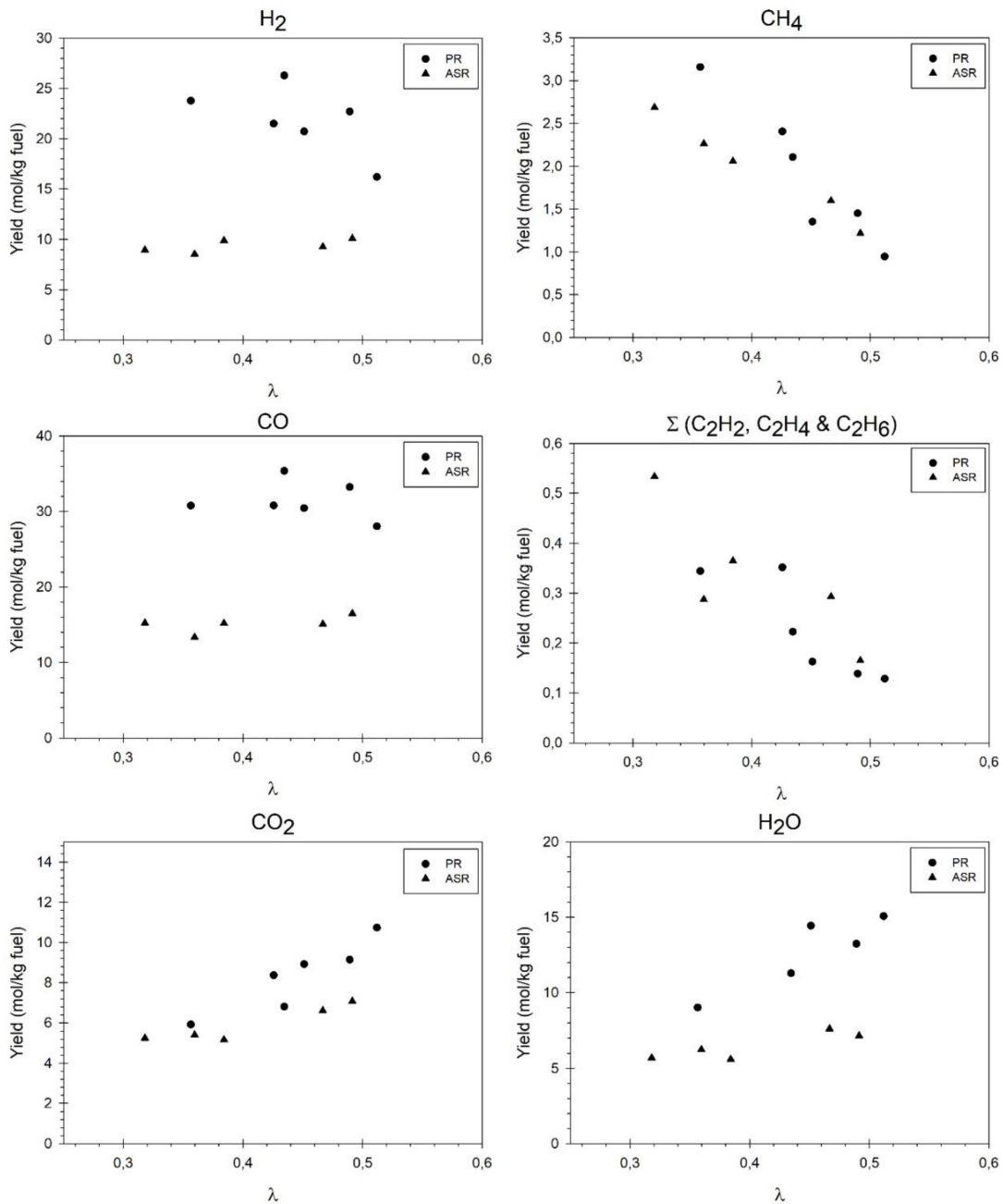
## Resultat och diskussion

I detta projekt undersöktes om det var möjligt att, genom förgasning producera en bränn gas från plastrejetet, som därefter kan användas internt vid pappersbruket för olika ändamål där det ersätter fossila bränslen. Detta skulle resultera i minskade kostnader vid bruket, både genom minskade kvittblivningskostnader, och genom kostnadsminskning från en minskad fossil bränsleförbrukning.

Därutöver undersöktes möjligheterna för kemisk återvinning av plastavfallet från uttjänta fordon (plastavfall ii). Utbytet och kvalitén på den producerade syngasen utvärderades sedan mot kriterier för nedströms syntes av kemikalier eller nya plastråvaror. Förgasningsprocessen karakteriserades genom att mäta syngasutbyten, processverkningsgrad, förgasningsaskornas beteende och emissioner av giftiga föreningar, vid olika driftsförhållanden i förgasaren. Mer specifikt studerades hur viktiga oorganiska ämnen förelåg, främst klor, samt att vi mätte dioxinbildningen från både förbränning och förgasning.

### Huvudsakliga syngaskomponenter och förgasningsverkningsgrad

Utbytet av olika syngaskomponenter beräknades från gasanalyser. Det totala syngasutbytet uppskattades från koncentrationen av helium (He) i syngasen. Helium användes som ett spårämne enligt beskrivning från tidigare arbete [11]. Syngaskoncentrationen mätt med mikro-GC användes för att bestämma utbytet av väte ( $H_2$ ), metan ( $CH_4$ ), kolmonoxid (CO), koldioxid ( $CO_2$ ) och summan av  $C_2$ -kolväten (dvs. etan ( $C_2H_6$ ), etylen ( $C_2H_4$ ) och acetylen ( $C_2H_2$ )), medan utbytet av ånga ( $H_2O$ ) bestämdes från koncentrationen uppmätt med FTIR-instrumentet. Alla utbyten av de viktigaste syngaskomponenterna presenteras i Figur 4, som en funktion av olika driftsförhållanden (dvs. över  $\lambda$ ). Plastrejekt (PR) gav i allmänhet högre utbyten per kg bränsle jämfört med fordonsplast (ASR). Särskilt utbytet av CO och  $H_2$  skilde sig avsevärt beroende på bränsletyp. En anledning till detta var det mycket högre organiska innehållet i plastrejetet, medan fordonsplasten hade ett mycket högre askinnehåll.

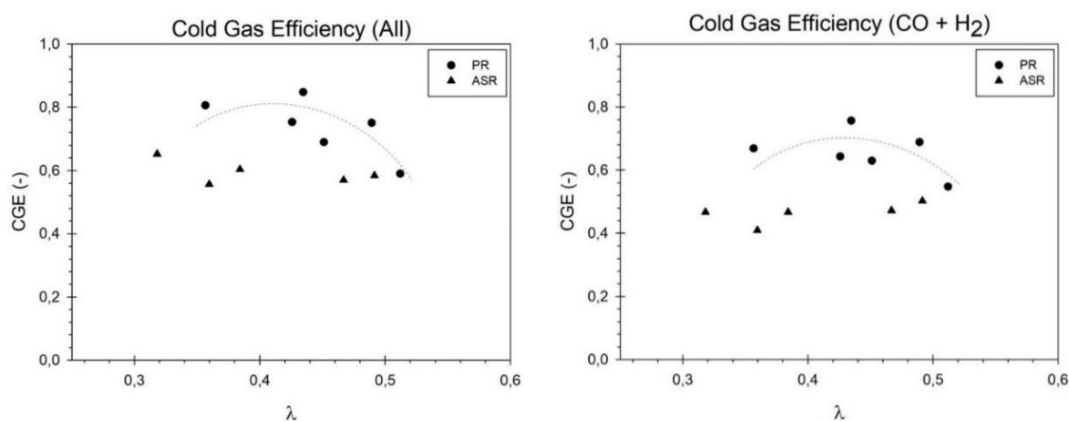


Figur 4. Utbyten av olika syngaskomponenter plastrejekt (PR) och fordonsplast (ASR).

Skillnaderna i gasutbyten återspeglas också på siffrorna för förgasningsverkningsgrad. Normalt beräknas förgasningsverkningsgrad som kvoten mellan kemisk energi i den producerade kalla syngasen och energiinnehållet ifrån bränslet. Den här kvoten benämns härnäst för CGE (cold gas efficiency). CGE baseras på det effektiva värmevärdet (LHV) för syngasen och bränslet. Två olika CGE beräknades. Ett CGE tar hänsyn till värmevärdet för ALLA brännbara syngaskomponenter, medan det andra CGE endast tar hänsyn till värmevärdet för CO och H<sub>2</sub>. Det första CGE-värdet utgör ett representativt värde på verkningsgraden om syngasen är avsedd för förbränning i till exempel en gasmotor/gasturbin för att producera elektricitet, eller om syngasen på

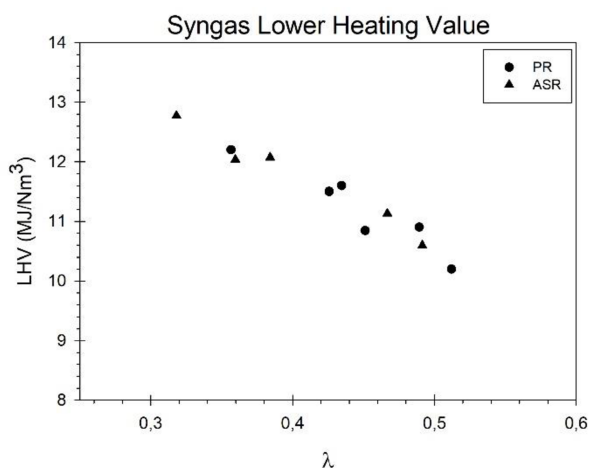


annat sätt är tänkt att användas i olika uppvärmningsändamål. Det andra CGE-värdet ( $CGE_{CO+H_2}$ ) är mer representativt om syngasen är avsedda för katalytisk syntes till bränslen eller kemikalier, där CO och  $H_2$  är de huvudsakliga komponenterna som är involverade i nedströms syntesprocess till t.ex. metanol, dimetyleter eller Fischer-Tropsch-bränslen. CGE, som funktion av  $\lambda$  och bränsletyp, presenteras i Figur 5. Maximala CGE för plastrejekt uppnåddes vid  $\lambda \sim 0,43$  och uppskattades till cirka 85 % ( $CGE_{All}$ ) respektive 76 % ( $CGE_{CO+H_2}$ ). Experimentella osäkerheter indikerade dock en viss spridning av data och de verkliga maximala verkningsgraderna kan faktiskt vara något lägre (se de tänkta guidelinjerna i Figur 5). Resultaten från fordonsplast visade inte riktigt samma trend. Istället tycktes CGE från fordonsplast vara relativt konstant över det experimentellt testade  $\lambda$ -intervallet. Maximala CGE baserad på alla brännbara arter uppnåddes vid  $\lambda \sim 0,32$  och uppgick till cirka 67 %. Motsvarande värde baserat på CO och  $H_2$  blev cirka 50 %, uppnått vid  $\lambda \sim 0,49$ , Figur 5.



**Figur 5. Förgasningsverkningsgrad (CGE) baserat på värmeverdets i alla energiinnehållande gaser i syngasen (vänster) och baserat på endast värmeverdets av CO +  $H_2$  i syngasen (höger). Plastrejekt (PR) och fordonsplast (ASR).**

Dessutom visade gasdata att det huvudsakligen var  $\lambda$  som påverkade syngasens värmeverde ( $MJ/Nm^3$ ), Figur 6. För ett givet  $\lambda$  erhöles ungefär samma värmeverde för syngasen oavsett bränsletyp. För syrgasblåst förgasning av de två plastavfallen i denna studie erhöles en syngas med ett effektivt värmeverde mellan 10–13  $MJ/Nm^3$  torr syngas när  $\lambda$  varierades mellan 0,3–0,5, Figur 6.



Figur 6. Syntesgasens effektiva värmevärde, LHV (MJ/Nm<sup>3</sup> torr gas) som funktion av  $\lambda$  och plastavfallstyp. Plastrejekt (PR) och fordonsplast (ASR).

### Fördelning av oorganiska element

Som tidigare beskrivits analyserades proverna från bottenaska och flygaska med hjälp av SEM/EDS för att uppskatta elementarsammansättning. Minst tre olika positioner för varje prov analyserades för att uppskatta medelsammansättningen och erhålla en standardavvikelse för mätningarna. Tyvärr tillät inte mätningarna i dessa experiment massbalansuppskattningar för varje oorganiskt element. Därför var det inte möjligt att säga hur mycket av varje element som hamnade i bottenaska och hur mycket som gick till gasfas för att sedan resultera i flygaska. I detta avsnitt diskuteras de experimentella resultaten och jämförs med resultaten från de teoretiska jämviktsberäkningarna. Beräkningarna gjordes för att öka förståelsen för hur viktiga oorganiska element fördelades mellan gasfasen och den fasta askfasen under förgasningen. Systemet modellerades vid 900 ° C och med varierande syretillförsel (dvs. varierande  $\lambda$ ) för att identifiera potentiella skillnader mellan förgasning och förbränning.

#### Bottenaska

Vid tolkning av resultaten från bottenaska-analysen måste man komma ihåg provets historia. För det första var plastavfallspelleten i detta arbete mycket heterogena (se Figur 2). Vissa pellets kunde innehålla synliga metalltrådar och det var tydligt hur många olika plastmaterial, fyllmedel och färgpigment pelletsen bestod av. För det andra upplever de oorganiska elementen i bränslet globala reducerande förhållanden i bädden hela tiden under kontinuerlig drift, även under förbränningsexperimenten eftersom överflödigt luft infördes i tertiär- och kvartärregistret ovanför bädden. Emellertid, lokalt nära syre- och/eller luftinloppet till bädden måste det naturligtvis ha varit överskott av tillgängligt syre och därmed oxidationsförhållanden. För det tredje fick det brännbara materialet i bädden brinna ut i slutet av varje körning, eftersom bränslematningen stoppades medan syreflödena bibehölls. Detta innebar att det fanns oxiderande förhållanden i bädden *efter* varje experiment, men också en temperaturökning på grund av värmeökningen från förbränningsreaktionerna. Och slutligen kördes förgasaren vid två eller tre driftsförhållanden varje experimentdag,

vilket resulterade i en bottenaska-blandning som samlades upp när förgasaren öppnades efter nedkylning.

Slagg och/eller agglomererad aska identifierades för båda bränslen. För några av experimenten var det mesta av askan lös, medan det övre lagret visade tecken på sintring/agglomerering. Detta orsakades troligen av temperaturökningen på grund av urbränningen efter experimentet. Resultaten från analys av bottenaska sammanfattas i Tabell 3.

**Tabell 3. Oorganisk sammansättning i bottenaska (vikt-%) uppmätt med SEM/EDS. Resultaten presenteras som medelvärde  $\pm$  standardavvikelse för minst tre provpunkter.**

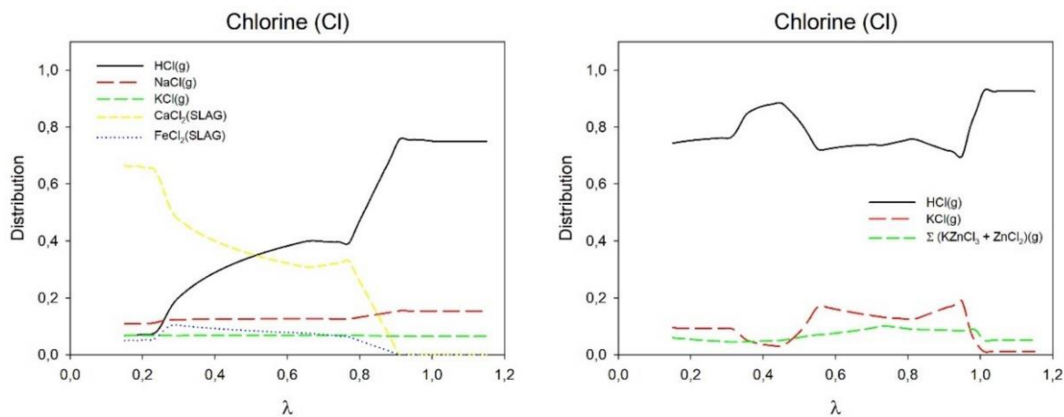
Element	Plastrejekt (PR)		Fordonsplast (ASR)	
	Förgasning ( $\lambda < 1$ )	Förbränning ( $\lambda > 1$ )	Förgasning ( $\lambda < 1$ )	Förbränning ( $\lambda > 1$ )
Kalcium (Ca)	47.1 $\pm$ 1.2	53.5 $\pm$ 0.5	15.2 $\pm$ 1.5	12.3 $\pm$ 0.5
Aluminium (Al)	25.5 $\pm$ 1.9	14.8 $\pm$ 0.3	9.5 $\pm$ 1.4	8.8 $\pm$ 1.1
Kisel (Si)	10.0 $\pm$ 0.9	10.7 $\pm$ 0.3	15.6 $\pm$ 0.8	19.7 $\pm$ 0.5
Titan (Ti)	4.6 $\pm$ 0.8	5.9 $\pm$ 0.1	2.6 $\pm$ 0.7	1.7 $\pm$ 0.1
Järn (Fe)	7.5 $\pm$ 0.7	6.6 $\pm$ 0.8	37.1 $\pm$ 2.3	32.7 $\pm$ 0.4
Klor (Cl)	2.4 $\pm$ 0.6	5.8 $\pm$ 0.2	1.4 $\pm$ 0.4	0.2 $\pm$ 0.0
Magnesium (Mg)	2.3 $\pm$ 0.1	2.0 $\pm$ 0.1	3.0 $\pm$ 0.3	2.6 $\pm$ 0.6
Koppar (Cu)	0.3 $\pm$ 0.4	0.2 $\pm$ 0.2	2.3 $\pm$ 0.5	2.1 $\pm$ 0.4
Zink (Zn)	0.0 $\pm$ 0.0	0.2 $\pm$ 0.2	4.8 $\pm$ 0.3	7.4 $\pm$ 0.5
Natrium (Na)	0.2 $\pm$ 0.2	0.2 $\pm$ 0.1	5.7 $\pm$ 0.6	8.4 $\pm$ 1.0
Kalium (K)	0.1 $\pm$ 0.1	0.0 $\pm$ 0.0	0.9 $\pm$ 0.2	1.1 $\pm$ 0.1
Svavel (S)	0.0 $\pm$ 0.0	0.0 $\pm$ 0.0	1.9 $\pm$ 0.2	3.0 $\pm$ 0.5

Utifrån resultaten i Tabell 3 är det värt att nämna några observationer. Kalcium var det överlägset vanligaste oorganiska elementet i plastrejektet. Bottenaska från plastrejektet hade därför ett mycket högre kalciuminnehåll jämfört med askan från fordonsplast. Motsatsen gällde för järn och zink, där fordonsplast och dess aska innehöll mer järn och zink jämfört med plastrejektet och dess aska. För plastrejektet anrikades de elfasta elementen, t.ex. kalcium, aluminium, kisel, titan och järn, i bottenaska jämfört med den ursprungliga sammansättningen av råmaterialet. Andra element som vanligtvis anses vara flyktiga, såsom natrium, kalium, klor och svavel, minskade i bottenaska i förhållande till den ursprungliga sammansättningen av råmaterialet. Uppdelningen av dessa element var dock mindre tydlig för fordonsplastråvaran. Återigen kunde en liten anrikning av de elfasta elementen järn, magnesium och titan observeras. Dessutom berikades överraskande även natrium i bottenaska jämfört med råmaterialets sammansättning. Slutligen var klorhalten i plastrejektets bottenaska högre än för fordonsplastens bottenaska.

Termodynamiska jämviktsberäkningar utfördes som ett försök att försöka förstå det oorganiska beteendet, särskilt varför de mer flyktiga elementen (klor och zink) delvis tycktes hållas kvar i bottenaska. Dessutom studerades beteendet hos koppar, eftersom det är en känd katalysator för dioxinbildning [12], [13].

## Klor

Figur 7 visar den uppskattade fördelningen av klor vid olika driftförhållanden ( $\lambda$ ) för båda plastavfallen. Observera att föreningar som uppskattades innehålla mindre än 3% av den ingående klormängden utelämnades från diagrammen. Enligt de termodynamiska jämviktsberäkningarna skulle klor vara helt i gasfas för fordonsplast, huvudsakligen som  $\text{HCl(g)}$ , men också  $\text{KCl(g)}$ ,  $\text{KZnCl(g)}$  och  $\text{ZnCl}_2(\text{g})$ , högra diagrammet i Figur 7. Emellertid förutspåddes en betydande del av klorelet hållas kvar i slaggfasen som  $\text{CaCl}_2$  och  $\text{FeCl}_2$  vid förgasning av plastrejekt. Detta stöder de experimentella resultaten och kan möjligen förklara varför klorhalten i bottenaska från plastrejekt var signifikant högre än för fordonsplast. Man måste komma ihåg här att det alltid fanns reducerande förhållanden i bädden under kontinuerlig drift, vilket kan förklara den höga halten av klor också från plastrejektförbränning (Tabell 3). Lane et al. studerade förångning av oorganiska element vid värmebehandling av flygaska från förbränning av kommunalt avfall. De drog slutsatsen att alkaliförångning förbättrades av, men inte helt beroende av, tillgängligheten av klor i askan [14], [15]. Med tanke på de stökiometriska proportionerna av alkalimetallerna, natrium och kalium, mot klor i råvarorna, hade plastrejekt ett stökiometriskt överskott av klor, vilket möjligen kan förklara varför vi i huvudsak inte kunde finna något alkali i bottenaskan. I motsats till detta hade fordonsplasten en stökiometrisk brist på klor jämfört med alkali. Här fann vi också en högre andel alkali i bottenaska (Tabell 3). Enligt de globala termodynamiska jämviktsberäkningarna som utfördes både av oss, men också av Lane et al. [14], föreslogs att natrium kunde föreligga som olika natrium-aluminiumoxid-silikater (t.ex.  $\text{NaAlSiO}_4$ ) i bottenaskan.



Figur 7. Uppskattad fördelningen av klor vid olika driftförhållanden, plastrejekt (vä), fordonsplast (hö).

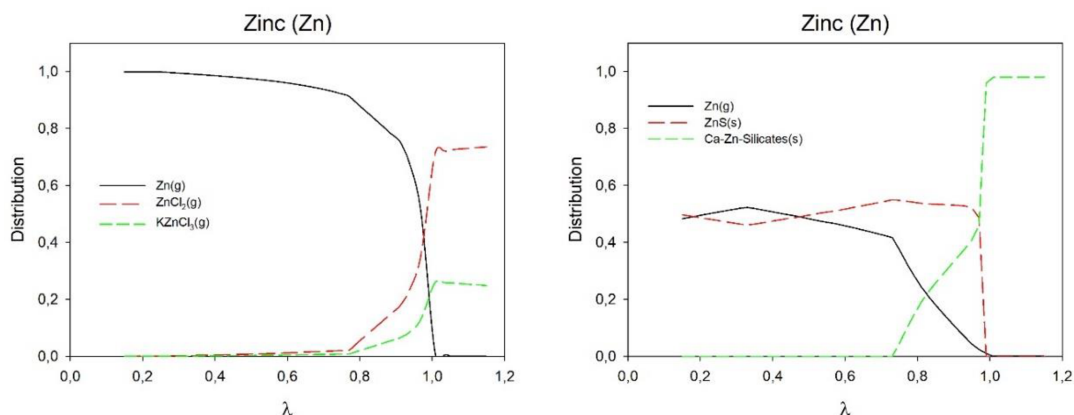
## Zink

När det gäller zink så var det stor skillnad i råvarornas ingående mängder. Fordonsplasten innehöll väsentligt större mängder zink. Lane et al. visade att zink var signifikant mer flyktig under reducerande förhållanden jämfört med oxiderande förhållanden [15]. Man drog tidigare slutsatsen att zinkoxider kan reduceras med CO och bilda elementärt zink som återfinns i gasfasen vid temperaturer över 660 °C [16].

Dessutom kan zink också frisättas i form av olika zinkklorider om det finns klor tillgängligt [17], [18], [15]. Alkalimetaller är kända för att ha hög affinitet för klor i termiska processer. Plastrejektet i detta arbete hade ett stort stökiometriskt kloröverskott även om man kompenserar mot alkalimetallernas behov. Det kan därför antas att zink i stor utsträckning frigjordes som klorider under förgasningen av plastrejekt. Detta återspeglades också i våra globala termodynamiska jämviktsberäkningar, som förutspådde att zink huvudsakligen skulle föreligga som gasformigt elementärt Zn(g) eller gasformiga zinkklorider, dvs. ZnCl<sub>2</sub>(g) och KZnCl<sub>3</sub>(g), för plastrejekt (Figur 8).

Den oorganiska sammansättningen av fordonsplast resulterade i stället till att en del av zinken förutspåddes föreligga i fastfas som ZnS(s) eller olika silikater beroende på driftförhållandet (Figur 8). Baserat på termodynamiska jämviktsberäkningar, så drog Nowak et al. slutsatsen att zinkretention i bottenaska underlättas genom bildandet av zinksilikater eller zinkaluminater. Dessa föreningar kan emellertid lätt påverkas om fritt klor är tillgängligt för reaktion, vilket i stället resulterar i flyktig zinkklorid [18]. Mängden tillgängligt klor kan således möjligen förklara varför zink delvis behölls i den fasta bottenaskan från fordonsplast, men inte bottenaskan från plastrejekt. Såväl fordonsplasten som dess bottenaska innehöll trots allt en betydande mängd kisel och aluminium jämfört med plastrejekt och dess bottenaska (Tabell 1 och Tabell 3).

Hur som helst, vid de förgasningsförhållanden som testades i detta arbete, dvs.  $0,3 < \lambda < 0,5$ , förutspåddes ungefär hälften av den totala zinkmängden från fordonsplast att gå till gasfasen, vilket trots allt är en betydande mängd på grund av det höga initiala innehållet av zink. Detta kommer även att diskuteras i följande avsnitt om flygaska.



Figur 8. Uppskattad fördelning av zink vid olika driftförhållanden. Plastrejekt (vänster) och fordonsplast (höger)

### Koppar

Kopparhalten skilde sig markant mellan de två plastavfallen. Kopparhalten motsvarade ungefär 60 mg/kg torrt plastrejekt respektive 2900 mg/kg torr fordonsplast (Tabell 1). Globala termodynamiska jämviktsberäkningar för råvarorna i denna studie uppskattade att koppar nästan uteslutande skulle behållas i bottenaskan vid förgasning. För plastrejekt uppskattades endast en liten del av kopparn (2 % av ingående

kopparmängd) vara i gasfas som  $\text{CuCl}(\text{g})$ , medan resterande mängd skulle föreligga som  $\text{Cu}(\text{s})$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{s})$  och/eller vara en del av slaggfasen som  $\text{Cu}_2\text{O}$  och  $\text{CuCl}$ . För fordonsplast uppskattades att  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{s})$  var det dominerande kopparföreningen vid förgasning. Emellertid förutspåddes koppar bli mycket mer flyktig under oxidationsförhållandena vid förbränning, speciellt för plastrejekt, som också hade det högsta klorinnehållet. Beräkningarna förutspådde att hela ingående kopparmängden (60 mg/kg torrt bränsle) skulle återfinnas i gasfas som kopparklorider under förbränning. Motsvarande mängd från fordonsplastförbränning var mindre än 5 % av den ingående kopparhalten, eller lika med ~150 mg/kg torrt bränsle.

Lane et al. rapporterade, i likhet med våra resultat, låg flyktighet för koppar under reducerande förhållanden, men indikerade också att kopparflyktigheten var väsentligt högre vid oxiderande förhållanden, upp emot 40–60 % av ingående kopparmängd [14]. I en studie av tungmetallfrisättningen från olika askor rapporterades de största kopparemissionerna för askan som också innehöll den högsta koncentrationen av klor [15].

Nowak et al. [18] studerade frisättningen av tungmetall under termisk behandling av olika flygaskor som blandats med  $\text{CaCl}_2$ . Det visade sig att  $\text{SiO}_2$  påskyndade bildandet av  $\text{HCl}$  och  $\text{Cl}_2$ , medan  $\text{CaO}$  befanns minska reaktionshastigheten mot dessa gasformiga klorsorter. Dessutom fann man att kopparaluminat var termodynamiskt stabila och inte påverkades av  $\text{HCl}$  och/eller  $\text{Cl}_2$ . Man drog emellertid slutsatsen att massöverföringsbegränsningar styrde bildandet av kopparklorid och dess efterföljande frisättning [17].

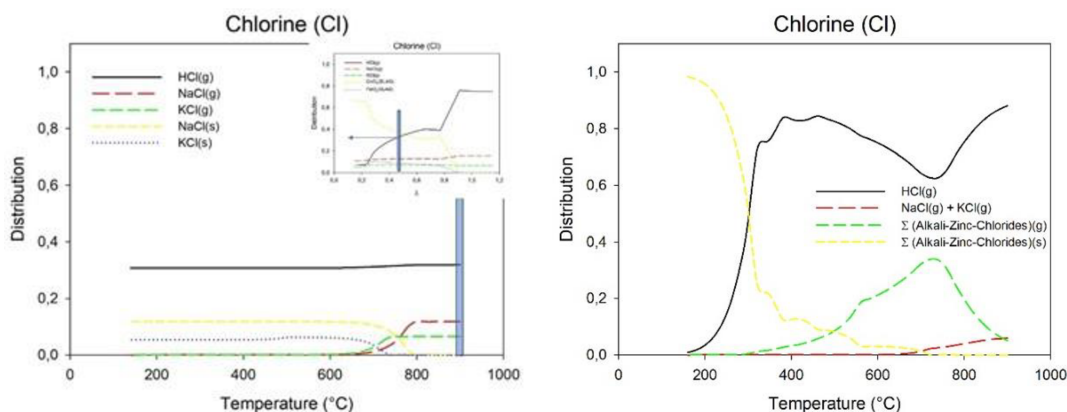
Plastrejektet innehöll höga halter av både kalcium och klor, men lägre av kisel och aluminium. Fordonsplasten innehöll å andra sidan stora mängder kalcium, aluminium, järn och kisel, tillsammans med en mindre mängd klor jämfört med plastrejektet. Bara utifrån materialens oorganiska sammansättning är det svårt att förutsäga hur koppar kommer att föreligga i praktiken. Detta diskuteras vidare under stycket om flygaska, där vi presenterar våra experimentellt uppmätta kopparhalter i flygaskapartiklar.

### *Flygaska och syngassammansättning efter nerkylning*

Termodynamiska jämviktsberäkningar utfördes också för att simulera vad som förväntas hända vid nerkylning av syngas efter förgasaren. Syngassammansättningen från förgasaren, vid 900 °C och  $\lambda = 0,45$ , från de tidigare globala beräkningarna användes som input till denna simulering. Detta innebar till exempel att ungefär 32 % av ingående klormängd från plastrejekt återfanns som  $\text{HCl}(\text{g})$ , samt ytterligare 13 % som  $\text{NaCl}(\text{g})$  och 7 % som  $\text{KCl}(\text{g})$  (Figur 7, som också införts som en del i Figur 9, där stapeln representerar den ursprungliga klorfördelningen vid  $\lambda=0,45$  och 900 °C). Beräkningarna visade att nerkylning av syngas från plastrejekt resulterade i utfällning av  $\text{NaCl}(\text{s})$  och  $\text{KCl}(\text{s})$ , medan  $\text{HCl}(\text{g})$  förblev opåverkad inom det simulerade temperaturintervallet (Figur 9, vä).

För fordonsplast så existerade klor i stället mestadels som gasformig  $\text{HCl}(\text{g})$  (88%) vid utloppet från förgasaren, med endast mindre mängder återfanns som gasformiga

alkaliklorider respektive alkali-zinkklorider (Figur 9, hö). Nerkyllning av denna syngas beräknades resultera till att olika alkali-zink-klorider börjar fällas ut från temperaturer strax under 600 °C, till exempel  $K_2ZnCl_4(s)$ , och att allt klor så småningom skulle hamna i partikulär flygaska vid temperaturer under 200 °C. Detta var förmodligen anledningen till att vi endast mätte spårkoncentrationer (<30 ppm) av  $HCl(g)$  i syngasen från fordonsplast, medan syngaskoncentrationen av  $HCl(g)$  var betydligt högre från förgasning av plastrejekt (cirka 900–1900 ppm). Gastemperaturen till FTIR-instrumentet som mätte  $HCl(g)$  halten var bara ca 150 °C.



**Figur 9.** Fördelningen av klor under kylning av syngas från 900 till 150 °C för plastrejekt (vänster) och fordonsplast (höger). Fördelningarna presenteras proportionellt mot den totala mängden ingående klor i systemet.

Vi har tidigare visat att partikulärt material från förgasning av biomassa i FOXBG-förgasaren dominerades av sot. Sotutbytet var omvänt korrelerat med  $\lambda$  och uppgick till cirka 2–8 g per kg bränsle inom det testade  $\lambda$ -intervallet ( $0,3 < \lambda < 0,5$ ). [10] Likt försöken med biomassa, så innehöll partiklarna från plastavfall också mestadels sot, och partikelutbytena varierade i detta arbete mellan 1–13 g per kg bränsle, beroende på driftbetingelserna i förgasaren. Partikelstorleksfördelningarna fördelades normalt runt en moddiameter på cirka 0,4 mikrometer. LPI-plattorna kring moddiametern analyserades med SEM/EDS och resultaten presenteras i Tabell 4 för olika driftsförhållanden. Observera att endast de viktigaste oorganiska elementen presenteras i tabellen och att aluminium uteslöts eftersom resultaten annars kunde påverkats av interaktionen med aluminiumfolien på vilken partiklarna samplades.

**Tabell 4. Elementarsammansättning uppmätt med SEM/EDS (vikt-%) på de analyserade proverna partikulärt material från olika driftförhållanden i förgasaren (medel ± standardavvikelse).**

<i>Plastavfall</i> Element	<i>Plastrejekt</i>			<i>Fordonsplast</i>	
	$\lambda=0.36$	$\lambda=0.49$	$\lambda=1.34$	$\lambda=0.47$	$\lambda=1.48$
Kalcium (Ca)	24.0 ± 6.6	8.2 ± 1.1	2.7 ± 0.4	0.4 ± 0.1	0.0 ± 0.0
Klor (Cl)	17.8 ± 6.7	38.2 ± 2.7	42.1 ± 2.8	20.3 ± 1.7	18.4 ± 2.1
Koppar (Cu)	14.9 ± 2.7	8.6 ± 2.0	15.8 ± 0.8	6.7 ± 1.3	3.1 ± 0.5
Natrium (Na)	13.9 ± 3.2	15.0 ± 1.6	18.4 ± 3.7	20.6 ± 2.6	18.7 ± 4.3
Magnesium (Mg)	9.1 ± 1.1	2.1 ± 0.3	2.7 ± 1.9	4.5 ± 1.3	0.1 ± 0.1
Kisel (Si)	8.5 ± 0.4	2.6 ± 0.2	2.7 ± 0.4	6.0 ± 1.6	0.3 ± 0.2
Kalium (K)	3.9 ± 0.9	17.1 ± 0.9	5.6 ± 1.9	5.6 ± 0.7	3.6 ± 0.4
Järn (Fe)	3.1 ± 0.3	2.3 ± 1.0	3.2 ± 0.5	4.3 ± 1.1	0.2 ± 0.1
Zink (Zn)	2.1 ± 0.3	4.9 ± 0.3	6.5 ± 1.4	25.7 ± 0.6	54.9 ± 6.9
Svavel (S)	1.5 ± 0.3	0.9 ± 0.3	0.0 ± 0.0	5.9 ± 0.6	0.9 ± 0.4
Titan (Ti)	1.3 ± 0.6	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.0 ± 0.0

Några generella trender som bör nämnas gällande resultaten: För det första var klorhalten i partiklarna från båda bränslen hög. Klorinnehållet från plastrejekt tycktes öka med  $\lambda$ , medan fordonsplast inte uppvisade några sådana signifikanta skillnader. Detta var i enlighet med de termodynamiska jämviktsberäkningarna som förutspådde att en del av klorinnehållet från plastrejekt skulle fångas upp i slaggsfasen vid lägre  $\lambda$ , medan det mesta av klorinnehållet förutspåddes vara i gasfasen under omvandling av fordonsplast (se Figur 7).

Halten zink i partiklarna ökade med  $\lambda$  för båda bränslen, och den oorganiska delen av partiklarna från förbränning av fordonsplast bestod av upp till 55 vikt-% zink enligt SEM/EDS-analysen. De termodynamiska jämviktsberäkningarna fångade inte detta beteende särskilt väl.

Slutligen så anrikades koppar i partikulärt material från både förgasning och förbränning av plastrejekt. Trots en viss resultatvariation, så var kopparinnehållet signifikant högre i flygskapartiklar jämfört med innehållet i råmaterialet. Detta är extremt intressant eftersom koppar är en känd katalysator för dioxinbildning [9]. Koppar identifierades också i partiklarna från konvertering av fordonsplast. Kopparkoncentrationen var dock lägre och i samma storleksordning som till exempel kalium. Denna anrikning av koppar i partikulärt material fångades inte särskilt bra av de termodynamiska jämviktsberäkningarna. Som beskrivits tidigare förutspåddes att koppar skulle befinna sig i bottenaskan vid förgasning, medan en viss andel gasformiga kopparklorider kunde bildas under förbränning, speciellt för plastrejekt. Av resultaten i Tabell 4 blev det tydligt att en betydande andel av kopparinnehållet lämnade förgasaren för att så småningom återfinnas i syngaspartiklarna. Detta gäller särskilt för plastrejekt, från vilken den oorganiska delen av syngaspartiklarna innehöll upp till 15 vikt-% koppar (Tabell 4). Kanske kan detta förklaras av det höga klorinnehållet i råvaran och de lokala oxidationsförhållandena nära bäddens syreinlopp, där betingelserna kan ha möjliggjort förångning av kopparklorid. Lane et

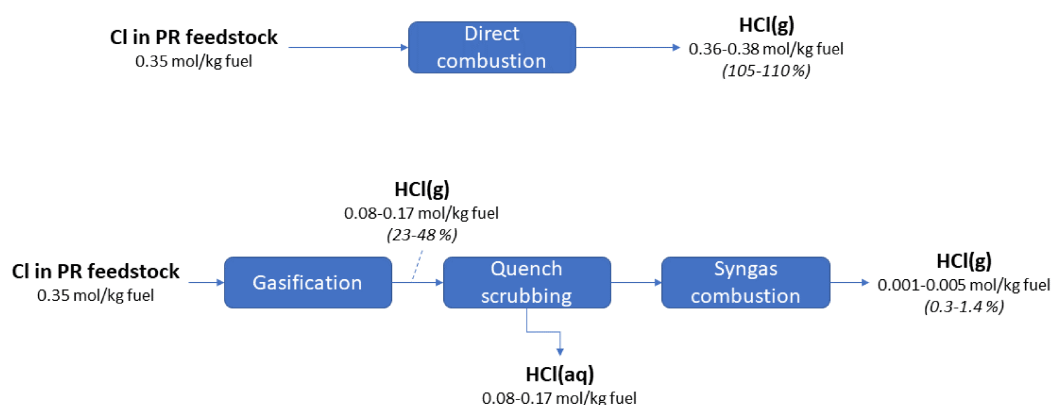


al. visade tidigare att kopparförångning påverkades av materialet tillhörande klorinnehåll och kunde uppgå till 40–60% av den ingående kopparhalten under oxiderande förhållanden inom temperaturområdet 800–1000 °C [14].

### Klorreduktion i rökgaser från förbränning

Som nämnts i inledningen ville vi med detta projekt undersöka om det är möjligt att producera en brännbar gas från plastavfall som sedan kan ersätta fossila bränslen i ett massa- och pappersbruk och samtidigt undvika vissa problem som annars skulle ha orsakats av plastavfallens höga klorhalt om det förbränns direkt. Detta är naturligtvis främst avsett som ett hanteringsalternativ för plastrejekt, eftersom det är ett plastavfall som redan finns på fabriker som hanterar returpapper. Som skrivits tidigare är denna avfallsström ofta förknippad med en kvittblivningskostnad om den inte förbränns internt. Syngaserna från förgasning av plastrejekt innehöll mycket klor, främst som gasformig HCl och alkaliklorider. För att avlägsna klor byggdes en vattensprejad gaskylare, så kallad quench, vars syfte var att fånga klorföreningar i vattenfasen (Figur 1). En klormassbalans upprättades för olika positioner i anläggningen och för två olika fall, 1) direkt förbränning av plastrejekt och 2) förgasning, följt av (quench)-skrubbing före den slutliga syngasförbränningen. FTIR-instrumentet mätte koncentrationen av HCl (g) vid de positioner som anges i Figur 1, dvs vid utloppet från förgasaren och i rökgaserna nedströms syngasförbränningskammaren.

Figur 10 ger en bild över uppmätta HCl-utbyten och beräknade klorbalanser för de två fallen. Ingående klormängd från plastrejekt motsvarade cirka 0,35 mol/kg bränsle. Vid direktförbränning (överst i Figur 10) resulterade den uppmätta HCl-koncentrationen och rökgasflödet till att rökgaserna beräknades innehålla cirka 0,36–0,38 mol/kg bränsle, vilket motsvarade cirka 105–110% av den ingående mängden från bränslet. Detta är naturligtvis överskattat och troligen resultatet av experimentella mätfel. Speciellt eftersom de termodynamiska jämviktsberäkningarna också förutspådde att en liten del av klor skulle föreligga som gasformiga alkaliklorider tillsammans med HCl(g) efter förbränning (Figur 7). Hur som helst kan man dra slutsatsen att direktförbränning producerade en stor mängd HCl(g) till rökgasen.



Figur 10. Klormassbalans för de två fallen; direkt förbränning (övre) och tvåstegs förbränning (nedre).

Produktionen av HCl(g) var lägre vid förgasning av plastrejekt (nedre delen av Figur 10). De uppmätta utbytena påverkades av driftsförhållandet i förgasaren ( $\lambda$ ) och uppskattades till 0,08–0,17 mol/kg bränsle, vilket motsvarade 23–48 % av ingående klor från råmaterialet. Detta stämde relativt bra överens med de teoretiska uppskattningarna av HCl(g) (Figur 7). Utifrån de termodynamiska jämviktsberäkningarna uppskattades att återstående klormängd skulle återfinnas som gasformiga alkaliklorider, eller som kalcium- och järnklorider i slaggfasen. Rökgaserna efter förbränning av syngas innehöll endast en bråkdel av ingående klormängd till processen. Utbytet av HCl(g) uppskattades till 0,001–0,005 mol/kg bränsle, vilket motsvarade 0,3–1,4 % av klormassbalansen. Det visade sig alltså möjligt att reducera klormängden till rökgaserna med mer än 98 % jämfört med direktförbränning av plastrejekt.

Detta innebar att huvudsakligen all HCl fångades upp av vattensprayerna i quenchen. Det resulterade till ett avloppsvatten med surt pH-värde. Det uppmätta pH-värdet för vattenströmmen var ungefär 2,6–3,8 beroende på driftbetingelserna i pilotanläggningen.

### Dioxinmätning (PCDD/F)

Alla resultat för PCDD/F är baserade på mätningar i rågas, dvs ingen rening av rökgasen har gjorts och detta är därför inte representativt för vad som skulle släppas ut från en skorsten.

Genom att studera de olika kongenerna som bildas vid de olika försöken, förbränning och förgasning, kan skillnader i bildningsprocessen upptäckas. En kongen är en unik variant av PCDD/F, med klor på specifika positioner på kolskelettet. Alla kongener som har samma antal klor på kolskelettet bildar en homologgrupp, t ex alla tetraklorerade dioxiner, dvs alla dioxiner med 4 kloratomer på kolskelettet bildar en homologgrupp.

Analys av kylvatten, partiklarna i kylvattnet och rökgasen eller syngaserna från experiment 6, 8, 13 och 14 (Tabell 2) visar att (Tabell 5) huvuddelen av de bildade dioxinerna (PCDD/F) vid förbränning eller förgasning av de två bränslena kommer att elimineras från gasströmmen under quenchning av rökgasen/syngasen. Mindre än 0,1% av de tetra- till oktaklorerade dioxinerna passerar spray quenchen. En klar majoritet av dioxinerna återfinns på partiklarna, >97%, förutom vid förbränning av PR

då upp till 20% av dioxinerna fanns i quenchtvattnet. Detta indikerar att små partiklar (<1 µm) finns i tvattnet som dioxinerna kunde associera med.

**Tabell 5. Toxisk koncentration och total koncentration av PCDD/F bildade vid förbränning och förgasning av PR och ASR samt förbränning av syngasen. QW=quenchtvatten, QP=partiklar i quenchtvattnet, RG=rökgaser, SG=syngas**

	PR			ASR		
	Förbränning	Förgasning $\lambda=0.51$	Förbränning av syngas	Förbränning	Förgasning $\lambda=0.49$	Förbränning av syngas
	<b>Toxisk koncentration (ng WHO-TEQ<sub>2005</sub>/kg bränsle)</b>					
QW	2 800	0.0026	-	120	1.7	
QP	340	1 400	-	4 100	560	
RG/SG	2.1	0.037	0.0065	0.090	0.17	0.16
<b>Total</b>	<b>3 100</b>	<b>1 400</b>	<b>0.0065</b>	<b>4 200</b>	<b>560</b>	<b>0.16</b>
	<b>Total koncentration av tetra- to okta kongener (ng/kg bränsle)</b>					
QW	192 000	11		7 000	220	
QP	36 000	95 000		256 000	29 000	
RG/SG	100	2.1	0.35	4.8	8.6	8.4
<b>Total</b>	<b>228 000</b>	<b>95 000</b>	<b>0.35</b>	<b>263 000</b>	<b>29 000</b>	<b>8.4</b>

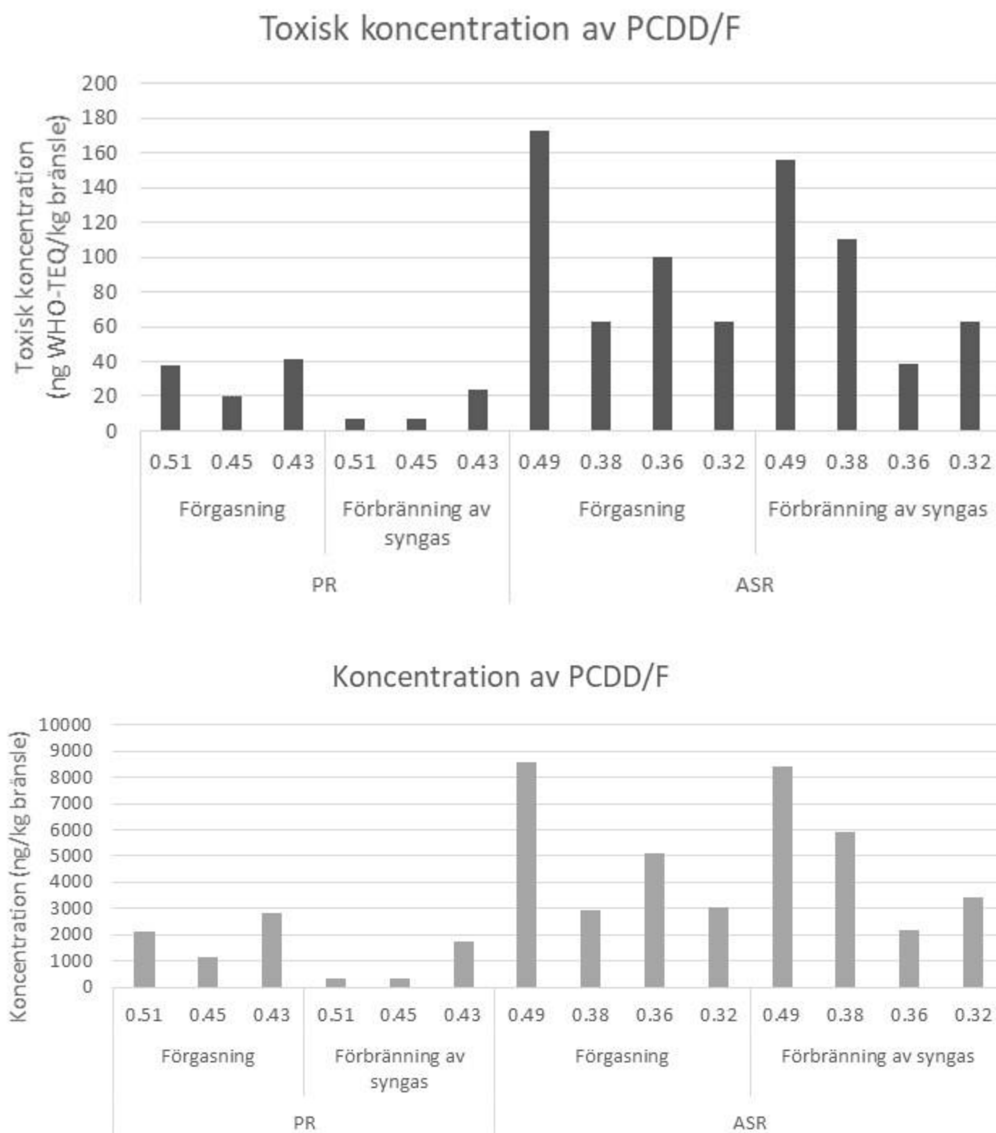
Resultaten visar att de två bränslena, PR och ASR, genererade högre mängder dioxiner vid förbränning jämfört med förgasning. Den totala mängden dioxiner (quenchtvatten och rökgaser kombinerade) var högre för ASR när bränslen förbrändes, 263 µg/kg bränsle jämfört med 228 µg/kg bränsle för PR. Förgasning av bränslena resulterade i lägre total mängd dioxiner (quenchtvatten och syngas kombinerat), men PR genererade högre koncentrationer än ASR, 95 µg/kg bränsle respektive 29 µg/kg bränsle. Förbränning av ASR resulterade i lägre mängd dioxiner i rökgasen efter quenchtning, 4,8 ng/kg bränsle jämfört med 100 ng/kg bränsle för PR och för förgasning sågs motsatsen, 8,6 ng/kg bränsle för ASR och 2,1 ng/kg bränsle för PR.

De toxiska koncentrationerna var högre för förbränning av båda bränslen jämfört med förgasning (Tabell 5). Förbränning av syngas genererad från förgasning av PR resulterade i en minskning av både total koncentration av dioxiner och toxisk koncentration (figur D1). Minskningen i både den totala koncentrationen av PCDD / F och den toxiska koncentrationen ökade med högre  $\lambda$ , runt 80%, 70% and 40% för  $\lambda$  0,51, 0,45 respektive 0,43. Detta har också observerats av Maric et al. [19] för den toxiska koncentrationen och de enskilda 2,3,7,8-substituerade PCDD / F-kongenerna, men de rapporterade inte den totala PCDD / F-koncentrationen. För ASR kunde dock ingen korrelation med be ses för varken total koncentration eller den toxiska koncentrationen för ASR.

Bidraget till den toxiska koncentrationen av PCDD / F var främst från PCDF-kongenerna. PCDF:s bidrag var mellan 50 och 80% och det varierade med förgasningsförhållandena ( $\lambda$ ).

Maric et al. [19], som förbrände ASR direkt och förbrände syngas som genererades genom förgasning av ASR fick profiler för de 2,3,7,8-substituerade PCDD- och PCDF-kongener som liknade de som observerades i denna studie.

Fördelningen av PCDD och PCDF över homologgrupperna visas i figur D3. För båda bränslen, PR och ASR, utgör PCDF mellan 55% och 75% av den totala mängden PCDD/F under både förgasnings- och förbränningsförhållanden. Dominans av PCDF:s är mycket vanligt vid högtemperaturprocesser [20] och därför förväntades PCDF dominera över PCDD även vid förgasningsförhållanden. Homologprofilerna hade liknande form för både förbränning och förgasning vilket indikerar att bildningsprocessen för PCDD/F vid förbränning och förgasning är likartad. Homologprofilen ändras inte med olika förgasningsförhållanden. Emellertid skiljer sig homologprofilen mellan bränslena.



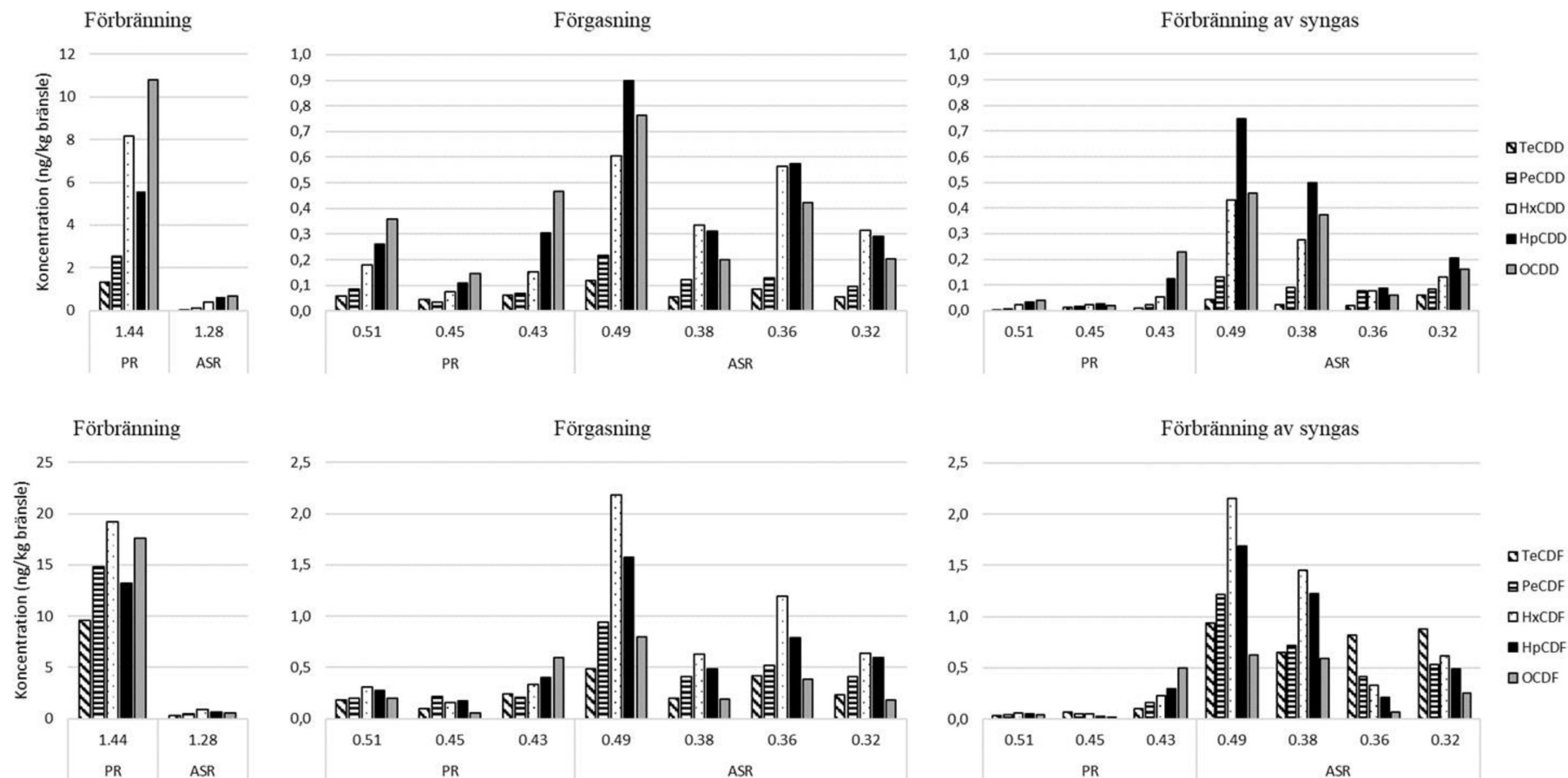
**Figur 11. Toxisk koncentration (ng WHO-TEQ2005/kg bränsle) och koncentration (ng/kg bränsle) av PCDD/F i syngas genererad vid förgasning av PR samt ASR och i rökgas vid förbränning av syngas genererad vid förgasning av PR och ASR.**

Förbränning av syngas som genererats från de två bränslena minskade i vissa fall koncentrationen av dioxiner och ändrade också homologprofilen. Till exempel i fallet med förgasning av ASR vid  $\lambda = 0,32$  observerades en minskning av PCDD-koncentrationen och för PCDF observerades en förändring i profilen. Detta indikerar att PCDD bryts ned på grund av att profilens form är likartad och att PCDF endast avklorerades på grund av att tetraklorerade kongener blir den dominerande homologen. Detta kunde inte ses i något av experimenten med PR.

Skillnader i resultaten för PR och ASR kan bero på bränslesammansättningen. ASR-bränslet innehåller högre mängder metaller, koppar (nästan 50 gånger mängden i PR) och järn (nästan 30 gånger mängden i PR) (Tabell 1), som kan fungera som en katalysator som omvandlar HCl till Cl<sub>2</sub> och därigenom möjliggör PCDD/F-bildning. Koppar är dock överlägset den mest effektiva katalysatorn [12], [13]. Vidare innehåller ASR ungefär den dubbla mängden kalcium och mer än 7 gånger mängden svavel. Kalcium fungerar som en inhibitor genom att ändra pH i flygaskan [21] och kan därigenom förhindra bildning av dioxiner från precursorer [22] medan svavel kan förgifta koppar genom att bilda CuSO<sub>4</sub> och sedan kan kopparen inte fungera som en katalysator vid omvandlingen av HCl till Cl<sub>2</sub> [23]. Under förbränningsförhållanden producerade ASR mer dioxiner jämfört med den mängd som PR producerade under samma förhållanden (Tabell 5). Det var förväntat baserat på bränslekompositionen, särskilt den höga halten av metaller, såsom beskrivits ovan. För den toxiska koncentrationen av dioxiner var skillnaden mellan de två bränslen större än för den totala koncentrationen.

De globala termodynamiska jämviktsberäkningarna visade att koppar huvudsakligen förväntades behållas i slaggfasen under reducerande förhållanden, medan kopparflyktigheten ökade under de oxiderande förhållanden som erhöles under förbränningen. Speciellt PR-bränslet, som hade den högsta klorhalten, förväntades kopparvolatiliteten vara hög. Hela mängden koppar från PR-bränslet (100%) förväntades förångas som kopparklorid, som är mycket effektivt för att katalysera HCl till Cl<sub>2</sub>. Emellertid hittades koppar och klor i partiklarna från alla prover, och stod för 3-16% respektive 17-42% av den oorganiska delen av partiklarna (Tabell 4). Det är sålunda rimligt att tro att det borde ha varit tillräckligt med katalytisk ytearea för betydande PCDD/F-bildning i alla fall.

Partiklar från förgasning innehöll inte bara oorganiska ämnen utan också sot. Detta kan vara en möjlig förklaring till varför förgasning av PR resulterade i mycket lägre dioxin-utbyten än förbränning. Tidigare studier, utförda av vår grupp, visade att oorganiska element kan införlivas i den kolhaltiga matrisen av sotpartiklar [24]. Sot kan därför potentiellt blockera de katalytiska ytorna för dioxinbildning eller på annat sätt förhindra massaöverföring till och från den katalytiska ytan. Andra forskare har rapporterat om minskad dioxinbildning vid reducerande förhållanden endast genom närvaron av H<sub>2</sub> [25]. Baserat på resultaten av detta arbete var det emellertid inte möjligt att fastställa de bakomliggande orsakerna till den lägre dioxinbildningen under förgasningen. Ytterligare forskning behövs för att svara på den frågan.



Figur 12. Homologprofiler för förbränning och förgasning av PR och ASR samt förbränning av syngas, PCDD (överst) och PCDF (nederst).

Med stöd från

**VINNOVA**  
Sveriges innovationsmyndighet

**Energimyndigheten**

**FORMAS**

Strategiska  
innovations-  
program

## Teknoekonomi

Smurfit Kappa uppskattade ekonomiska förutsättningar för implementering av förgasningsteknologi för deras plastrejekt. Detaljerade beräkningar anses vara konfidentiell information och kommer därför inte att presenteras i denna rapport. Däremot kan några generella slutsatser delas:

- Förutsättningarna för Smurfit Kappas olika massa- och pappersbruk skiljer sig väsentligt. Det beror på bland annat på fabriken lokaliserings. Kostnader associerade med plastrejekt skiljer sig markant mellan olika länder. Det kan t ex handla om kvittblivningskostnader för plastrejektet, eller kostnader för fossil naturgas (vilket syngas från plastrejekt ska ersätta) och hur CO<sub>2</sub>-utsläpp beskattas.
- Detta projekt har använt ett förbehandlat (pelleterat) plastrejekt av inmatningstekniska skäl. Önskvärt vore om förgasningsprocessen skulle kunna hantera icke-pelleterat plastrejekt i stor skala.
- Teknoekonomiska beräkningar för implementering verkar lovande. D v s såväl investeringskostnad som återbetalningstid blev rimliga. Att ersätta naturgas genom att förgasa plastrejekt internt på massa- och pappersbruken ses alltså som högst intressant. I synnerhet om förgasningsprocessen skulle kunna hantera icke-pelleterat plastrejekt.

## Slutsatser, nyttiggörande och nästa steg

Syreblåst högtemperaturförgasning utgör en möjlighet för kemisk återvinning av komplexa plastavfall. Förgasning av två olika komplexa plastavfall som testats i detta projekt genererade en syngas som huvudsakligen bestod av CO och H<sub>2</sub>, och hade ett relativt högt värmevärde (10–13 MJ/Nm<sup>3</sup>). Syngasen har potential att användas för produktion av kemikalier eller flytande drivmedel via katalytiska syntesprocesser. Alternativt går gasen att energiåtervinna som bränningsgas i olika tillämpningar som kräver ett enkelt gasformigt bränsle. Energiåtervinningsalternativet kan vara en attraktiv för avfallsproducenter som samtidigt har internt värmebehov som i dagsläget tillgodoses med gasformiga fossila bränslen, till exempel naturgas eller gasol. På så sätt kan företagets kostnader reduceras, både genom minskade kostnader för fossila bränslen, men också tack vare minskade avfallskostnader för plastavfallet. Vidare resulterade förgasning i signifikant lägre utbyten av PCDD/F än förbränning. Majoriteten av PCDD/F återfanns på partikulärt material (sot) som separerades efter förgasaren. PCDD/F-utbytet i rå rökgas från tvåstegsprocessen var endast 0,0002–0,0030 % av motsvarande utsläpp från direktförbränning.

Förgasning av plastavfall kan bli ekonomiskt attraktivt. Dock återstår en del arbete innan det kan bli kommersiellt. För att reducera kostnader bör tekniken kunna hantera heterogent, fluffigt plastavfall utan föregående förbehandling som exempelvis pelletering. Utvecklingsområden för syrgasblåst fastbäddsförgasning är framförallt relaterade till storskalig reaktorutformning och askutmatning. Pyrolys av plastavfall, följt av syrgasblåst medströmsförgasning av plastpyrolysolja kan utgöra en väg runt utmaningarna, och samtidigt nyttja redan kommersiella tekniker. Dock resulterar det i utbytesförluster och ytterligare investeringskostnader för pyrolysförbehandlingssteget.

Plastrejekt (PR) visade på en hög förgasningsverkningsgrad. Den så kallade kallverkningsgraden (cold gas efficiency, CGE) uppvisade ett optimum på drygt 80 % vid  $\lambda \sim 0,44$ . Det höga klorinnehållet i råvaran resulterade i flyktiga klorföreningar från både förgasning och förbränning, huvudsakligen i form av HCl(g). En enkel vattensprejad syngas-skrubber före slutförbränning av syngas minskade mängden HCl i rökgaserna med >98 % jämfört med direktförbränning.

Fordonsplast (ASR) uppvisade experimentellt inget tydligt optimum för CGE. Istället uppgick CGE till cirka 60 % och verkade relativt opåverkat av förändringarna i  $\lambda$ . En hög ingående askhalt, samt förhållandevis långsam koks-konvertering i bädden tros ligga bakom den lite lägre verkningsgraden för fordonsplast. Den höga halten zink i flygaska från ASR-förbränning (~55 vikt-%) har eventuellt potential att användas som zinkkoncentrat för återvinning.



## Publikationslista

Projektets målsättning var två vetenskapliga publikationer. Ursprungstanken var att dela upp resultaten i en del som behandlade dioxinbildning och klorföreningar, medan den andra delen skulle behandlat metaller i plastavfallen. Emellertid visade det sig att resultaten blev allt för starkt kopplade, vilket också visas i denna rapport. Av den anledningen valdes att redovisa projektresultaten i en sammanslagen publikation. Resultaten är sammanfattade i manuskriptet ”*Aspects of chemical recycling of complex plastic waste via the gasification route*”, som skickats till journalen Waste Management (2020-12-11). Författare till manuskriptet var Fredrik Weiland<sup>1\*</sup>, Lisa Lundin<sup>2</sup>, Mustafa Celebi<sup>1</sup>, Klaas van der Vlist<sup>3</sup>, Farzad Moradian<sup>4</sup>.

## Projektkommunikation

Se ovan.

Resultat från projektet kommer även att kommuniceras i projektet Klimatledande Processindustri och den gruppering som arbetar med Plastreturaffinaderi, lett av Lars Josefsson, Johanneberg Science Park. Där ingår de flesta större aktörer inom västsvenska kemi- och materialklustret. Dessa parter bör finna stort intresse i framtagna resultat från detta projekt.

---

<sup>1</sup> RISE Energy Technology Center AB, Piteå

<sup>2</sup> Umeå University, Department of Chemistry, Umeå

<sup>3</sup> Smurfit Kappa Group, Paper production Technology, the Netherlands

<sup>4</sup> Stena Recycling International AB, Göteborg

## Referenser

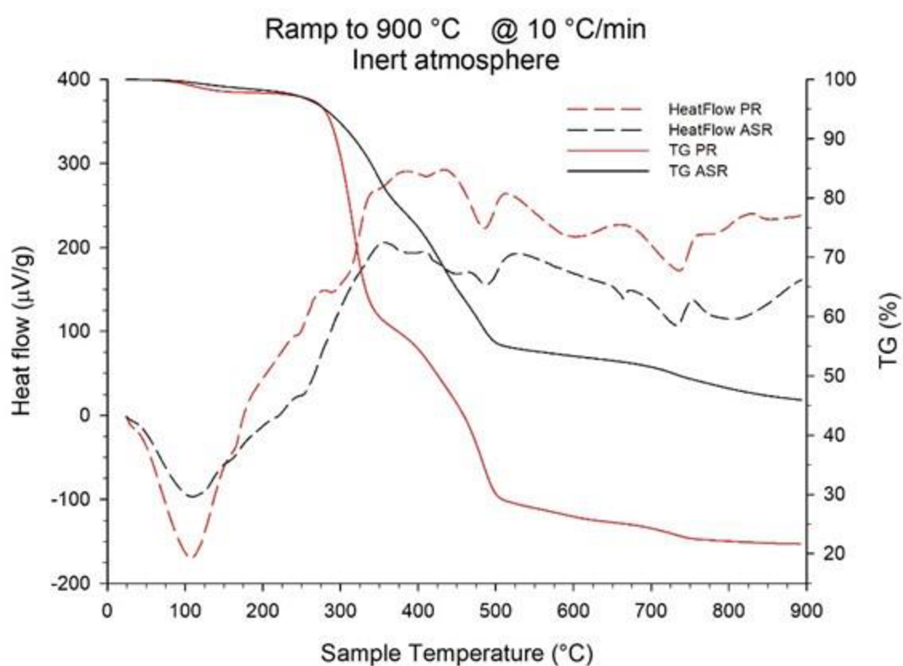
- [1] K. Pabortsava and R. Lampitt, "High concentrations of plastic hidden beneath the surface of the Atlantic Ocean," *Nature Communications*, p. 4073, 2020.
- [2] C. European, "A European strategy for plastics in a circular economy," European Commission, Strasbourg, 2018.
- [3] L. Ruth, "Energy from municipal solid waste: A comparison with coal combustion technology," *Progress in Energy and Combustion Science*, pp. 545-564, 1998.
- [4] R. Cossu and T. Lai, "Automotive shredder residue (ASR) management: An overview," *Waste Management*, pp. 143-151, 2015.
- [5] C. Higman and M. van der Burgt, *Gasification*, Burlington/Oxford: Gulf Professional Publishing, 2008.
- [6] K. Scheidl, R. Boos, T. Prey and F. Wurst, "High temperature gasification (HTG) pilot plant studies with different waste materials: Formation of PCDD/F and other organic pollutants," *Chemosphere*, pp. 1507-1514, 1991.
- [7] E. Lopes, L. Okamura and C. Yamamoto, "Formation of dioxins and furans during municipal solid waste gasification," *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, pp. 87-97, 2015.
- [8] F. Weiland, L. Lundin, H. Jilvero, M. Gyllenhammar, M.-L. Johansson, M. Gullberg and E. Pettersson, "Återvinning av SLF via högtemperaturförgasning," Strategiska innovationsprogrammet RE:Source, Projektrapport (44229-1), 2018.
- [9] K. Tuppurainen, I. Halonen, P. Ruokojärvi, J. Tarhanen and J. Ruuskanen, "Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: A review," *Chemosphere*, pp. 1493-1511, 1998.
- [10] H. Wiinikka, J. Wennebro, M. Gullberg, E. Pettersson and F. Weiland, "Pure oxygen fixed-bed gasification of wood under high temperature (>1000 °C) freeboard conditions," *Applied Energy*, pp. 153-162, 2017.
- [11] F. Weiland, H. Wiinikka, H. Hedman, J. Wennebro, E. Pettersson and R. Gebart, "Influence of process parameters on the performance of an oxygen blown entrained flow biomass gasifier," *Fuel*, pp. 510-519, 2015.
- [12] B. Gullett, K. Bruce and L. Beach, "The effect of metal catalysts on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofuran precursors," *Chemosphere*, vol. 20, no. 10-12, pp. 1945-1952, 1990.
- [13] R. Weber, F. Iino, T. Imagawa, M. Takeuchi, T. Sakurai and M. Sadakata, "Formation of PCDF, PCDD, PCB, and PCN in de novo synthesis from PAH: mechanistic aspects and correlation to fluidized bed incinerators," *Chemosphere*, vol. 44, no. 6, pp. 1429-1438, 2001.
- [14] D. Lane, J. Jokiniemi, M. Heimonen, S. Seräniemi, N. Kinnunen, A. Koponen, T. Karhunen, T. Nivajärvi, N. Shurpali and O. Sippula, "Thermal treatment of municipal solid waste incineration fly ash: Impact of gas atmosphere on the

- volatility of major, minor, and trace elements," *Waste Management*, pp. 1-16, 2020.
- [15] D. Lane, O. Sippula, H. Koponen, Heimonen, S. Peräniemi, A. Lähde, N. Kinnunen, T. Nivajärvi, N. Shurpali and J. Jokiniemi, "Volatilisation of major, minor and trace elements during thermal processing of fly ashes from waste- and wood-fired powder plants in oxidising and reducing gas atmospheres," *Waste Management*, pp. 698-709, 2020.
- [16] A. Jakob, S. Stucki and P. Kuhn, "Evaporation of heavy metals during the heat treatment of municipal solid waste incinerator fly ash," *Environmental Science and Technology*, pp. 2429-2436, 1995.
- [17] B. Nowak, L. Perutka, P. Aschenbrenner, P. Kraus, H. Rechberger and F. Winter, "Limitations for heavy metal release during thermo-chemical treatment of sewage sludge ash," *Waste Management*, pp. 1285-1291, 2011.
- [18] B. Nowak, P. Aschenbrenner and F. Winter, "Heavy metal removal from sewage sludge ash and municipal solid waste fly ash - A comparison," *Fuel Processing Technology*, pp. 195-201, 2013.
- [19] J. Maric, T. Berdugo Vilches, S. Pissot, I. Cañete Vela, M. Gyllenhammar and M. Seemann, "Emissions of dioxins and furans during steam gasification of Automotive Shredder residue; experiences from the Chalmers 2-4 MW indirect gasifier," *Waste Management*, vol. 102, pp. 114-121, 2020.
- [20] B. Stanmore, "The formation of dioxins in combustion systems," *Combustion and Flame*, vol. 136, pp. 398-427, 2004.
- [21] R. Addink, R. Paulus and K. Olie, "Prevention of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans formation on municipal waste incinerator fly ash using nitrogen and sulfur compounds," *Environmental Science and Technology*, vol. 30, no. 7, pp. 2350-2354, 1996.
- [22] Q. Li, L. Li, G. Su, X. Huang, Y. Zhao, B. Li, X. Miao and M. Zheng, "Synergetic inhibition of PCDD/F formation from pentachlorophenol by mixtures of urea and calcium oxide," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 317, pp. 394-402, 2016.
- [23] S. Ryan, X.-D. Li, B. Gullett, C. Lee, M. Clayton and A. Touati, "Experimental study on the effect of SO<sub>2</sub> on PCDD/F emissions: determination of the importance of gas-phase versus solid-phase reactions in PCDD/F formation," *Environmental Science and Technology*, vol. 40, pp. 7040-7047, 2006.
- [24] H. Wiinikka, P. Toth, K. Jansson, R. Molinder, M. Broström, L. Sandström, J. Lighty and F. Weiland, "Particle formation during pressurized entrained flow gasification of wood powder: Effects of process conditions on chemical composition, nanostructure and reactivity," *Combustion and Flame*, pp. 1339-1351, 2018.
- [25] J. Yang, X. Li, W. Weng, S. Lu, T. Chen, J. Yan, A. Buekens and K. Olie, "Reducing dioxin formation by adding hydrogen in simulated fly ash," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 22, no. 17, pp. 13077-13082, 2015.

## Bilagor

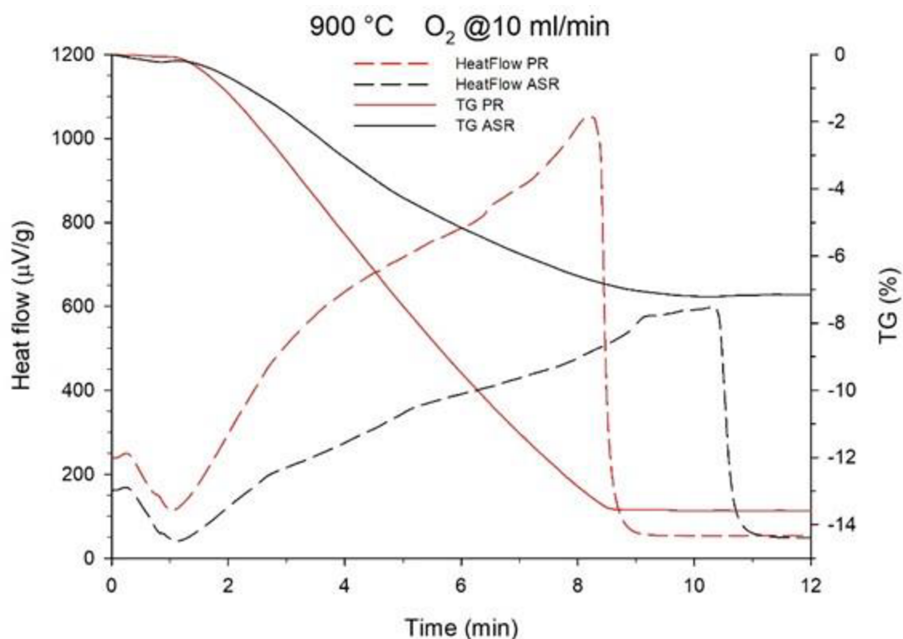
### Bilaga 1

De två plastavfallen, plastrejekt och fordonsplast, analyserades med ett termogravimetriskt analysinstrument, Setsys Evolution TG-DSC, från Setaram. Fragment av material från pellets upphettades under inert atmosfär från rumstemperatur till 900 °C med en uppvärmningsramp av 10 °C/min. De registrerade viktminskningarna (i procent av den ursprungliga massan) och värmeutbytet (i  $\mu\text{V/g}$ , pga brist på kalibreringsfil) presenteras i figur S1 nedan. Båda råvarorna visade en väsentlig viktminskning från cirka 300 °C. Majoriteten av viktminskningen fullbordades vid cirka 500 °C för båda råvarorna, med en efterföljande mindre viktminskning upp till den slutliga temperaturen på 900 °C. Temperaturerna för olika pyrolysreaktioner tycktes sammanfalla relativt bra för de två bränslen. Skillnaderna i viktminskning kan förklaras av skillnader i mängden ask som är närvarande.



Figur 13. TG (heldragna linjer) och DSC (streckade linjer) kurvor för plastrejekt (rött) och fordonsplast (svart) råmaterial uppvärmt under inert atmosfär.

Vid den slutliga temperaturen på 900 °C tillsattes syre till instrumentet för att studera kolkonverteringen över tid och vid en konstant temperatur på 900 °C. Detta resulterade i ytterligare viktminskning motsvarande nästan 14% för plastrejekt respektive drygt 7% för fordonsplast (figur S2). Konverteringen av plastrejektkoks slutfördes inom 9 minuter, medan omvandlingen av koks från fordonsplast slutfördes inom 11 minuter. Resultaten indikerar således att kokskonverteringen för plastrejekt var snabbare än för fordonsplast, vilket visualiseras tydligast av värmeflödeskurvorna (streckade linjer).



**Figur 14.** TG (heldragna linjer) och DSC (streckade linjer) kurvor för konverteringen av koks från plastrejekt (rött) och fordonsplast (svart) från tidpunkten då syrgas började tillföras vid 900 °C.

TG-DSC-resultaten stöder hypotesen att de lite lägre kolutbytena i massbalansen för fordonsplastförsöken kan ha varit orsakade av långsam kolkonvertering. Emellertid kan reproducerbarheten av resultaten ifrågasättas pga plastavfallens heterogenitet och den lilla mängd prov som krävs för TGA, så egentligen krävs ytterligare experiment för att med säkerhet bekräfta denna idé.