

# RE: SOURCE

Slutrapport för projekt

---

## Återvinning av SLF via högtemperaturförgasning

---

Projektperiod: Juni 2017 – Februari 2018  
Projektnummer: 44229-1  
Diarienummer: 2017-001965

Med stöd från:



STRATEGISKA  
INNOVATIONS-  
PROGRAM



# Återvinning av SLF via högtemperaturförgasning

## Recycling of SLF through high- temperature gasification

Titel på projektet – svenska Återvinning av SLF via högtemperaturförgasning
Titel på projektet – engelska Recycling of SLF through high-temperature gasification
Universitet/högskola/företag RISE Energy Technology Center (RISE ETC)
Adress Box 726; 941 28 Piteå
Namn på projektledare Fredrik Weiland (RISE ETC)
Namn på ev övriga projektdeltagare Lisa Lundin (Umeå Universitet), Henrik Jilvero (Stena Recycling International AB), Marianne Gyllenhammar (Stena Recycling International AB), Marie-Louise Johansson (Borealis), Marcus Gullberg (RISE ETC), Esbjörn Pettersson (RISE ETC)
Nyckelord: 5-7 st Dioxin, Förgasning, Förbränning, SLF (Shredder Light Fraction)

Med stöd från:

STRATEGISKA  
INNOVATIONS-  
PROGRAM

## Förord

Detta projekt syftar till att öka möjligheterna till återvinning av komplicerade plastavfall som SLF (Shredder Light Fraction, d v s den lätta fraktionen från bilfragmentering). Projektet finansieras av RE:Source, d v s Energimyndigheten, Vinnova och Formas gemensamma strategiska innovationsprogram, samt av projektdeltagarna RISE ETC, Umeå Universitet (Kemiska Institutionen), Stena Metall och Borealis.

## Innehållsförteckning

Sammanfattning .....	3
Summary .....	4
Inledning och bakgrund .....	5
Projektets syfte och mål .....	7
Genomförande .....	7
Förgasaren .....	7
Bränsle .....	9
Försöken .....	11
Dioxinmätning .....	12
Provtagning .....	12
Extraktion av prover .....	13
Upprening av prover .....	13
Analys och kvantifiering .....	13
Jämviktsberäkningar .....	14
Resultat och diskussion .....	14
Temperaturer .....	14
Gasproduktion .....	15
Vattenkondensat .....	19
Dioxinresultat .....	20
Nyttjande av syntesgasen .....	23
Elproduktion i gasturbin .....	23
Fischer-Tropsch syntes till kolväten .....	23
Ammoniaksyntes .....	25
Hållbarhetsanalys .....	25
Slutsatser, nyttiggörande och nästa steg .....	27
Publikationslista .....	28
Projektkommunikation .....	28
Referenser .....	28
Bilagor .....	29

## Sammanfattning

Högtemperaturförgasning har potentialen att möjliggöra kemisk återvinning av komplicerade klorinnehållande avfall till nya produkter. Resultaten från detta projekt visar att producerad syntesgas från förgasning av SLF (Shredder Light Fraction, dvs. den lätta fraktionen från bilfragmentering) var av hög kvalitet. Med det menas att gasen huvudsakligen bestod av CO och H<sub>2</sub>, med endast små mängder tjäror och metan (CH<sub>4</sub>). Detta gör gasen lämplig för vidare syntes till nya produkter som t ex Fischer-Tropsch-kolväten, metanol eller ammoniak. Till exempel, det skulle det vara möjligt att producera uppemot 230 kg ammoniak eller 260 kg petroleumprodukter (via Fischer-Tropsch) per ton SLF.

Projektets övergripande syfte var att minska vår negativa klimatpåverkan genom att utveckla förbättrade återvinningsprocesser för omhändertagandet av komplicerade avfall så som SLF. Det är avfallstrappan som i mångt och mycket ligger till grund för målbilden inom återvinningsindustrin. Om de ekonomiska och tekniska förutsättningarna finns vill man nå så högt som möjligt i avfallstrappan. Återvinning av SLF kompliceras av klor (Cl), som riskerar bidra till bildandet av högtoxiska dioxiner vid förbränning. Koppar (Cu) och andra metaller, som förövrigt återfinns i stor utsträckning i SLF, har visats ha en katalytisk effekt vid dioxidbildningen. Förgasning har i vissa studier identifierats som ett lämpligt återvinningsalternativ eftersom dioxinbildningen ser ut att kunna minimeras jämfört med förbränning. Detta projekt, som är ett samarbetsprojekt mellan parterna RISE ETC, Umeå Universitet, Stena och Borealis, har genom experiment i pilotskala studerat syrgasblåst högtemperaturförgasning och förbränning av SLF i syfte att lyfta återvinningen ett steg högre i avfallstrappan. Arbetet var inriktat mot att studera syntesgasens kvalitet från förgasning av SLF för att därigenom utvärdera lämpliga användningsområden och slutanvändare av syngasen. Dioxinbildningen vid förbränning och förgasning jämfördes för att klargöra eventuella fördelar med förgasningsalternativet när det handlar om konvertering av klorinnehållande avfall.

Resultaten visade att mängden högklorerade dioxiner och furaner generellt var lägre vid förgasning jämfört med vid förbränning av SLF. En trolig orsak som nämns i litteraturen är bristen på fri O<sub>2</sub> i syngasen vid temperaturintervallet för dioxinbildning (250-650 °C). Syrefri gas förhindrar effektivt bildandet av Cl<sub>2</sub> via den metallkatalyserade Deaconreaktionen  $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , och reducerar därmed också chansen för dioxiner eftersom dessa främst bildas via reaktion med Cl<sub>2</sub>. Många andra oorganiska element inverkar också på dioxinbildningen. Projektresultaten indikerade alltså att det är möjligt att välja driftbetingelser och aksammansättning så att risken för dioxinbildning kan minimeras. På detta område återstår dock mycket forskning för att skapa en bättre förståelse.

## Summary

High-temperature gasification has the potential to enable chemical recycling of complex chlorine-containing waste into new products. The results from this project showed that the produced synthesis gas from gasification of SLF (Shredder Light Fraction, i.e. the light fraction from car fragmentation) was of high quality. This means that the gas consisted mainly of CO and H<sub>2</sub>, with only small amounts of tar and methane (CH<sub>4</sub>). This makes the gas suitable for further synthesis of new products such as Fischer-Tropsch hydrocarbons, methanol or ammonia. For example it would be possible to produce up to 230 kg of ammonia or 260 kg of petroleum products (via Fischer-Tropsch) per ton of SLF.

The overall objective of the project was to reduce our negative impact on the climate by developing improved recycling processes for the disposal of complex waste such as SLF. It is the waste hierarchy that largely forms the target in the recycling industry. If the economic and technological conditions exist, you want to reach as high as possible in the waste hierarchy. Recycling of SLF is complicated by chlorine (Cl), which may contribute to the formation of highly toxic dioxins upon combustion. Copper (Cu) and other metals, which are found to a large extent in SLF, are known to have a catalytic effect on dioxin formation. In some studies gasification has been identified as a suitable technology for recycling because dioxin formation appears to be minimized compared with combustion. This collaborative project between the partners RISE ETC, Umeå University, Stena and Borealis, has studied oxygen-blown high temperature gasification and combustion of SLF with a view to improve recycling and bring SLF one step higher in the waste hierarchy. The work focused on studying the synthesis gas quality from gasification of SLF, and thereby evaluating appropriate uses and end users of the syngas. The dioxin formation in combustion and gasification was compared to clarify possible benefits of the gasification option when it comes to conversion of chlorine-containing wastes.

The results showed that the amount of highly chlorinated dioxins and furans in general was lower in gasification compared with the combustion of SLF. A probable cause mentioned in the literature is the lack of free O<sub>2</sub> in the syngas at the temperature range for dioxin formation (250-650 °C). Oxygen-free gas effectively prevents the formation of Cl<sub>2</sub> via the metal catalyzed Deacon reaction  $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , thereby reducing the chance of dioxins as these are predominantly formed by reaction with Cl<sub>2</sub>. Many other inorganic elements also affect dioxin formation. The project results thus indicated that it is possible to choose operating conditions and ash composition so that the risk of dioxin formation can be minimized. In this area, however, much research remains to create a better understanding.

## Inledning och bakgrund

Det är avfallstrappan som i mångt och mycket ligger till grund för målbilden inom återvinningsindustrin. Om de ekonomiska och tekniska förutsättningarna finns vill man nå så högt som möjligt i avfallstrappan. Det kan även vara lagar som av miljöskäl omöjliggör vissa steg i avfallstrappan. Ett av de avfall som har haft svårt att ta sig upp i avfallstrappan och kanske även hitta sin plats i avfallstrappan är Shredder Light Fraction (SLF). Denna fraktion brukar internationellt kallas Automotive Shredder Residues (ASR) eller ”car fluff” om råvaran är från ELVs (End-of-life vehicles). I princip består denna fraktion av allt lätt material som finns i metallskrot och det som kan separeras med en s.k. vindsikt. När man pratar om SLF så kan råvaran bestå av både komplext metallavfall samt även ELVs. SLF brukar bestå av en väldigt komplex blandning av organiskt avfall som plast, gummi, textilier och trä, och oorganiskt material som metaller, glas och sten. Fraktionen har fått sitt populära namn ”fluff” på grund av mängden bitar av polyuretanbaserad (PUR) skum från stoppningen i bilsäten. SLF karaktiseras av ett relativt högt värdevärde 15-20 MJ/kg på grund av plasten men också en hög askhalt (40%) på grund av mängden oorganiskt. Historiskt sett har en stor del av all SLF lagts på deponi, även i Sverige. Ett problem är att det finns begränsningar i hur mycket avfallsförbränningsanläggningar kan ta emot eftersom värmevärdet är väsentligt högre än hushållsavfall och SLF har en högre klor-halt. Innehållet av klor består till stor del av PVC-plast, som kan komma från rör, kablar eller den mjukgjorda PVC-film som sitter på instrumentpaneler i många bilar. Klor utgör i många fall problem i förbränningsanläggningar eftersom förbränning av klorinnehållande avfall är förenat med både högtemperaturkorrosion på pannrör och dioxinbildning.

I Sverige produceras ca 100 000 ton SLF per år, så det finns ett stort intresse att hitta alternativa återvinningsmetoder. Ett alternativ för SLF är att gå ett steg högre i avfallstrappan och genomgå kemisk återvinning. Genom att hetta upp materialet i en syrefattig atmosfär bryts plasternas polymerkedjor sönder och sedan kan de kolvätebaserade byggstenarna återanvändas. Detta brukar kallas för pyrolys eller förgasning. En aspekt som har drivit på denna utveckling är möjligheten att återvinna mer metaller. När plasterna förångas och den fasta återstoden förkolnar så förbättras möjligheten till att mekaniskt återvinna mer metaller. Det stora värdet ligger i koppar (2-3%) men även järn och aluminium har visst ekonomiskt intresse. Kopparinnehållet kommer från de koppartrådar och kablar som fastnar i det lätta materialet i vindsikten. Även innehållet av koppar har varit ett problem i avfallsförbränningsanläggningar eftersom man vet att dioxinbildningen katalyseras av koppar.

Under de senaste åren har det skett väldigt mycket utveckling kring just SLF. På Stena Recyclings anläggning i Halmstad (Stena Nordic Recycling Center) har man istället byggt en rent mekanisk bearbetningsanläggning av SLF. Syftet med den är att plocka ut ännu mera metaller från SLF samt att producera ett högkvalitativt bränsle för industriella ändamål (se Figur 1). I det initiala skedet har man valt att rikta sig mot cement industrin och för att förenkla hantering av bränslet så har man pelleterat bränslet. Då Stena Metall koncernen har tillgång till många olika typer av organiska

avfallsfraktioner finns det möjlighet att blanda dessa för att uppnå specifika egenskaper.



**Figur 1. Pelleterat avfallsbaserat bränsle med dimension 12mm.**  
(<http://www.stenarecycling.se/nyheter/stena-innovation-gor-komplext-avfall-till-en-resurs/>)

Det finns en viss del i denna fraktion som troligt i framtiden skulle kunna materialåtervinnas, i form av termoplaster (PE, PP, ABS, PS). Men den största delen av det organiska avfallet i avfallsbränslet är material som inte är realistiskt att materialåtervinna inom den närmaste framtiden (e.g. gummi, PUR-skum, textilier och andra hårdplaster). Även om denna fraktion idag allokeras till cementindustrin finns ambitioner att gå upp ett steg i avfallstrappan, till just kemisk återvinning.

Tack vare det höga värmevärdet skulle ett avfallsbaserat bränsle av denna typ göra sig bra som råvara i en förgasningsprocess där den producerade syntesgasen ( $H_2$  och  $CO$ ) skulle kunna utgöra byggstenar till produktion av nya plastpolymerer av jungfrulig kvalitet. Detta i motsats till materialåtervinning som alltid är associerad med någon form av "downcycling", dvs. kvalitén är något lägre än den jungfruliga råvaran. Men även i förgasningsfallet är produktion av dioxiner en återkommande frågeställning. Klorer från PVC och även brom från plaster med bromerade flamskyddsmedel skulle under specifika betingelser kunna utgöra en källa till dioxinbildning. Som tidigare nämnts så katalyseras dioxinbildningen av kopparinnehåll, men i och med att mycket koppar i SLF återvunnits på vägen till avfallsbaserade bränslepellets, så finns det en möjlighet att detta bidrag har minskat. Därför är det av intresse att undersöka dioxinbildningens inverkan på olika processparametrar, t.ex. vid varierande syretillskott mellan förgasning och förbränning.

## Projektets syfte och mål

Projektets övergripande syfte var att minska vår negativa klimatpåverkan genom förbättrade återvinningsprocesser för omhändertagandet av komplicerade avfall så som SLF. Arbetet var därmed inriktat mot att studera syntesgasens kvalitet från förgasning av SLF för att därigenom utvärdera lämpliga användningsområden och slutanvändare av syngas. Dioxinbildningen vid förbränning och förgasning jämfördes för att klargöra eventuella fördelar med förgasningsalternativet när det handlar om konvertering av klorinnehållande avfall.

Projektet hade därför följande specifika målsättningar:

1. Genom experiment i pilotskala identifiera optimala driftbetingelser vid förgasning av SLF som resulterar i minimal produktion av dioxiner. Målsättningen var att utbytet av dioxiner vid förgasning skulle vara  $< 10\%$  av mängden från förbränning av motsvarande bränsle.
2. Bygga upp kunskap kring dioxinbildning vid förgasningsprocesser, både genom våra egna experimentella tester och genom en grundlig genomgång av befintlig litteratur på området.
3. Identifiera lämpliga användningsområden och slutkonsumenter av syntesgas från SLF-förgasning genom experimentell karakterisering av producerad gas från pilotskaleförsök.
4. Jämföra tekniska förutsättningar för syntesgasanvändning i två olika scenarier; 1) till produktion av kolväten som ny plastråvara, samt 2) för elproduktion genom förbränning av produktgasen i gasturbin/gasmotor.

## Genomförande

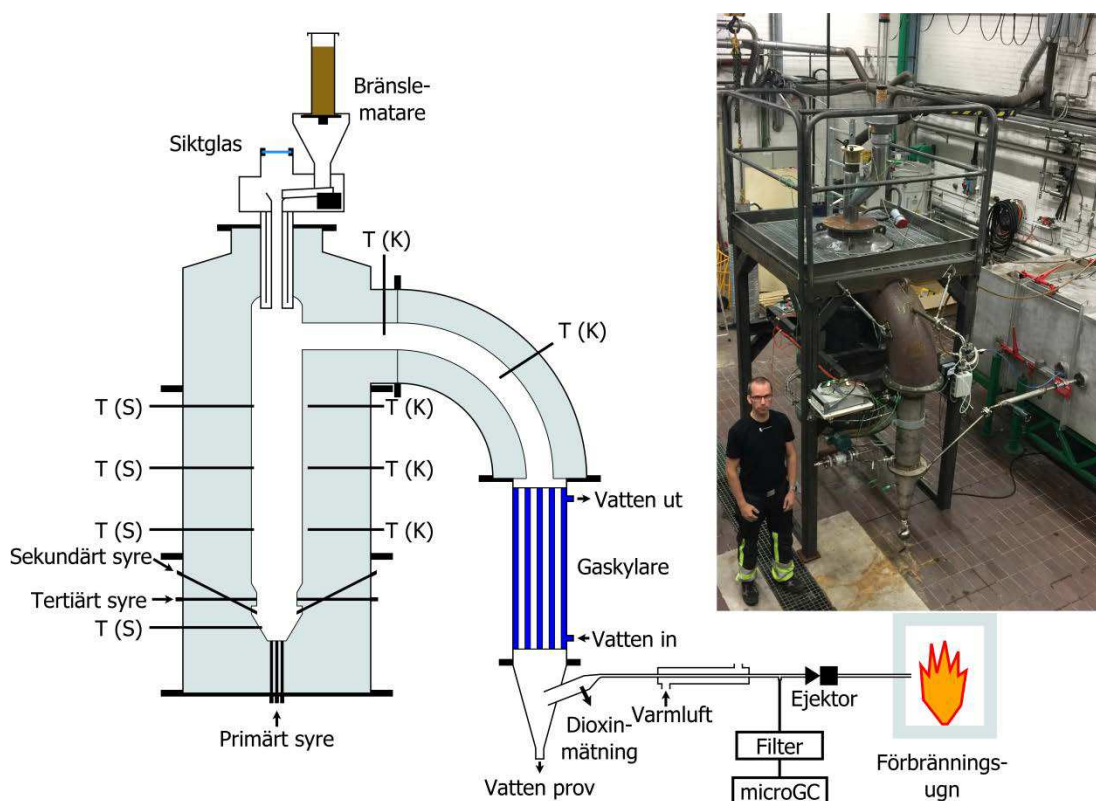
Detta projekt är ett samarbetsprojekt mellan parterna RISE ETC, Umeå Universitet, Stena och Borealis som syftar till att studera kemisk återvinning av SLF via högtemperaturförgasning. Experimentella förbrännings- och förgasningstester har utförts vid RISE ETC med avfallsbaserat bränsle från Stena. Vid försöken har dioxinproduktionen mätts och analyserats av forskare vid Umeå Universitet (Kemiska Institutionen). Projektgruppen har därefter gemensamt utvärderat produktionen av syngas för att identifiera lämpliga användningsområden och slutanvändare av syngas från SLF-återvinning.

### Förgasaren

Fastbäddsförgasaren som är använd för försöken är i detalj beskriven i (Wiinikka, Wennebro, Gullberg, Pettersson, & Weiland, 2017) och beskrivs här i korthet. Förgasaren i sig innesluts i en metallcylinder med diametern 0,7 m och en höjd av 1,75 m, där större delen är 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 2. Syrgas tillförs i tre olika register via massflödeskontroller (Bronkhorst F201AV, en per register), ett genom botten under bädden, ett snett ner mot bädden och ett i övergången till friströmningsdelen. Lokalt i bottenlagret på bädden sker förbränning av koks (det fasta kolet) varvid  $\text{CO}_2$  bildas och värme avges. När detta varma gasflöde strömmar uppåt i bädden reagerar  $\text{CO}_2$  med ytterligare koks ( $\text{C}(\text{s})$ ) och bildar två molekyler  $\text{CO}$  varvid temperaturen sjunker p.g.a. den endoterma reaktionen. Flödet av syrgas är så stort att allt fast kol kan konverteras till  $\text{CO}$ . I övre delen av bädden sker torkning och pyrolys av bränslet. Syret som tillförs ovanför bädden höjer temperaturen och underlättar på så sätt pyrolysen samt bidrar till krackning av pyrolysgaserna. I det sista steget tillförs syre för att ytterligare höja temperaturen i friströmningsdelen. Detta steg är viktigt för att nå en hög kvalitet på gasen d.v.s. hög andel av  $\text{CO}$  och  $\text{H}_2$  och så låga nivåer av kolväten och sot som möjligt. Generellt kan man säga att totala mängden tillfört syre styr temperaturen. Förgasning vid låg temperatur, d v s otillräcklig syrgasmängd, resulterar i ofullständig förgasning och bildandet av tjäror. Vid ett mittenläge i temperaturspannet genereras mycket sot och vid ytterligare höjd temperatur minskar även sot och metan, varvid sammansättningen på den relativt rena gasen i stort sett kontrolleras av vatten-gas-jämvikten ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ). Ytterligare tillförsel av syrgas sker på bekostnad av minskat energiinnehåll i gasen, dvs. förbränning av de energirika gaserna (t ex  $\text{CO}$  och  $\text{H}_2$ ).



Figur 2. Den syrgasblåsta fastbäddsförgasaren hos RISE ETC.

Förgasaren var designad för träpellets och en effekt motsvarande 10-20 kW<sub>th</sub>. Bränslet matas från toppen och faller genom reaktorn ner till bädden. Producerad gas lämnar reaktorn i övre delen och leds via en infodrad kanal till en vattenkyld gaskylare där temperaturen sänks och vatten kondenserar ut. Innan gasen går vidare för gasanalys värms den åter upp något för att undvika kondensation av vatten i mätutrustningen. Trycket i förgasaren kontrolleras med en luftdriven ejektor på gasledningen innan gasen skickas till en förbränningsugn för slutförbränning. Gastemperaturen i reaktorn mäts med termoelement typ S i keramiska skyddsrör och temperaturen i infodringen och i gasen efter reaktordelen mäts med termoelement typ K. Temperaturer, kylvattenflöde och undertryck loggas med en Agilent 3497A datalogger.

### Bränsle

Bränslet som användes levererades av Stena och var en SLF-fraktion med inblandning av WEEE plast (Waste Electric and Electronic Equipment) som pelleterats till 12 mm pellets. Pelletsen var relativt löst packad och var därför ganska kort, ca 15 mm, samt innehöll även en del lösa mindre partiklar, se Figur 3. Två olika prov av bränslet analyserades på externa labb (ALS och Belab), se Tabell 1. Prov 1 togs från den övre delen av den levererade batchen bränsle, medan prov 2 togs av Stena allteftersom pelletsen tillverkades och kunde på så sätt anses som ett representativt prov för *hela* batchen. Spridningen mellan proven var relativt liten, vilket indikerar små variationer i batchen. Analysresultaten från prov 1 användes vid teoretiska beräkningar eftersom det ansågs mest representativt för det bränsle som faktiskt användes vid experimenten.



Figur 3. Det pelleterade bränslet som användes i försöken.

Tabell 1. Bränsleanalys.

	Prov 1	Prov 2
<b><u>Bränsleegenskaper (vikt-% leverans)</u></b>		
Fukthalt, 105 °C	4,2	3,8
Flykthalt	62,1	60,7
Fast Kol	3,8	3,6
Askhalt, 550 °C	29,8	31,9
<b><u>Elementäranalys (vikt% torrt)</u></b>		
Kol	47,8	45,7
Väte	5,4	5,4
Syre	12,8	12,4
Kväve	1,47	1,87
Klor	1,12	1,33
Svavel	0,187	0,195
<b><u>Kalorimetrisk analys (MJ/kg torrt)</u></b>		
Effektivt värmevärde (LHV)	20,683	19,712
<b><u>Askämnesanalys (mg/kg TS)</u></b>		
Si	37200	45800
Al	13600	17000
Ca	22000	22200
Fe	50700	60900
K	2290	3080
Mg	3670	4330
Mn	660	793
Na	4140	5310
P	1440	1080
Ti	3440	3520
As	11,7	11,8
Ba	2090	2180
Be	0,227	0,208
Cd	13,6	27,9
Co	19,3	23,4
Cr	396	359
Cu	11800	10800
Hg	0,737	0,971
Mo	8,15	9,18
Nb	6,82	8,08
Ni	152	199
Pb	630	620
Sc	1,01	1,35
Sr	161	172
V	17,2	22,4
W	46,1	<20
Y	4,74	5,25
Zn	8830	12300
Zr	92,8	108
Br	5300	3160

## Försöken

Innan varje försök värmdes reaktorn med ett eldrivet värmelement (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 försökets gång kontrollerades detta genom att väga tillförd mängd bränsle och notera tidsintervallen mellan fyllningarna av bränslefickan (ca 10-15 min). Förgasaren kördes vid ett litet övertryck (~2mbar) för att minimera risken med luftläckage in till reaktorn. Ett mindre flöde kvävgas (~10 l/min) tillsattes i bränslemataren av säkerhetsmässiga skäl. Helium (1,00 l/min) tillfördes som referensflöde genom ett av syreinloppen, vilket möjliggjorde en noggrannare bestämning av utgående gasflöde. Vattnet som kondenserade i gaskylaren tömdes med jämna mellanrum under försökets gång. För varje försök sparades åtminstone ett vattenprov för vägning (vattenutbyte) och analys. Vid avslutat försök stoppades bränsleinmatningen medan syrgasflödet lämnades på för att bränna ur kvarvarande mängd koks ur bädden. För att mildra temperaturökningen kan istället luft användas vid urbränningen. Eftersom förgasaren inte hade någon askutmatning ackumulerades aska i bäddelen under försökets gång vilket medförde en begränsning i drifttid, speciellt för ett askrikt bränsle som SLF. Försöken planerades därför till max 2 timmar per driftfall, vartefter anläggningen fick kallna så att aska/slagg kunde avlägsnas manuellt. Gasens sammansättning loggades kontinuerligt var 3:e minut med en microGC (490  $\mu$ GC, Varian). Provtagningen av dioxin påbörjades ca 10-15 minuter efter att stabil drift uppnåtts. Under försökets gång togs också prover med gaspåsar för analys av tyngre kolväten (t ex bensen) med vanlig GC (Varian, CP 3800, utrustad med Flame Ionization Detector, FID).

I detta projekt har både förbränning och förgasning av SLF studerats. Bränslematningens riktvärde hölls då konstant vid 3,5 kg/h vilket motsvarade en effekt på ca 18 kW<sub>th</sub>, medan syretillförseln varierades enligt Tabell 2, där  $\lambda$  definierades som kvoten mellan tillförd mängd syre och den stökiometriska mängden syre som krävs för fullständig förbränning. Två förbrännings- och två förgasningsexperiment utfördes, d v s totalt fyra olika försök.

**Tabell 2. Driftbetingelser för SLF försöken i fastbäddsförgasaren.**

Parameter	Förbränning (~5 % syreöverskott)	Förgasning, $\lambda \sim 0,40$
Bränslematning (kg/h)	3,5	3,5
Primärt O <sub>2</sub> flöde (nl/min) <sup>1</sup>	18,35	8,62
Sekundärt O <sub>2</sub> flöde (nl/min)	20,96	9,85
Tertiärt O <sub>2</sub> flöde (nl/min)	29,00	6,16

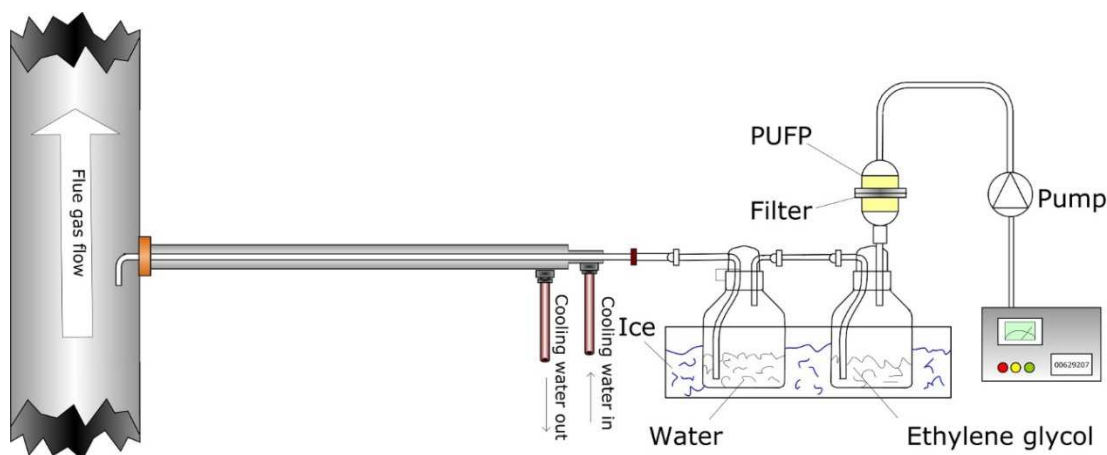
<sup>1</sup>Normal liter per minut (nl/min), dvs. gasflöde vid 1 atm tryck och 0 °C.

Mekanisk matning av pelletsbränsle innebär alltid en viss variation av bränsleflöde, i synnerhet för stora pellets och relativt små flöden som det handlade om i detta projekt. Ojämnheten i bränslematningen har uppskattats i form av en standardavvikelse genom att titta på skillnaden mellan enskilda fyllningar av bränslefickan. Dock är en enskild mätning med denna metod relativt osäker. Ett medelvärde från alla fyllningar under ett försök använts vid beräkningar och utvärderingar. Det får till följd att t.ex. beräkningen av stökiometrisk syrgaskvot ( $\lambda$ ) blir konstant så länge det totala syrgasflödet hölls konstant.  $\lambda$  har ett linjärt beroende av bränslematningen och man kan med andra ord säga att spridningen i bränslematning är direkt överförbar på  $\lambda$ . Ett liknande resonemang går även att föra på övriga parametrar, där t.ex. variationerna i gasproduktion är ett mått på variationerna i bränslematningen.

## Dioxinmätning

### Provtagning

Provtagning av dioxiner (PCDD/F, polyklorerade dibenso-p-dioxiner och polyklorerade dibensofuraner) gjordes enligt "cooled probe"-metoden (standard EN 1948:1). Det innebär att rökgaserna från förgasningen sugas ut med hjälp av en pump genom en vattenkyld glassond för att snabbt kyla ner rökgaserna till en temperatur av 20 °C. Rökgaserna passerar sedan två impingerflaskor, den första innehåller vatten och den andra glykol för att fånga upp partiklar. Efter det passerar rökgaserna genom två PUF-pluggar (polyuretanan foam) och ett aerosolfilter som fångar dioxiner i gasfas. I de här försöken användes inte aerosolfiltret för det satte igen så fort. Istället sattes en plugg med glasull före den första PUF-pluggen. Total provtagen gasvolym mäts med ett gasur.



**Figur 4. Schematisk bild av provtagningsutrustningen för dioxinprovtagning.**

Provtagningen var inte optimal på grund av hög andel partiklar i rökgasen och kan med största sannolikhet förbättras och förfinas utefter förutsättningarna i anläggningen. Mängden partiklar orsakade ökat motstånd i provtagningen, vilket fick kompenseras för att hålla ett konstant flöde. Slutligen försvårades även

upparbetningen av proverna av den stora mängden partiklar, så även här behövs metodutveckling/förändringar för att få mer pålitliga resultat i framtida mätningar.

#### *Extraktion av prover*

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.

#### *Upprening av prover*

Reningen av proverna för PCDD/F utfördes med tre vätskekromatografikolonner, en flerskikts-kolonn bestående av kiselgel, svavelsyra- och kaliumhydroxidimpregnerad kiselgel, en aluminium-oxid kolonn samt en aktivt kol-kolonn. På den sistnämnda separeras PCDD/F från PCB. Innan den slutliga analysen tillsattes ytterligare <sup>13</sup>C-kongener, s.k. återfinningsstandarder.

#### *Analys och kvantifiering*

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 dioxin, 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.

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 <sup>13</sup>C-isotopanrikade ämnen (<sup>13</sup>C-kongener) vilka användes som interna standarder med så kallad isotoputspädningsmetodik. Härvidlag jämfördes responskvoten mellan naturliga kongener och <sup>13</sup>C-kongener i provet med motsvarande kvot i en kvantifieringsstandard innehållande kända mängder av naturliga och tillsatta <sup>13</sup>C-kongener. Detta förfarande medförde att resultaten automatiskt blev kompenserade för upparbetningsförluster. En MS (VG Autospec/Waters Autospec Ultima) med hög massupplösning (~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.

## Jämviktsberäkningar

Jämviktsberäkningar kan vara ett värdefullt verktyg för förståelsen av förgasningsprocessen och även för att hitta teoretiska optimala driftbetingelser för att maximera utbytet. Inför de experimentella försöken genomfördes jämviktsberäkningar med hjälp av programvara som minimerar Gibbs fria energi för den sammansättning element/föreningar som existerar vid olika syretillförsel ( $\lambda$ ). Beräkningarna tog hänsyn till det tillförda värmevärdet och genererade utöver komponenterna även en teoretisk resulterande förgasningstemperatur, vilket är viktigt eftersom temperaturen påverkar jämvikten. För att få ett representativt resultat var det också viktigt att beakta värmeförluster, i synnerhet eftersom förgasaren var liten. Vid beräkningarna antogs en värmeförlust på 15 % med avseende på ingående bränslets värmevärde. Detta antagande baserades på tidigare erfarenheter från pilotförgasning av biomassa (Weiland, et al., 2015) och uppskattningar utifrån fastbäddsförgasarens utformning och manteltemperatur. Vid de höga processtemperaturer, som blir resultatet av syrgasblåst förgasning, har det visats att termodynamiska jämviktsberäkningar ger tillförlitliga resultat med rimlig noggrannhet (Wiinikka, Johansson, Wennebro, Carlsson, & Öhrman, 2015).

## Resultat och diskussion

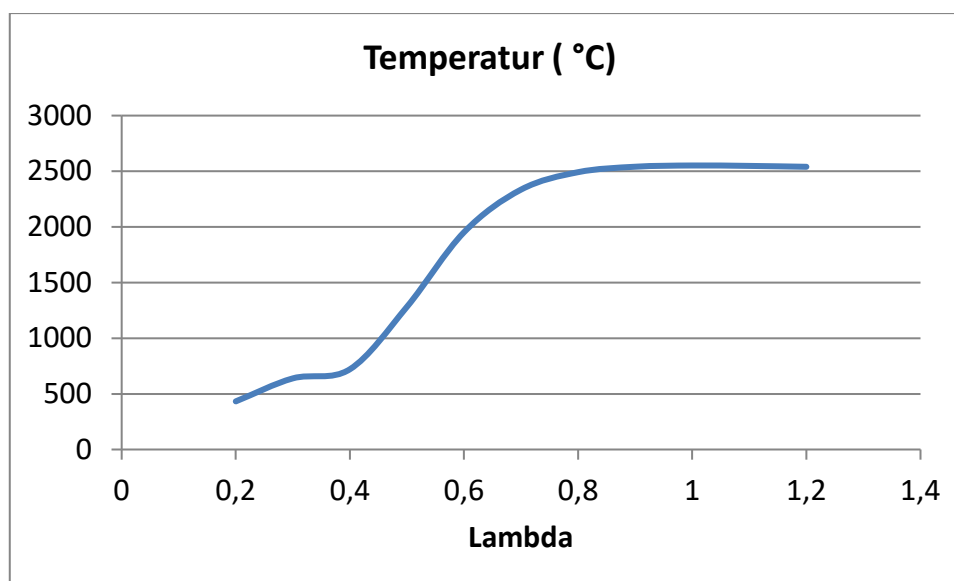
Ur ett bränslematningsperspektiv, för denna specifika pilotförgasare, var korta pelletsar positivt då de minimerade risken med stockning i matningen. Andelen finfraktion var däremot negativt ur förgasningssynpunkt då bränslet på sin väg till bädden föll genom det varma gasflödet i reaktorn och därmed riskerade att hinna avge pyrolysisprodukter som lämnade förgasaren innan de hunnit konverteras fullständigt. Pelletsstorlek och andelen finfraktion är dock någonting att ta i beaktande vid designen av bränslematningen till en fullstor förgasningsanläggning av denna typ. Alternativt skulle någon form av bindemedel vid pelleteringen kunna bidra till minskad andel finfraktion.

## Temperaturer

I Tabell 3 presenteras medelvärden av uppmätta gastemperaturer tillsammans med en standardavvikelse. Tidsintervallet för medelvärderingen har bestämts utifrån tiderna för dioxinprovtagningarna. Temperaturerna från jämviktsberäkningarna som en funktion av  $\lambda$  presenteras i Figur 5. Vid jämförelser mellan experimentella och teoretiska värden är det viktigt att påpeka att gastemperaturer uppmätta med termoelement vid höga temperaturer ofta är missvisande. Strålningen från termoelementet till omgivande ytor gör att temperaturen på elementet blir lägre än i gasen. Det är också så att den beräknade temperaturen i jämvikten är en resulterande temperatur för hela flödet medan det i förgasaren kommer finnas lokala variationer, t.ex. nära syreinloppen kan temperaturen vara mycket högre.

Tabell 3. Uppmätta gastemperaturer i förgasaren och utloppsdel.

Position	Förbränning 1 medel ± st. avv. (°C)	Förbränning 2 medel ± st. avv. (°C)	Förgasning 1 medel ± st. avv. (°C)	Förgasning 2 medel ± st. avv. (°C)
Bädden	1505 ±20	1553 ±30	1058 ±16	1110 ±15
Botten	1349 ±14	1333 ±25	1134 ±5	1180 ±29
Mitten	1202 ±8	1210 ±11	1117 ±11	1099 ±15
Toppen	1114 ±4	1115 ±8	1053 ±12	1005 ±14
Ut ur reaktor	742 ±6	717 ±11	686 ±7	613 ±8
Böjen	461 ±13	398 ±9	325 ±7	300 ±7
Innan kylare	249 ±4	247 ±7	160 ±5	157 ±11
Efter kylare	53 ±4	24 ±3	29 ±3	18 ±2

Figur 5. Beräknad jämviktstemperatur som en funktion av  $\lambda$ , beräkningen är gjord med ett antagande att 15 % av det tillförda bränslets värmevärde försvinner som värmeförluster.

## Gasproduktion

Baserat på analyserade halter från microGC har producerade gasmängder per massa bränsle sammanställts i Tabell 4, där gasproduktionen redovisas som ett medelvärde och en standardavvikelse. Resultaten är medelvärderade under samma tidsperiod som dioxinmätningen gjordes. Vid förbränningsförsök 1 identifierades några kortare perioder med ofullständig förbränning, dvs. produktion av gaserna  $H_2$ ,  $CH_4$  och  $CO$  (se Tabell 4). Troligen orsakades detta av ojämnheter i bränslematningen. Mängden kväve ( $N_2$ ) härrör från det av säkerhetsskäl tillförda kvävet i



bränslemätningssystemet, vilket potentiellt sett kunnat vara lägre. Vattenhalten har redovisats som två fraktioner, en fraktion i vätskeform (l) som är mängden som kondenserat i kylaren (dvs. vattenproven) och en fraktion i gasform (g) som är en teoretisk mängd beräknad utifrån att gasen är mättad med vattenånga vid den uppmätta medeltemperaturen efter kylaren, se Tabell 3.

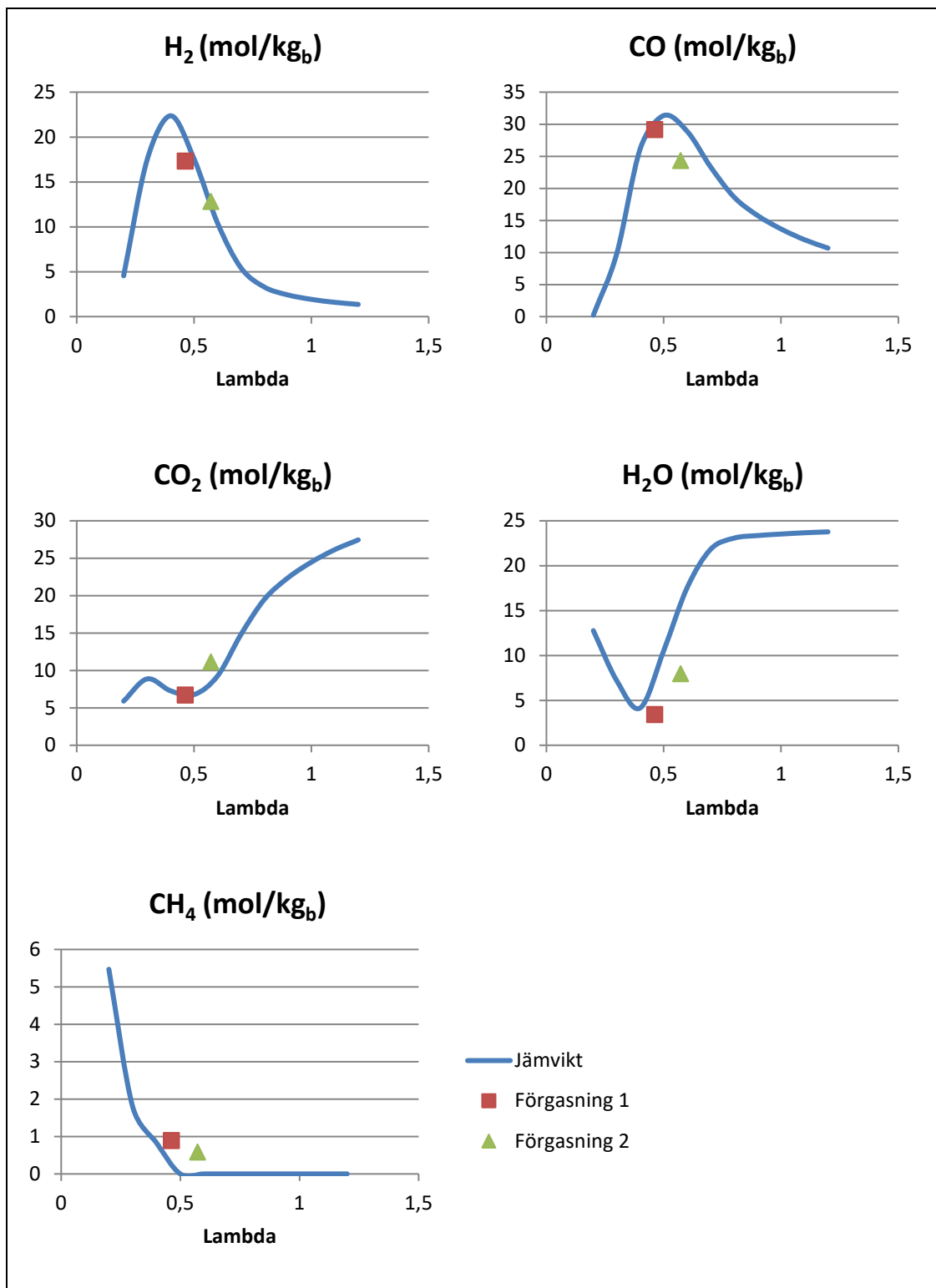
I Tabell 4 redovisas även andra parametrar som ett mått på kvaliteten på gasen och förgasningsprocessen. Stökiometrisk syrgaskvot ( $\lambda$ ) är det korrigerade värdet baserat på uppmätta bränsle och syrgasflöden. Kolbalansen är ett mått bränslets konverteringsgrad till gas, dvs. mängden kol som återfanns i gasen i förhållande till vad som tillfördes med bränslet. Ur tabellen går att utläsa att mellan 87-97 % av allt kol återfanns i gasen. Experimentella felkällor anses vara orsaken till det låga kolutbytet (87 %) från förbränningsförsök 1.

För förgasningsfallen har även värmevärdet på gasen beräknats samt en effektivitet benämnd CGE (cold gas efficiency), vilket beräknas som kemisk energi i den kylda syngasen i förhållande till energin i det tillförda bränslet (effektiva värmevärden). Vid de två förgasningsdriftbetingelserna återfanns 67 % ( $\lambda=0,46$ ) respektive 54 % ( $\lambda=0,57$ ) av bränslets energiinnehåll i syngasen. Det effektiva värmevärdet (LHV) är i tabellen presenterat för torr gas. Värmevärdet är en viktig parameter i de fall gasen är ämnad för kraft och värmeproduktion. Syngasens innehåll av högre kolväten var låg och dominerades helt och hållet av bensen. Bensenhalter på motsvarande ca 500 ppm ( $\lambda=0,46$ ) respektive ca 440 ppm ( $\lambda=0,57$ ) uppmättes vid förgasningsförsöken.

Gasproduktionen baserad på jämviktsberäkningarna är presenterad i Figur 6 tillsammans med de uppmätta värdena från förgasningsförsöken. Resultaten indikerar att enkla termodynamiska jämviktsberäkningar kan återspegla syngasproduktionen (huvudkomponenter) relativt väl för denna typ av högtemperaturprocess. Däremot går det inte att förutsäga produktionen av högre kolväten och/eller t.ex. dioxiner.

Tabell 4. Sammaställning över det experimentella utfallet med avseende på gasproduktion per kg bränsle (kg<sub>b</sub>).

	Förbränning 1	Förbränning 2	Förgasning 1	Förgasning 2
	Medelvärde ± st. avv.	Medelvärde ± st. avv.	Medelvärde ± st. avv.	Medelvärde ± st. avv.
<b>Bränsle (g/min)</b>	54 ±2,8	43 ±3,6	51 ±2,8	41 ±4,5
<b>λ</b>	1,2 ±0,03	1,4 ±-	0,46 ±-	0,57 ±-
<b><u>Gasproduktion</u></b>				
<b>H<sub>2</sub> (g/kg<sub>b</sub>)</b>	0,2 ±0,4	0,0 ±0,0	35 ±5,2	26 ±8,4
<b>O<sub>2</sub> (g/kg<sub>b</sub>)</b>	370 ±170	580 ±210	1,5 ±0,3	1,0 ±0,2
<b>N<sub>2</sub> (g/kg<sub>b</sub>)</b>	350 ±31	330 ±34	340 ±24	370 ±42
<b>CH<sub>4</sub> (g/kg<sub>b</sub>)</b>	0,1 ±0,1	0,0 ±0,0	14 ±4,3	9,4 ±6,1
<b>CO (g/kg<sub>b</sub>)</b>	26 ±32	8,7 ±13	820 ±73	680 ±140
<b>CO<sub>2</sub> (g/kg<sub>b</sub>)</b>	1420±150	1550 ±220	300 ±19	490 ±86
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (g/kg<sub>b</sub>)</b>	-	-	1,5 ±0,63	1,2 ±1,2
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (g/kg<sub>b</sub>)</b>	-	-	1,0 ±0,40	0,96 ±0,73
<b>H<sub>2</sub>O (l) (g/kg<sub>b</sub>)</b>	360 ±10	400 ±-	9,9 ±-	120 ±-
<b>H<sub>2</sub>O (g) (g/kg<sub>b</sub>)</b>	170 ±6	38 ±1,6	51 ±4,4	24 ±3,0
<b>Kolbalans (%)</b>	87 ±11	93 ±14	97 ±7,8	95 ±11
<b>LHV<sub>torr</sub> (MJ/Nm<sup>3</sup>)</b>	-	-	8,1 ±0,35	6,6 ±0,83
<b>CGE (%)</b>	-	-	67 ±8	54 ±14



Figur 6. Utbytet av de huvudsakliga gaskomponenterna (mol/kg bränsle) som en funktion av  $\lambda$ . Kurvorna representerar jämviktsberäkningar med 15 % värmeförluster i förhållande till värmevärdet i bränslet, medan punkterna representerar uppmätta värden från experimenten.

## Vattenkondensat

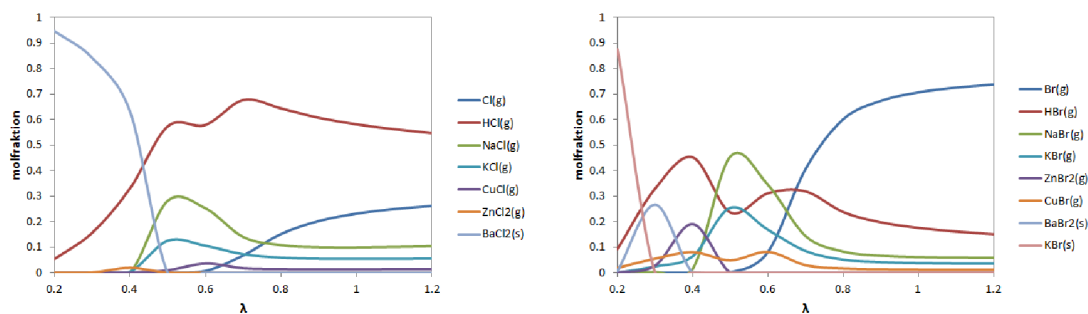
Analysresultaten på vattenkondensat från anläggningens gaskylare (se Figur 2) finns presenterade i Tabell 5.

**Tabell 5. Analyser av kondensat från gaskylare (dubbelprov från förbränningsförsök 1 presenterade som medelvärde  $\pm$  standardavvikelse).**

	Förbränning 1 ( $\lambda=1,2$ )	Förbränning 2 ( $\lambda=1,4$ )	Förgasning 1 ( $\lambda=0,46$ )	Förgasning 2 ( $\lambda=0,57$ )
pH	1,3 $\pm$ 0,3	0,7	3,4	2,5
Klor, Cl (mg/l)	9700 $\pm$ 2130	15300	5700	5280
Brom, Br (mg/l)	994 $\pm$ 66	1460	3030	8250
Totalkväve, N (mg/l)	95 $\pm$ 21	35	640	300
Svavel, S (mg/l)	440 $\pm$ 52	588	149	282

Kondensaten var kraftigt sura, framförallt från förbränningsförsöken (pH  $\sim$ 1). Orsaken var med största sannolikhet inlöst HCl i kondensvattnet. Förbränningsförsöken resulterade i Cl-koncentrationer i vattnen som var ungefär dubbelt så höga som från förgasningsexperimenten. En möjlig anledning skulle kunna vara att Cl istället bands upp i andra föreningar än HCl. Resultat från termodynamiska jämviktsberäkningar visade att Cl i högre utsträckning bands som metallsalter vid förgasning jämfört med vid förbränning. Figur 7 visar modellerade resultat över hur Cl från SLF-förgasning föreligger vid olika  $\lambda$  (dvs. vid olika processtemperaturer och syrgasstökiometri). Vid  $\lambda < 0,5$  ( $T < 1500$ ) bedöms en betydande del av Cl att föreligga som BaCl<sub>2</sub>(s), NaCl(g) och KCl(g). Om man antar att det fasta BaCl<sub>2</sub>(s)-saltet stannar i förgasaren och därmed inte når kondensvattnet skulle det kunna förklara de lägre Cl-koncentrationerna i förgasningsfallen. Detta är dock oklart utifrån resultaten i detta projekt och ytterligare forskning krävs för att helt förstå sambanden kring detta.

När det gäller Br resulterade förbränningsförsöken i lägre Br-koncentrationer i kondensvattnen jämfört med förgasningsexperimenten. Det är dessutom betydligt högre Br-koncentration i vattnet från förgasning 2 ( $\lambda=0,57$ ) jämfört med förgasning 1 ( $\lambda=0,46$ ). Vid termodynamiska jämviktsberäkningar över SLF-förgasning föreslås Br till stor del föreligga som fasta metallsalter (BaBr<sub>2</sub>(s) och KBr(s)) vid låga  $\lambda$  ( $< 0,4$ ). I intervallet mellan  $0,4 < \lambda < 0,8$  föreligger Br huvudsakligen i gasfas som HBr(g), NaBr(g) och KBr(g). Vid  $\lambda > 0,8$  genereras så hög processtemperatur att brom- och klorföreningarna helt dissocierar till atomärt Br(g) och Cl(g), vilket bedöms vara de huvudsakliga specierna när betingelserna närmar sig förbränning, se Figur 7. Den högsta Br-koncentrationen i kondensvatten (vid  $\lambda=0,57$ ) skulle kunna förklaras av det då produceras störst mängd vattenlösliga föreningar som HBr(g), NaBr(g) och KBr(g). Vid lägre  $\lambda$  bildas mer fasta metallsalter som inte lämnar förgasaren, medan det i förbränningsfallet bildas gasformigt brom med låg löslighet i vatten.

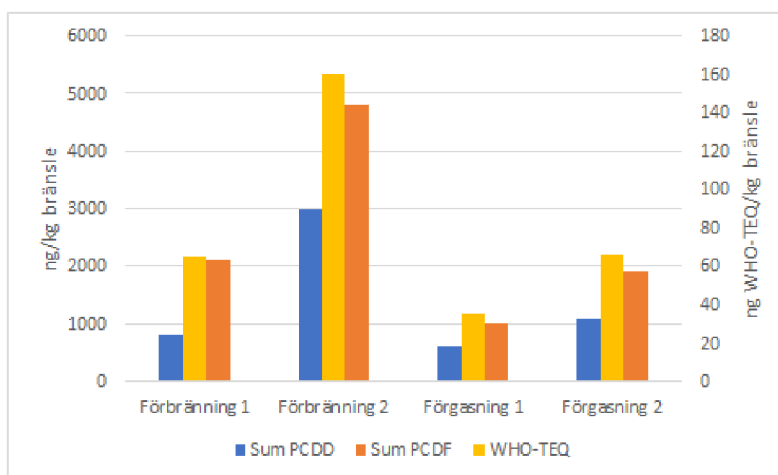


**Figur 7. Resultat från termodynamisk jämvikt över förekomsten av Cl (vänster) och Br (höger) vid olika  $\lambda$ .**

Liknande resonemang går att göra för S- och N-innehållet i vattenproverna. Vid förgasning föreligger S till stor del som fasta metallsalter av  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{s})$  och  $\text{ZnS}(\text{s})$ , samtidigt som det bildas en del  $\text{NH}_3(\text{g})$ .  $\text{NH}_3$  är vattenlöslig och kan neutralisera sura vattenlösningar. Detta skulle kunna vara en del i förklaringen till varför vattenproverna från förgasningsexperimenten uppvisade högre N-koncentration och ett högre pH jämfört med vattnen från förbränning. Vid förbränning av SLF oxideras S, för att huvudsakligen återfinnas som  $\text{SO}_2(\text{g})$ , medan bränslets N-innehåll föreligger som  $\text{N}_2(\text{g})$  och  $\text{NO}(\text{g})$ . Dvs. vid förbränning bildas ingen  $\text{NH}_3$  som kan neutralisera det sura kondensvattnet.

### Dioxinresultat

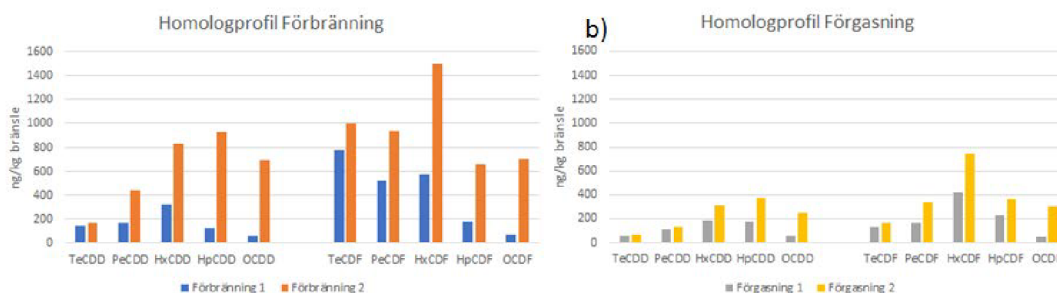
Förgasning har visat sig generera lägre emissioner av dioxiner jämfört med förbränning av hushållsavfall (Lopes, Okamura, & Yamamoto, 2015), men väldigt stora kunskapsluckor finns för SLF. I detta projekt visades att mängden bildat dioxin per kg SLF var lägre vid förgasning jämfört med förbränning (Figur 8). Den toxiska koncentrationen (WHO-TEQ) var också lägre vid förgasning jämfört med förbränning av bränslet (Figur 8). I båda fallen, förbränning och förgasning, så bildades mer furaner (polyklorerade dibensofuraner, PCDF) än dioxiner (polyklorerade dibenso-*p*-dioxin, PCDD) (Figur 8c) vilket överensstämmer med nyligen rapporterade observationer för förbränningsprocesser (e.g. (Zhao & Wang, 2018)). Det var större variation i mängden dioxin som bildades mellan de två förbränningsförsöken jämfört med de två förgasningsförsöken.



Figur 8. Totalmängd PCDD, PCDF och WHO-TEQ vid de olika experimenten.

Det som kan ha påverkat skillnaden i dioxinbildningen mellan förgasning och förbränning är främst syretillgången i förbränningsförsöken då den höga halten koppar (ca 11,000 mg/kg TS) i bränslet var den samma i alla försök. Temperaturen i bädden i reaktorn vid förbränningsförsöken var kring 1500 °C som sedan sjunker till ca 1100 °C vid toppen av reaktorn (Tabell 3) och med en uppehållstid för rökgaserna på ca 4 s innebär det att inga dioxiner alls borde bildas i reaktorn. Kravet på temperatur och uppehållstid i pannan är minst 850 °C och 2 s vid avfallsförbränning för att dioxiner ska förstöras vid förbränningen. Vid förgasningsförsöken var temperaturen lägre, i bädden upp till toppen av reaktorn ca 1100 °C (Tabell 3), men fortfarande är temperaturen tillräckligt hög för att kunna förstöra dioxiner i bränslet och att inga nya ska bildas. I förgasningsförsöken finns det dessutom ett underskott av syre som ytterligare försvårar för bildning av dioxiner, eftersom syre krävs för att dioxiner ska bildas (Addink & Olie, 1995).

Den något högre temperaturen innan kylaren i anläggningen vid förbränningsförsöken kan ha påverkat den högre bildningen av dioxiner jämfört med förgasningsförsöken. Temperaturen ut ur reaktorn är i stort sett den samma i både förbrännings och förgasningsförsöken (Tabell 3). Däremot så var temperaturen före kylaren runt 100 °C högre vid förbränningsförsöken (ca 250 °C mot 160 °C). Eftersom dioxinbildning huvudsakligen sker i temperaturintervallet 250 – 450 °C skulle det innebära att tiden för dioxinbildning är längre i förbränningsförsöken vilket skulle kunna vara en orsak till högre koncentrationer. Vilka prekursorer (byggstenar) som finns i rökgasen när den lämnar reaktorn vet vi inte och det försvårar tolkningen av resultaten. Den stora mängden partiklar som finns i rökgasen både i förbrännings och förgasningsförsöken skulle kunna gynna dioxinbildningen eftersom bildningen i temperaturintervallet 250 – 450 °C sker på partikelytor. Sammansättningen av dessa partiklar och vad som finns på ytorna har stor betydelse för i vilken utsträckning dioxiner bildas (Lundin & Marklund, 2005).



Figur 9. Homologprofil för förbränning (a) och förgasning (b).

Vi ser skillnader mellan förbränning och förgasning i fördelningen av homologgrupperna för furanerna, där andelen högklorerade furaner (med 6, 7 och 8 klor) utgör över 70 % av mängden furaner vid förgasningsförsöken och ca 50 % vid förbränningsförsöken (Figur 9). För dioxinerna är homologfördelningen väldigt lika, vilket också gäller för bidraget från den totala mängden dioxiner och furaner när vi jämför förbränning och förgasning.

Mängden giftiga dioxiner och furaner som bildats vid försöken är dubbelt så hög (110 ng WHO-TEQ/kg bränsle, medelvärde av de två försöken) vid förbränningsförsöken jämfört med förgasningsförsöken (50 ng WHO-TEQ/kg bränsle, medelvärde av de två försöken). Jämförande värden från existerande litteratur varierar stort från olika artiklar. Zhao och Wang rapporterade TEQ-värden från labbskaletester som motsvarande 3 090 ng/kg vid konventionell förbränning, medan motsvarande siffra för iG-CLC (in-situ gasification - chemical looping combustion, dvs. förgasning med hjälp av syrebärare (metalloxid), följt av återoxidation av den reducerade metalloxiden i luft) resulterade i 340 ng/kg (Zhao & Wang, 2018). Orsaken till dioxinreduktionen vid iG-CLC bedömdes vara resultatet av 1) brist på fri  $O_2$ , vilket effektivt förhindrar bildandet av  $Cl_2$  via den metallkatalyserade Deaconreaktionen  $4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2Cl_2 + 2H_2O$ , samt 2) kloradsorption (deklorering) med hjälp av  $CaO$  som tillsats till syrebäraren/metalloxiden.

Storskalig förbränning av MSW (municipal solid waste) i en fluidbäddpanna har bl.a. studerats av Zhan et al (Zhan, et al., 2016). De rapporterar totala utsläpp av TEQ via rökgaser och flygaska motsvarande 450-1080 ng/kg bränsle vid normal förbränning. Vid tillsats av dioxinundertryckande additiv, tiourea  $(NH_2)_2CS$ , blev motsvarande värden ca 80-140 ng/kg bränsle.

Mot dessa jämförelser var resultaten från detta projekt rätt lovande vad gäller dioxinproduktionen. Medelvärdet TEQ för förbränning låg alltså på nivåer som motsvarande försök med dioxinundertryckande additiv (Zhan, et al., 2016). Förgasningsförsöken låg ännu lägre. Provtagningen i detta projekt var dock inte optimal på grund av mycket partiklar i rökgasen. Detta kan med största sannolikhet förbättras och förfinas utefter förutsättningarna i anläggningen. Upparbetningen av proverna försvårades av den stora mängden partiklar, så även här behövs metodutveckling/förändringar för att få mer pålitliga resultat.

## Nyttjande av syntesgasen

### *Elproduktion i gasturbin*

Den producerade gasen skulle kunna användas i en gasturbin med efterföljande generator för elproduktion, där även en viss energimängd skulle kunna tas ut i form av värme. Verkningsgraden för en enkel gasturbincykel (Brayton) kan nå 43 % av LHV där mycket energi fortfarande finns kvar i gasen efter sista turbinsteget. Genom att addera en ångcykel efter turbinsteget kan verkningsgraden höjas till upp emot 60 % (Higman & Burgt, 2008). Baserat på experimentella data från förgasningsförsök 1 motsvarar detta ca 5.6 MJ<sub>el</sub>/kg(SLF) för en enkel cykel och ca 7.9 MJ<sub>el</sub>/kg(SLF) för en kombinerad cykel. Generellt gäller att en högre temperaturskillnad mellan högsta och lägsta temperaturen i cykeln ger högre verkningsgrad. Materialen i turbinen och övrig utrustning måste därför vara anpassade för höga temperaturer. Höga temperaturer kan dock medföra andra problem, så som NO<sub>x</sub> emissioner samt materialproblem, eftersom materialen som används vid höga temperaturer ofta är mer känsliga mot föroreningar (Igoe & Welch, 2014).

Generellt kräver förgasningsgas, innehållande H<sub>2</sub> och CO, ett visst extra betänkande eftersom höga flamhastigheter kan uppnås med risk för baktändning vid förblandning (förblandat bränsle med högt luftöverskott används ofta för att sänka NO<sub>x</sub> produktionen). Vatten skall i normalfallet inte tillåtas kondensera och bör överhettas 25-30 grader. Detsamma gäller större kolväten som, om de kondenseras ut, kan orsaka problem i bränslesystem eller ännu värre träffa förbränningsytor och orsaka sönderbränning (Igoe & Welch, 2014).

För normalfallet med naturgas eller motsvarande bör partikelhalter hållas under 30 ppm och storlekar <10 µm, vilka främst kan orsaka erosion och pluggning i gasinlopp. De metallspårämnen som främst är skadliga för gasturbiner är dels natrium (Na) och kalium (K) som totalt bör ligga under 0,024 ppm, vanadin (V) under 0,01 ppm och bly (Pb) under 0.02 ppm. Dessa ämnen kan både orsaka korrosion samt även beläggningar vilket även kalciumföreningar kan göra. Vid användandet av förgasningsgas är kraven oftast ännu tuffare eftersom att mer gas måste tillföras för att nå samma effekt (Foster, Doering, & Hilt, 1983). Svavelväten bildar vid förbränningen svaveloxid vilket i sin tur leder till försurning och svavelhalten behöver av utsläppsskäl ofta begränsas. Andra orsaker att begränsa svavelhalten är för att begränsa korrosion, i synnerhet svavel i kombination med alkalimetaller kan orsaka aggressiv korrosion på de nickellegeringar som används i moderna turbinblad (Igoe & Welch, 2014). Ett svavelreningssteg innan gasturbinen medför även en sänkning av övriga korrosions- eller belägningsrelaterade föroreningar till mycket låga nivåer (Foster, Doering, & Hilt, 1983).

### *Fischer-Tropsch syntes till kolväten*

GLT (Gas-to-liquid) är en industri som börjat växa fram under de senaste tiotals åren och används främst för att tillvarata avlägsna naturgasresurser för omvandling till högvärdiga, mer transportvänliga petroleumprodukter. För mellanskiktet av destillationsprodukter så som transportbränslen dominerar Fischer-Tropsch (F-T) teknologin. En komplett process innehåller tre processteg varav det först steget är



syngasproduktion ( $H_2$  och  $CO$ ). I fallet med naturgas består detta processteg av en ångreformering av metan ( $CH_4$ ) och/eller med en delvis oxidering beroende på råvara. För kemisk återvinning av SLF, motsvaras detta första processteg av högtemperaturförgasningsprocessen. Andra steget består av den katalytiska F-T syntesen som omvandlar  $H_2$  och  $CO$  till byggelementet  $-CH_2-$  och  $H_2O$  (kan också bildas  $CO_2$ ), som formas i raka molekyler till en sorts syntetisk råolja (upp till ca 100 kolatomer). I tredje steget upparbetas produkten genom krackning med konventionella raffinaderiprocesser för att anpassa utbytet till olika produktströmmar (t.ex. nafta, diesel och smörjolja) (Wood, Nwaoha, & Towler, 2012).

Olika F-T processer kräver olika  $H_2/CO$  kvoter (ARGE 1,7; Synthol 2,54), dessutom krävs ofta extra väte vid upparbetningen. För fallet med förgasning från solida bränsleströmmar kan det ofta vara nödvändigt med gasskift ( $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ ) för att producera rätt mängd  $H_2$ . Som jämförelse ligger motsvarande kvot från de experimentella SLF försöken på 0,59 för förgasningsförsök 1. Eftersom katalysatorer används krävs en svavelfri gas. En typisk kravspecifikation för syntesgasen för F-T ges i Tabell 6. Därför installeras lämpligen ett svavelreningssteg innan syntesreaktorn, Detta medför också att produkten alltid är fri från svavel (Higman & Burgt, 2008).

Tabell 6. Specifikation på syntesgas för Fischer-Tropsch syntes (Higman & Burgt, 2008).

Komponenter	Max tillåtna koncentration
$H_2S + COS + CS_2$	<1 ppmv
$NH_3 + HCN$	<1 ppmv
$HCl + HBr + HF$	<10 ppbv
Alkalimetaller	<10 ppbv
Fasta partiklar (sot, damm, aska)	I stort sett inga
Tjäror inkluderat BTX	Under daggpunkt
Fenoler och liknande	<1 ppmv

Genom att variera processbetingelser kan utbyte och produktströmmar variera och inriktas ofta mot drivmedelsströmmar. För vissa processer kan utbytet vara så högt som 85 %, men då är ofta inte alla produktströmmar direkt användbara. Andra processer har utbyten på ca 60 % men har då andra fördelar som en dieselfraktion med mycket låga halter av aromater. F-T drivmedel har ofta hög kvalitet, ger låga utsläpp och används ofta för inblandning. Fraktionen diesel är ofta hög jämfört med fraktionen från ett normalt oljeraffinaderi, ca 70% (Wood, Nwaoha, & Towler, 2012).

Med ett antagande att  $H_2$  och  $CO$  halterna från förgasningsförsök 1 förlustfritt kan renas och skiftas till kvoten 2,54 genererar en syntesgas för F-T på 0,43 kg/kg(SLF), vilket med ett utbyte på 60 % ger 0,26 kg petroleumprodukter/kg(SLF) varav 0,18 kg FT-diesel/kg(SLF).

### Ammoniaksyntes

Framställningen av ammoniak,  $\text{NH}_3$ , kan anses som den största av alla bulkkemikalier och har sin användning som gödningsmedel inom jordbruket. Till största del framställs denna från ångreformering av naturgas men kan även framställas via förgasning. En typisk fabrik är i storleksordningen 1 500 - 2 000 t/d (Higman & Burgt, 2008). Själva syntesreaktionen ( $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$  -92 MJ/kmol  $\text{N}_2$ ) sker normalt över en järnkatalysator och kräver en syntesgas fri från syrenehållande ämnen så som CO och  $\text{CO}_2$  (<30ppm, även  $\text{H}_2\text{O}$  men det är ett mindre problem). Svavel behöver hållas under 1 ppm liksom andra förgiftande föroreningar (P, As, Cl <0,1 ppm). Att nå denna rena syntesgas från förgasningsgas är normalt sett inga problem men förutsätter en behandling i ett antal steg, vilka kan se ut

- Borttagning av tjäror och andra volatila ämnen (om det finns)
- Svaveltvätt (möjligt att tillvarata svavel)
- Vatten-gas-skift ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ )
- $\text{CO}_2$  borttagning ( $\text{CO}_2$  kan ev. återanvändas t.ex. för urea-framställning från ammoniak)
- Sluttvätt av koloxider och vatten (kan göras med flytande kväve)
- Justering av kvoten mellan kväve och väte

I (Higman & Burgt, 2008) presenteras ett exempel på utbyten till syngas för ammoniaksyntes från syngas. Vid ett antagande om liknande utbyten för de olika delstegen och ett utbyte av 98 % för själva syntesen nås ett utbyte på 0,23 kg( $\text{NH}_3$ )/kg(SLF) baserat på den experimentella förgasningsgasen från försök 1.

Energiförbrukningen vid ammoniakframställning består till mer än hälften av råmaterialet, t.ex. är processen ofta självförsörjande på ånga och en elförbrukning kan ligga på ca 0,5 GJ/t( $\text{NH}_3$ ) (Rafiqul, Weber, Lehmann, & Voss, 2005).

### Hållbarhetsanalys

En enkel hållbarhetsanalys har utförts i projektet, där de två olika termokemiska omvandlingsprocesserna förgasning och förbränning har jämförts utifrån signifikanta hållbarhetsaspekter specificerade i det verktyg för hållbarhetsanalys som tillhandahållits av RE:Source (version mars 2017). Eftersom innovationen i detta projekt är en återvinningsprocess för SLF (till skillnad från en tillverkad produkt), så har vi valt att förenkla hållbarhetsanalysen genom att endast jämföra själva omvandlingsprocesserna (förgasning och förbränning). Ingående råmaterial, dvs. avfallsbaserat bränslepellets från SLF, är detsamma oavsett vilken av omvandlingsprocesserna som används. Slutprodukterna är energi i form av värme från förbränning samt en syntesgas från förgasning som t ex kan användas för tillverkning av diverse syntetiska kemikalier, drivmedel eller elproduktion. Detaljerad hållbarhetsanalysen återfinns i Tabell 7.

Tabell 7. Hållbarhetsanalys utifrån signifikanta hållbarhetsaspekter vid jämförelse mellan förgasning och förbränning av SLF.

Hållbarhetsaspekt		Jämförelse förgasning och förbränning
<b>Utsläpp av klimatgaser till luft</b>	av	Vid förbränning frigörs generellt sett <u>allt</u> organiskt kol i SLF till koldioxid (CO <sub>2</sub> ). Det resulterar i CO <sub>2</sub> -utsläpp motsvarande ca 1,7 kg CO <sub>2</sub> /kg SLF. Vid förgasning följt av slutförbränning i gasturbin för elproduktion blir utsläppen av CO <sub>2</sub> detsamma. Så även i fallet för ammoniaksyntes, eftersom all bildad CO från förgasningen skiftas, via reaktionen $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ , för att maximera produktionen av H <sub>2</sub> . Vid tillverkning av Fischer-Tropsch-kolväten reduceras däremot processens utsläpp av CO <sub>2</sub> , eftersom en delmängd av kolet binds i produkten. Utsläppen av CO <sub>2</sub> vid förgasning av SLF följt av Fischer-Tropsch-syntes uppskattas till ca 1,0 kg CO <sub>2</sub> /kg SLF.
<b>Utsläpp av skadliga ämnen</b>		Detta projekt har indikerat positiva aspekter med förgasningsalternativet när det gäller bildandet av toxiska dioxiner (PCDD) och furaner (PCDF) jämfört med förbränning av SLF.
<b>Uppkomst av farligt avfall</b>	av	SLF innehåller en mängd olika element, däribland en del metaller som anses giftiga för miljön. Oavsett omvandlingsteknik (förbränning eller högtemperaturförgasning) hamnar dessa metaller i olika askfraktioner som behöver tas om hand.
<b>Energianvändning</b>		Högtemperaturförgasning som studerats i detta projekt använder ren syrgas (O <sub>2</sub> ) i processen. Detta är förenat med en viss extra energianvändning (elektricitet) i samband med syrgastillverkningen i en s.k. ASU (air separation unit). Hur stor denna extra energiförbrukning är har inte utretts i detta projekt. Vid förbränning används huvudsakligen luftfläktar.
<b>Vattenanvändning</b>		Detta förstudieprojekt har endast fokuserat på högtemperaturförgasning av SLF till syntesgas och därmed inte simulerat hela tillverkningskedjan till färdig produkt. Det kan eventuellt behövas någon form av vattentvätt/skrubbning av syntesgasen i något reningssteg, men det bör kunna lösas med cirkulerande vattenflöden. Signifikant ökad vattenförbrukning är därför osannorligt.
<b>Kemiska hälsorisker</b>		Vid förgasning produceras en syntesgas innehållande bl.a. kolmonoxid (CO) som är giftig vid inandning. Det är därför extremt viktigt att förgasare och nerströmsutrustning är tät, så att läckage och exponering av personal förhindras.

## Slutsatser, nyttiggörande och nästa steg

Projektet har visat att högtemperaturförgasning av komplicerade avfall som SLF är möjligt. Resultatet syngas var av hög kvalitet, dvs. låg halt av tjäror och metan, vilket gör den lämplig för vidare syntes till nya produkter som t ex F-T kolväten, metanol eller ammoniak. Utbytena av produktgaser (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> och CO<sub>2</sub> (mol/kg bränsle)) var jämförbara med utbytena från förgasning av biomassa under liknande driftbetingelser (Wiinikka, Wennebro, Gullberg, Pettersson, & Weiland, 2017). Denna konverteringsväg har därför potential att återvinna SLF-avfallet kemiskt till råvara för nya produkter. Alternativt kan syngasen energiåtervinnas, som bränngas i gasturbin för elproduktion, eller på andra ställen med värmebehov, t ex i diverse torkapplikationer. Med tanke på avfallstrappan är det förstås bättre att kemiskt återvinna SLF till nya produkter jämfört med endast energiåtervinning. Hur mycket petroleumprodukter eller ammoniak som potentiellt skulle kunna produceras via högtemperaturförgasning av SLF har uppskattats i enighet med två (3 och 4) av de fyra specifika projektmålen.

Mängden högklorade dioxiner och furaner var generellt lägre vid förgasning jämfört med vid förbränning av SLF. Sambanden för detta är dock långt ifrån klarlagda. Även om mätningarna visade på en halvering av dioxinmängderna vid förgasning jämfört med vid förbränning så lyckades inte projektet uppnå sin höga ambition kring dioxinreduktion (dioxinproduktion vid förgasning som motsvarade max 10 % av dioxinproduktionen vid förbränning, projektmål 1). Jämförelse av projektresultaten mot dioxindata presenterade i existerande litteratur visade dock att våra uppmätta dioxinmängder var relativt låga, även från förbränningsförsöken. Slutsatsen är att dioxinmängden som uppmättes vid förgasningsexperimenten i detta projekt låg i storleksordningen kring ca 10 % av vad som rapporteras som normalt vid förbränning av MSW (Zhan, et al., 2016).

Vilken form klor föreligger som efter processen inverkar kraftigt på dioxinbildningen. Detta projekt indikerade att många andra oorganiska element i SLF påverkar vilka klorföreningar som bildas vid olika driftbetingelser, och detta får i sin tur inverkan på dioxinbildningen. Det är alltså möjligt att välja driftbetingelser och asksammansättning så att risken för dioxinbildning kan minimeras. Det rapporteras bland annat om kloradsorberande additiv (t ex CaO (Zhao & Wang, 2018) eller (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS (Zhan, et al., 2016)) som metoder för att förhindra dioxinbildningen. På detta område återstår mycket forskning för att skapa en bättre förståelse. Sammanfattningsvis har projektet genererat en mängd ny kunskap bland projektdeltagarna, vilket var ett av de specifika målen (mål 2).

Detta relativt korta förprojekt har framförallt genererat nya idéer som i närtid skulle kunna verifieras. Målsättningen är därför att söka finansiering för ett tvåårigt innovationsprojekt för att vidareutveckla dessa idéer och validera dem i pilotskala. Om våra hypoteser visar sig hålla, så kan energiåtervinning av komplext sammansatta avfall, med kraftigt reducerad risk för emissioner av hälsoskadliga ämnen via rökgaserna, bli möjlig i industriell skala inom en relativt snar framtid. På lite längre sikt finns även potential för kemisk återvinning via förgasning och vidare syntes till nya produkter.

## Publikationslista

Vid tidpunkten för denna rapport har projektet ännu inte hunnit publicera resultaten i några andra sammanhang. Målsättningen är dock att resultaten ska publiceras i en vetenskapligt granskad tidskriftsartikel under 2018.

## Projektkommunikation

Projektet har bl.a. diskuterats internt inom RISE Polymernod, där forskare från olika delar i RISE-organisationen finns representerade och bl.a. studerar återvinning av plastavfall. Projektet har även diskuterats i dialog med Chalmersforskare, som också studerar förgasning av plastavfall.

## Referenser

- Addink, R., & Olie, K. (1995). Mechanisms of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans in heterogeneous systems. *Environmental Science and Technology*, 1425-1435.
- Foster, A., Doering, H. v., & Hilt, M. (1983). *Fuels flexibility in heavy-duty gas turbines*. Schenectady, New York: GE Company.
- Higman, C., & Burgt, M. v. (2008). *Gasification* (Second edition uppl.). Oxford: Gulf Professional Publishing.
- Igoe, B., & Welch, M. (den 16 5 2014). Fuels, Combustion & Environmental Considerations in Industrial Gas Turbines. *Power Engineering*, 118.
- Lopes, E., Okamura, L., & Yamamoto, C. (2015). Formation of dioxins and furans during municipal solid waste gasification. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 87-97.
- Lundin, L., & Marklund, S. (2005). Thermal degradation of PCDD/F in municipal solid waste ashes in sealed glass ampules. *Environmental Science and Technology*, 3872-3877.
- Rafiqul, I., Weber, C., Lehmann, B., & Voss, A. (2005). Energy efficiency improvements in ammonia production-perspectives and uncertainties. *Energy*, 30, 2487-2504.
- Weiland, F., Wiinikka, H., Hedman, H., Wennebro, J., Pettersson, E., & Gebart, R. (2015). Influence of process parameters on the performance of an oxygen blown entrained flow biomass gasifier. *Fuel*, 153, 510-519.
- Wiinikka, H., Johansson, A.-J., Wennebro, J., Carlsson, P., & Öhrman, O. (2015). Evaluation of black liquor gasification intended for synthetic fuel or power production. *Fuel Processing Technology*, 216-225.
- Wiinikka, H., Wennebro, J., Gullberg, M., Pettersson, E., & Weiland, F. (2017). Pure oxygen fixed-bed gasification of wood under high temperature (>1000 °C) freeboard conditions. *Applied Energy*, 191, 153-162.
- Wood, D. A., Nwaoha, C., & Towler, B. F. (2012). Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas. *Journal of natural Gas Science and Engineering*, 9, 196-208.

Zhan, M., Chen, T., Lin, X., Fu, J., Li, X., & Yan, J. (2016). Suppression of dioxins after the post-combustion zone of MSWIs. *Waste Management*, 153-161.

Zhao, H., & Wang, J. (2018). Chemical-looping combustion of plastic wastes for in situ inhibition of dioxins. *Combustion and Flame*, 9-18.

## Bilagor

Administrativ bilaga (skickad separat)