



# **Termisk konversion och behandling av plastrester från biogasanläggningar**

Emma Nynäs

Diplomarbete

Handledare: Dr. Oskar Karlström

Professor Leena Hupa

Laboratoriet för Oorganisk Kemi

Fakulteten för naturvetenskaper och teknik

Åbo Akademi

2018

## Referat

I detta arbete diskuteras behandling av plastavfall och i den experimentella delen undersöks termisk konversion av det plastavfall som uppstår vid biogasanläggningar där förpackat matavfall behandlas. I teoridelen diskuteras olika former av plaståtervinning, både mekanisk och kemisk återvinning samt energiåtervinning genom förbränning. Processen bakom mekanisk återvinning beskrivs steg för steg och för kemisk återvinning beskrivs två olika metoder i detalj, nämligen pyrolys och förgasning. Energiåtervinning genom förbränning är den sista metoden för hantering av plastavfall som diskuteras. I arbetet beskrivs förbränningsprocessen, olika panntyper och skadliga föroreningar som bildas vid förbränning av plastavfall.

I den experimentella delen undersöktes förbränningsegenskaperna för plastrester som erhållits från biogasanläggningen Biolinja Oy i Nystad i en reaktor för enskilda bränslepartiklar. Provet var heterogent och homogeniserades med hjälp av koldioxid-is och malning. Det homogeniserade provet pressades till pellets som sedan förbrändes i en reaktor för enstaka partiklar. Förutom det homogeniserade avfallet utfördes även förbränningsexperiment på bitar av rena plaster för att undersöka hur rena plaster beter sig vid förbränning. För att jämföra av hur förbränning av plastavfall skiljer sig från förbränning av vanliga bränsletyper utfördes även förbränningsexperiment med stenkol och biomassa. Under samtliga förbränningsexperiment utfördes rökgasanalyser för att undersöka utsläpp av kväveoxid och koldioxid. I den experimentella delen utfördes även ett inaskningsexperiment på plastavfallet för att undersöka askhalten och vilka grundämnen avfallet innehöll. Askornas sammansättning analyserades med hjälp av svepelektronmikroskopi.

Förbränningsexperimenten visar att utsläppen av kväveoxid och koldioxid minskade när förbränningstemperaturen ökade. I ett experiment undersöktes syrehaltens inverkan på rökgaserna och resultat visade att halten av utsläpp ökar när syrehalten ökar. En jämförelse av utsläppen från förbränning av plastrejektet, stenkol och biomassa visade att den mängd kväveoxid och koldioxid som bildas var lägst för den rena plasten och plastrejektet. Resultaten från inaskningsexperimentet visar att askan innehöll kisel, kalcium, natrium och titan, men även mindre mängder av klor, kalium,

fosfor, aluminium, magnesium, järn och svavel. Klor är problematiskt vid förbränning eftersom att halogenklorider bildas som orsakar korrosionsproblem i pannan.

**Sökord:** plastavfall, återvinning, cirkulär ekonomi

## **Abstract**

This thesis will discuss different methods for plastics recycling and examine thermal conversion of plastic waste, generated at biogas plants when packaged food waste is treated. The theoretical segment of this thesis will discuss different methods for plastic recycling, both mechanical and chemical, as well as energy recycling through combustion. The processes behind mechanical recycling will be described step by step and two different types of chemical recycling, pyrolysis and gasification, will be described in detail. Energy recycling through combustion is the last method for plastics recycling to be discussed in this thesis. The combustion process and different types of boilers will be described, as well as the emissions and harmful substances formed during the incineration of plastic waste.

The experimental part of this thesis studied the combustion variables for plastic waste received from Biolinja OY's biogas plant in Uusikaupunki in a single-particle reactor. The sample was very heterogenous and was homogenised through addition of carbon dioxide-ice and shredding. The homogenised sample was pressed into pellets which was later burned in a single-particle reactor. Apart from the pelletised sample, samples of pure plastics were also incinerated to examine how pure plastics behave while burning. To compare how the quantity of emissions generated from incinerating plastic waste differs from combustion of conventional fuel types, the combustion tests was also performed with samples of coal and biomass. The emissions were analysed during every combustion experiment to examine the amount of carbon dioxide and nitrogen oxide formed. An ashing experiment was also performed on the plastic waste to determine the amount of ash formed. The ash was examined through a scanning electron microscope, to determine what ash-forming elements were present.

The results from the combustion and emission analysis experiments show that the amount of nitrogen oxide and carbon dioxide produced decreased when the combustion temperature increased. One of the experiments examined how emissions are affected by the oxygen level in the combustion gas. The results showed that the amount of emissions produced increases when the oxygen level is increased. When comparing the emissions formed when plastic waste, pure plastics, coal and biomass was burned, it was found that the amount of emissions produced was lowest for the pure plastics and plastic waste. The results from the ashing experiment show that the

ash contained silica, calcium, sodium and titanium, as well as smaller amounts of chlorine, potassium, phosphorous, aluminium, magnesium, iron and sulphur. Chlorine is problematic in the combustion processes due to its formation of halogen chlorides which may cause corrosion in the boiler.

**Key words:** plastic waste, recycling, circular economy

## **Förord**

Detta diplomarbete har utförts vid Laboratoriet för oorganisk kemi vid Åbo Akademi. Ett stort tack vill jag ge till professor Leena Hupa som gjorde det möjligt för mig att utföra detta arbete. Ett stort tack vill jag även rikta till min handledare Dr Oskar Karlström för hjälp med att strukturera arbetet och speciellt den experimentella delen och som har hjälpt mig att tolka och analysera mina resultat.

Jag vill även rikta ett tack till VG Shipping som kom med idén som sedan ledde till detta diplomarbete och som bidrog med provmaterial från Biolinja Oys biogasanläggning i Nystad.

Jag är tacksam för alla trevliga kollegor på laboratoriet som har bidragit till en bra arbetsmiljö och som fått mig att känna mig välkommen. Ett speciellt stort tack vill jag rikta till de personer som har hjälpt mig med det praktiska arbetet och orkat med alla mina frågor: Linus Silvander som hjälpt mig med SEM-analyserna och Luis Bezerra som utfört elementaranalyser och tålmodigt hjälpt mig med mina förbränningsexperiment.

Sist men inte minst vill jag rikta ett stort tack till vänner och familj som har gett mig ett stort stöd i arbetets gång och som stöttat mig att göra detta klart.

## Förkortningar och beteckningar

BFB	Bubblande fluidiserad bädd
BSE	Bakåtspridda elektroner
CFB	Cirkulerande fluidiserad bädd
CH <sub>4</sub>	Metan
CO	Kolmonoxid
CO <sub>2</sub>	Koldioxid
EFSA	Europeiska myndigheten för livsmedelssäkerhet
EU	Europeiska Unionen
FB	Fluidiserad bädd
H <sub>2</sub>	Vätgas
HCN	Vätecyanid
HDPE	Högdensitetspolyeten
IR	Infrarödspektroskopi
LDPE	Lågdensitetspolyeten
N <sub>2</sub>	Kvävgas
N <sub>2</sub> O	Dikväveoxid
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
NO	Kväioxid
NO <sub>x</sub>	Kvävoxider
O <sub>2</sub>	Syrgas
PAH	Polycykliska aromatiska kolväten
PE	Polyeten
PET	Polyetentereftalat
PP	Polypropen

PS	Polystyren
PVC	Polyvinylklorid
SE	Sekundära elektroner
SEM-EDX	Svepelektronmikroskopi med röntgenemissionspektroskopi
SOX	Svaveloxider
SPR	Reaktor för enstaka partiklar
UV	Ultraviolet
m.fl.	Med flera

#### Enheter

m <sup>3</sup>	kubikmeter
cm <sup>3</sup>	kubikcentimeter
g	gram
mg	milligram
kg	kilogram
mm	millimeter
°C	grader celsius
MJ	megajoule
Nm <sup>3</sup>	Newtonmeter



# Innehållsförteckning

Referat.....	I
Abstract.....	III
Förord.....	V
Förkortningar och beteckningar .....	VI
<b>1. Inledning .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Cirkulär ekonomi.....</b>	<b>2</b>
<b>1.2 Målet med avhandlingen .....</b>	<b>4</b>
<b>2. Teori .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Biogasframställning.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1.1 Problem vid en biogasanläggning.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1.2 Biogas i Finland .....</b>	<b>8</b>
<b>2.2 Plastförpackningar .....</b>	<b>8</b>
<b>2.2.1 Definition av plast.....</b>	<b>8</b>
<b>2.2.2 Förpackningsmaterial .....</b>	<b>9</b>
<b>2.2.2.1 De vanligaste polymererna .....</b>	<b>10</b>
<b>2.2.2.2 Tillsatsmedel .....</b>	<b>12</b>
<b>2.3 Återvinning av plast.....</b>	<b>14</b>
<b>2.3.1 Mekanisk återvinning.....</b>	<b>14</b>
<b>2.3.1.1 Förbehandling vid mekanisk återvinning.....</b>	<b>16</b>
<b>2.3.1.2 Processen vid mekanisk återvinning .....</b>	<b>17</b>
<b>2.3.1.3 Problem vid mekanisk återvinning.....</b>	<b>18</b>
<b>2.3.1.4 Mekanisk återvinning i Finland .....</b>	<b>19</b>
<b>2.3.2 Kemisk återvinning.....</b>	<b>20</b>
<b>2.3.2.1 Pyrolys .....</b>	<b>21</b>
<b>2.3.2.1.1 Produkter vid pyrolys.....</b>	<b>22</b>

2.3.2.1.2	Faktorer som påverkar pyrolysisprocessen .....	24
2.3.2.2	<i>Förgasning</i> .....	27
2.3.2.2.1	Energiåtervinning via förgasning.....	29
2.3.3	<b><i>Energiåtervinning</i></b> .....	29
2.3.3.1	<i>Förbränning av plastavfall</i> .....	30
2.3.3.1.1	Olika panntyper.....	30
2.3.3.2	<i>Föroreningar från förbränning av plastavfall</i> .....	33
<b>3.</b>	<b>Experimentell del</b> .....	35
<b>3.1</b>	<b>Förbehandling av prov</b> .....	35
<b>3.1.1</b>	<b><i>Rena plaster</i></b> .....	35
<b>3.1.2</b>	<b><i>Plastrejekt</i></b> .....	36
<b>3.2</b>	<b>Inaskning + SEM-EDX</b> .....	37
<b>3.3</b>	<b>Förbränningsexperiment och rökgasanalys</b> .....	38
<b>3.4</b>	<b>Elementaranalys</b> .....	40
<b>4.</b>	<b>Resultat och diskussion</b> .....	41
<b>4.1</b>	<b>Inaskning + SEM-EDX</b> .....	41
<b>4.1.1</b>	<b><i>Askhalt</i></b> .....	41
<b>4.1.2</b>	<b><i>SEM-analys</i></b> .....	42
<b>4.1.3</b>	<b><i>EDX</i></b> .....	44
<b>4.1.3.1</b>	<b><i>Icke-homogeniserat avfall</i></b> .....	44
<b>4.1.3.2</b>	<b><i>Homogeniserat avfall</i></b> .....	48
<b>4.2</b>	<b>Förbränningsexperiment</b> .....	49
<b>4.2.1</b>	<b><i>Rena plaster</i></b> .....	49
<b>4.2.2</b>	<b><i>Temperaturens inverkan vid förbränning</i></b> .....	51
<b>4.2.3</b>	<b><i>Syrehaltens inverkan vid förbränning</i></b> .....	52
<b>4.2.4</b>	<b><i>Jämförelse med vanliga bränslen</i></b> .....	54
<b>5.</b>	<b>Slutsatser</b> .....	57

<b>6. Källor</b> .....	59
------------------------	----

## 1. Inledning

Plast är ett billigt, slitstarkt material med låg densitet och god isoleringsförmåga. Tack vare många olika typer av plastmaterial kan plastprodukter användas inom många olika områden, så som bil-, bygg- och textilindustrin. Den största delen av den plast som används inom Europeiska Unionen (EU) går till förpackningsmaterial, vilket utgör omkring 40% av all den plast som används idag [1].

Plastens stora användbarhet inom olika områden har lett till att produktionen ökat markant under de senaste 60 åren. Under 1950-talet producerades ungefär 500 000 ton plast per år, medan dagens plastproduktion årligen överstiger 300 miljoner ton [2]. En så stor ökning i produktionen leder även till att avfallsmängden ökar. Årligen genereras omkring 25 miljoner ton plastavfall inom EU. Av den totala mängden plastavfall utgörs omkring 60% av plastförpackningar. Orsaken till den stora mängd avfall är att förpackningsmaterial har en betydligt kortare livslängd än det plastmaterial som används till exempel som byggnadsmaterial eller till komponenter i bilar och elektronikprodukter [1].

Produktion av plast och förbränning av plastavfall genererar årligen omkring 400 miljoner ton av koldioxidutsläpp. Plast utgör även ett stort miljöhot när det kommer ut i naturen. Speciellt nedskräpning av haven är ett problem som påverkar både djurlivet och den marina miljön. Varje år hamnar flera miljoner ton plast i världshaven och en uppskattning har gjorts om att plast utgör 80% av all nedskräpning till havs [3].

Genom att öka den mängd plast som återvinns kan den mängd fossila bränslen som årligen går åt till plasttillverkning minska och mängden koldioxidutsläpp till atmosfären minska. Om allt plastavfall som genereras i världen skulle återvinnas kunde en årlig energibesparing motsvarande 3,5 miljarder fat olja göras [4]. Idag används framför allt tre olika metoder för plaståtervinning. Mekanisk återvinning innebär att materialet återanvänds till tillverkning av nya plastprodukter och kemisk återvinning innebär att polymerkedjan bryts ner till plastens ursprungliga monomera enheter och andra viktiga kolväten som kan användas som råvara inom den petrokemiska industrin. För det plastavfall som inte lämpar sig för varken mekanisk eller kemisk återvinning är energiåtervinning det sista alternativet. Energiåtervinning är ett sätt att ta tillvara på den energi som finns bundet i avfallet och omvandla den till

värme och elektricitet. För farligt avfall som inte lämpar sig för någon annan typ av hantering är deponering det enda alternativet för avfallsbehandling [4]. Idag går omkring 30% av allt plastavfall till återvinning, 31% till deponi och 39% till energiåtervinning inom EU [5].

## **1.1 Cirkulär ekonomi**

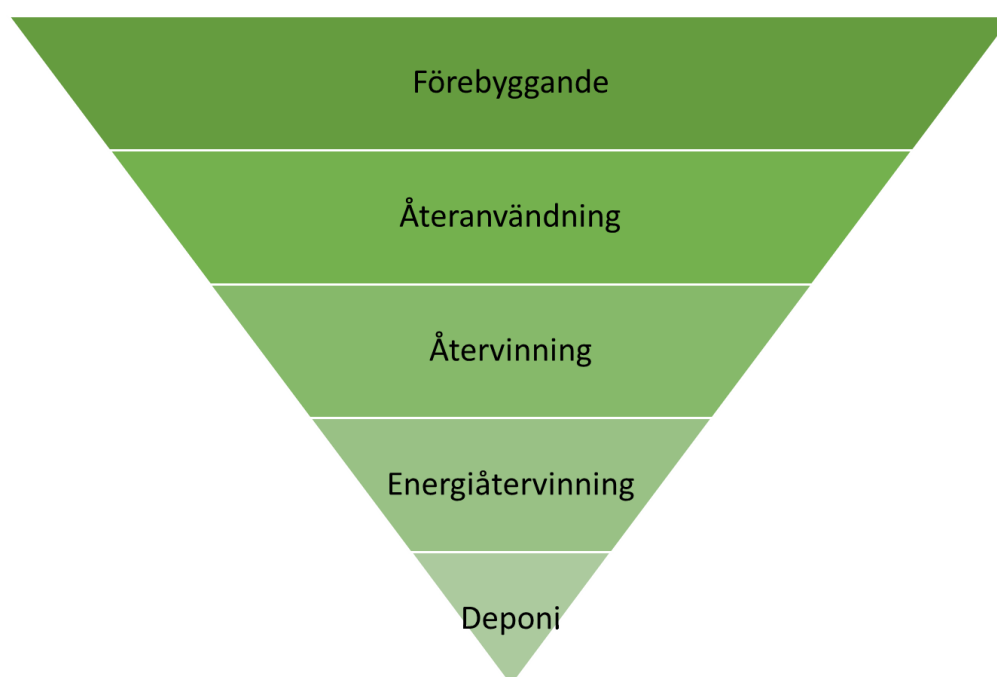
En ökning av den mängd plastavfall som återvinns för material- eller energiåtervinning bidrar till en mera cirkulär ekonomi. Cirkulär ekonomi innebär att resurser hålls kvar i kretsloppet så länge som möjligt även efter att produkten kasserats. Begreppet ska inte förväxlas med återvinning, där fokus ligger på att ta hand om det avfall som redan genererats. För att det skall vara möjligt att övergå till en mera cirkulär ekonomi krävs förändringar i allt från produktplanering till tankesättet hos konsumenterna [6]. I januari 2018 publicerade Europeiska kommissionen den första strategin som berör plastavfall för att bidra till en mera cirkulär ekonomi [3].

Målet med plaststrategin är att alla plastförpackningar som används inom EU skall återvinnas senast 2030. Användningen av engångsartiklar av plast ska minska och användningen av mikroplaster ska begränsas [3]. Genom att förändra hur produkter utformas, tillverkas, används och återanvänds kan EU övergå till en mera cirkulär ekonomi. Dagens samhälle baserar sig långt på linjär ekonomi (dvs. framställning, användning, avfall), vilket sliter på de ändliga källorna av fossila råvaror. Den nya plastsstrategin kommer att leda till en snabbare utveckling av smarta och mera återvinningsbara förpackningsmaterial, vilket i sin tur på sikt leder till att själva återvinningsprocessen blir enklare [3].

För att nå målen för kommissionens plaststrategi skall EU bland annat göra återvinning mera lönsamt, begränsa den mängd plastavfall som genereras och driva på investeringar och innovationer. För att göra plaståtervinningen mera lönsam krävs det att ett standardiserat system för plastinsamling och sortering införs för alla medlemsländer. Återvinningsanläggningar måste förstöras och förbättras för att kunna hantera den ökade mängden plastavfall som ska omhändertas. Genom att göra

plaståtervinningen mera lönsam kommer även intresset för återvinningsindustrin och efterfrågan på återvunnen plast öka och göra det mera ekonomiskt lönsamt [3].

EU:s avfallshierarki, eller avfallstrappan, är ett verktyg som medlemsländerna kan följa för att se över avfallshanteringen, se figur 1. Schemat ger en prioritetsordning över hur avfallet borde behandlas, med förbyggande och minimering av användning som första prioritet, följt av återanvändning, materialåtervinning, energiutvinning och slutligen deponering [7]. Avfallshierarkin är ett koncept som lanserades i EU:s avfallsdirektiv från 2008 [8]. Målet med att följa avfallshierarkin är att minimera den mängd avfall som uppstår [9].



**Figur 1** Avfallshierarkin, en modell för hur EU:s medlemsländer bör bygga upp avfallshanteringen, modifierad från [7].

Enligt avfallshierarkin är förbyggande av avfall det steg som har högsta prioritet. Bästa metoden att påverka den mängden avfall som produceras är att minimera användning av materialet. Om mindre plast används minimeras även den mängd avfall som genereras, vilket samtidigt minskar plastens miljöpåverkan.

Återanvändning är det andra steget i avfallshierarkin. Genom att återanvända förlängs produktens livstid vilket i sin tur minskar mängden avfall som genereras och också den mängd nya produkter som måste produceras. Återvinning av materialet är

ytterligare en metod för att få ut det mesta ur en kasserad produkt. Genom återvinning kan materialet från gamla produkter tas tillvara och användas till nya produkter [9].

Vissa typer av avfall är alltför heterogent och kontaminerat och lämpar sig då inte för någon typ av återvinning. I sådana fall är energiåtervinning det bästa alternativet. Sådant avfall kan förbrännas i ett kraftverk och på så sätt kan man omvandla den bundna energin till elektricitet och värme. Deponi är det sista alternativet för avfallshantering. Det avfall som går till deponi är sådant avfall som inte lämpar sig för någon annan form av hantering, t.ex. farligt avfall [9].

## **1.2 Målet med avhandlingen**

I ett samhälle som mer och mer börjar övergå till en cirkulär ekonomi ökar förnyelsebar och grön energi i popularitet. Framställning av biogas från biologiskt avfall följer konceptet för cirkulär ekonomi bra. Energiinnehållet i bioavfallet kan då tillvaratas och alla näringsämnen som finns bundet i avfallet kan återföras till kretsloppet eftersom restprodukten kan användas som gödningsmedel. Vid biogasanläggningar där förpackat matavfall från hushåll, matbutiker och restauranger behandlas uppstår dock en stor mängd plastavfall. När det biologiska avfallet separeras från förpackningsmaterialet genereras en stor mängd plastavfall, vilket brukar benämnas plastrejekt. Plastrejektet har ett högt energiinnehåll, men är också kontaminerat och heterogent, vilket gör det svårbehandlat. Målet med detta arbete har varit att undersöka plastrejektets lämplighet för termisk konversion.

I den experimentella delen utfördes förbränningsexperiment och rökgasanalyser med obehandlat plastrejekt som erhållits från Biolinja OY:s biogasanläggning i Nystad. Förbränningsexperimenten utfördes också med bitar av rena plaster. För det obehandlade plastrejektet utfördes även ett inaskningsexperiment för att undersöka askhalten och askans sammansättning. Målet med experimenten var att undersöka hur plastrejektet beter sig vid förbränning och om askan innehåller grundämnen som kan ställa till med problem vid förbränning.

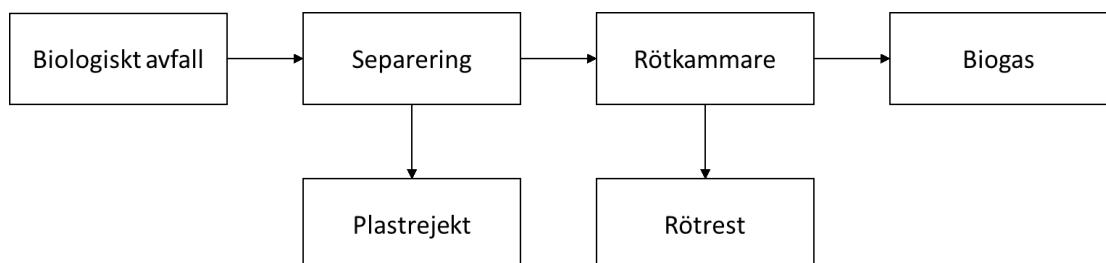
## 2. Teori

### 2.1 Biogasframställning

Biogas bildas när biologiskt avfall bryts ner av mikroorganismer i en syrefri miljö. Gasen som bildas är en blandning av metan ( $\text{CH}_4$ ) och koldioxid ( $\text{CO}_2$ ) [10]. Biogas kan framställas av slam från avloppsreningsverk, jordbruksavfall som gödsel och odlingsrester, samt biologiskt hushållsavfall som matrester [11]. En biogasanläggning där matavfall behandlas tillsammans med gödsel eller slam från avloppsreningsverk kallas för en samrötningsanläggning [12].

I en samrötningsanläggning används både källsorterat och förpackat matavfall. Källsorterat matavfall kommer från privata hushåll och restaurangkök, medan förpackat matavfall kommer från matbutiker och från livsmedelsindustrin. Förpackat matavfall uppkommer då produkterna kasserats på grund av att bästföredatumet har passerats eller vid någon form av produktionsfel vid tillverkningsprocessen [13].

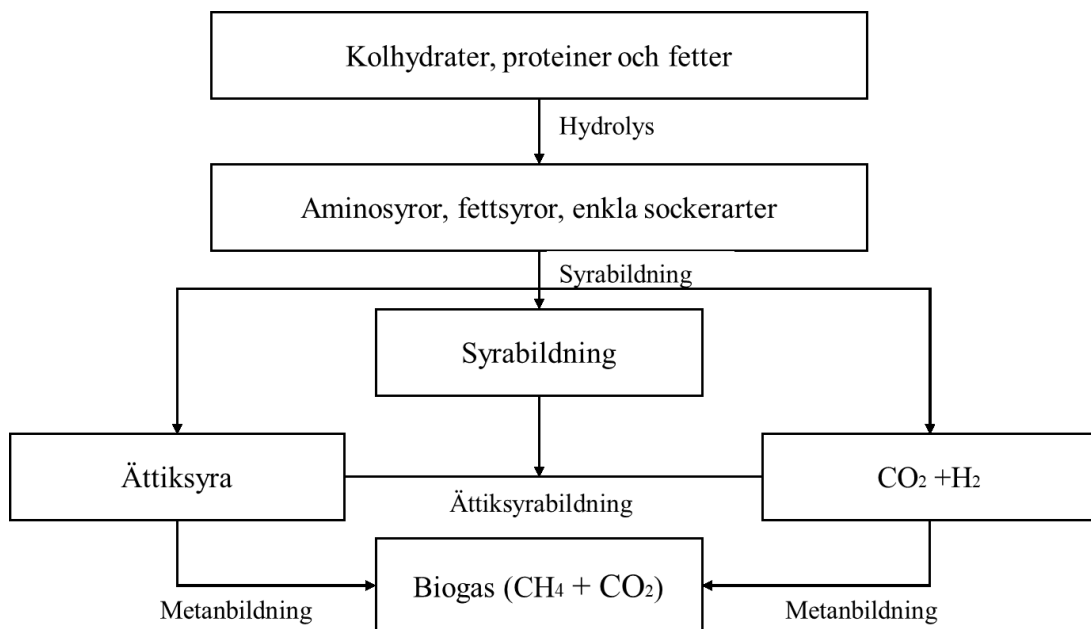
Figur 2 ger en schematisk bild över hur en biogasanläggning fungerar. Avfallet genomgår först en förbehandling för att separera förpackningsmaterialet från det biologiska avfallet. Förpackningsmaterialet som främst består av plast, kartong och papper fås som en så kallad rejektfraktion [13]. Biologiska avfallet förs vidare till en rötkammare, som är en lufttät behållare där mikrober bryter ner avfallet i en syrefri miljö [11]. I rötkammaren bryts avfallet ner till biogas och till en rötrest [13]. I rötresten finns näringsämnen från det ursprungliga bioavfallet och rötresten kan användas som gödningsmedel [11].



**Figur 2** Schematisk bild över en biogasanläggning. Modifierad från [11].



Biogas bildas när mikrober bryter ner det biologiska avfallet i en syrefri miljö [11]. Den mikrobakteriella nedbrytningen, eller rötningen, sker i en lufttät behållare som kallas rötkammare. Själva röttningsprocessen kan delas in i fyra steg: hydrolys, syrabildning, ättiksyrabildning och metanbildning. Vid hydrolys bryts komplexa molekyler som fetter, kolhydrater och proteiner ner av enzymer till enklare sockerarter, aminosyror och fettsyror [10]. I det syrabildande steget bryts föreningarna sedan ner till ättiksyra, vätgas och kortare fettsyror, som sedan bryts ner till ättiksyra och koldioxid i det ättiksyrabildande steget [10,11]. Vid metanbildningen nedbryts slutligen ättiksyran och bildar metan [10]. Figur 3 illustrerar en schematisk bild över nedbrytningsprocessen vid anaerob nedbrytning.



**Figur 3** Schematisk bild över de olika stegen vid anaerob nedbrytning, sammansatt enligt [11].

Det finns två olika typer av röttningsprocesser, beroende på vid vilken temperatur som rötningen sker. Mesofil rötning sker vid 25–40°C och termofil rötning vid 50–60°C. Termofil rötning är snabbare och behöver inte lika stor volym på rötkammaren, medan mesofil rötning är en stabilare process som inte är lika känslig för olika faktorer som kan påverka processen, som t.ex. förändringar i temperatur. Mikroberna klarar av att bryta ner avfallet och bilda metangas även vid lägre temperaturer, men processen är långsam. Rötprocessen i sig genererar enbart en liten mängd värme, vilket gör att

värme måste tillföras utifrån för att erhålla en lämplig processtemperatur [11]. Även pH är en viktig faktor som påverkar processen. Det optimala pH-intervallet för att ge en så effektiv metanproduktion som möjligt är pH 7–8 [10].

Den producerade biogasen består av ungefär 60% CH<sub>4</sub> och 40% CO<sub>2</sub> [14]. Gasen kan användas för energiproduktion genom förbränning, med en effektivitet på ungefär 43% [10]. Biogasen kan även användas som fordonsbränsle. För att gasen skall kunna användas som bränsle krävs dock en uppgradering, som innebär att biogasen renas från koldioxid. Uppgraderad biogas kallas för biometan och har en metanhalt på minst 97% [14].

### ***2.1.1 Problem vid en biogasanläggning***

Det vanligaste problemet vid en biogasanläggning som behandlar förpackat avfall är separation av förpackningsmaterialet från det rötbara bioavfallet. Det optimala vore om förpackningsmaterialet kunde separeras fullständigt från det biologiska avfallet, men det är inte möjligt. Om plast kommer in i rötkammaren kan det ställa till med problem vid själva rötningsprocessen, exempelvis försvåra omrörningen. Plastmaterial blir då också kvar i rötresten, vilket gör att rötresten inte lämpar sig till att användas som gödningsmedel.

En dålig separering orsakar att en stor del rötbart material som hade kunnat omvandlas till biogas går förlorat. Matrester i rejekfraktionen leder till att hantering, transport och lagring försvåras på grund av luktproblem. Behandling av bioavfallet sker inomhus för att ventilationsluften ska vara möjlig att rena innan den släpps ut, och på så sätt minskar luktproblemen vid själva anläggningen. För att minska problem med det illaluktande plastrejektet förvaras det och transporteras i lufttäta containrar [13].

### **2.1.2 Biogas i Finland**

2016 fanns 48 stycken biogasanläggningar i Finland enligt biogasregistret som sammanställts av Suomen biokaasuyhdistys (svenska: *Finlands biogasförening*). 13 av biogasanläggningarna var gårdsanläggningar i anslutning till bondgårdar för utvinning av biogas från gödsel och jordbruksavfall. 16 av dessa fanns i anknytning till reningsverk för avloppsvatten och vid 3 av anläggningarna behandlades industriellt avloppsvatten. I Finland fanns 16 samrötningsanläggningar där matavfall behandlas i slutet på 2016 och totalt behandlades 220 000 ton matavfall genom samrötning [12].

Under 2016 producerades totalt 77,6 miljoner kubikmeter av biogas vid finska biogasanläggningar, där mer än hälften av biogasen producerades vid samrötningsanläggningar [12]. I Finland går största delen av biogasen till förbränning för att generera värme och energi. Den totala mängden energin som utvanns från biogas under 2016 uppgick till 382,9 GWh [12].

Användningen av biogas som fordonsbränsle är fortfarande låg i Finland. 2016 uppgick den totala mängden energi som användes till fordonsbränsle till 21,4 GWh. Finska biogasanläggningar har dock potential för att kunna hantera en större efterfrågan av fordonsbränsle från biogas, med en möjlig kapacitet på 200 GWh av fordonsbränsle per år [12].

## **2.2 Plastförpackningar**

### **2.2.1 Definition av plast**

Plast är ett syntetiskt material som kan framställas av petrokemiska råvaror som råolja och naturgas och av stärkelse och cellulosa från biomassa. Mer än 90% av plasten som används idag är gjord av petrokemiska råvaror [16]. Omkring fyra procent av den globala råoljan går årligen åt till plasttillverkning [17]. Råoljan hettas först upp i ett oljeraffineri till omkring 400°C och förgasas [18]. Gasens olika beståndsdelar (flygbränsle, diesel, osv.) separeras genom fraktionerad destillation [19,20].

Vid fraktionerad destillation leds den heta gasen in i botten av en destillationskolonn. Lättare kolväten med lägre kokpunkt stiger mot toppen av kolonnen, medan tyngre kolväten blir kvar på botten [18]. De lättare kolvätena i storleksordningen 5–12 kolatomer genomgår sedan en krackningsprocess. Vid krackning bryts kolväten ner till kortare kolvätekedjor, som eten och propen, och aromatiska kolväten, som bensen och toluen, som sedan kan används som råmaterial vid framställning av plast [19,21]. Plast består av polymerer, det vill säga långa molekyler uppbyggda av kortare monomera enheter [22]. Polymerer bildas genom polymerisering, som innebär att mindre molekyler sammankopplas för att bilda en enda lång kedja.

Plaster kan indelas i två olika kategorier, termoplaster och hårdplaster, baserat på hur polymerkedjorna är bundna till varandra och hur de beter sig vid uppvärmning [23]. Termoplaster består av linjära eller förgrenade polymerkedjor som är bundna till varandra med svaga intermolekylära bindningar [19]. Dessa bindningar bryts lätt, vilket gör att materialet mjuknar och smälter när det värms upp. När materialet stelnar igen återbildas bindningarna, vilket leder till att termoplaster kan återvinnas genom nedsmältning och omformning till nya produkter. I hårdplaster är polymerkedjorna bundna till varandra med kovalenta bindningar och hårdplaster är därför mycket styvare i jämförelse med termoplaster. När hårdplaster upphettas förstörs bindningarna och polymeren sönderfaller, vilket gör att hårdplast inte kan materialåtervinnas [23]. Andelen termoplaster utgör ca 80% av den plast som produceras globalt varje år [16]. I detta arbete behandlas enbart termoplaster eftersom hårdplaster inte används vid tillverkning av plastförpackningar.

### ***2.2.2 Förpackningsmaterial***

Förpackningsmaterial behövs för att skydda produkten, förmedla information till konsumenten och ge en säkrare transport av produkten [4]. Många olika typer av produkter kräver förpackningar, allt från livsmedel till leksaker och verktyg. Livsmedelsförpackningar behövs för att förlänga produktens hållbarhet, vilket minskar på matsvinnet och som i sin tur har en positiv inverkan på miljön. Genom att förpacka livsmedel underlättas hantering och transport. Säkra förpackningar skyddar mot bland

annat stötar, fukt, syre, mikroorganismer och föroreningar [24]. Ju större krav som konsumenterna börjar ställa på livsmedel utan diverse tillsatsmedel, där inräknat konserveringsmedel, desto större press lägger dessa krav också på själva förpackningen [22]. En bra förpackning skall förlänga produktens livstid utan att påverka produkten i fråga. Ett bra förpackningsmaterial skall skydda produkten så att livsmedlets smak, lukt och näringsvärde inte ändras [24]. De material som används för förpackningar är plast, kartong, glas och metall.

Omkring 40% av all plast som tillverkas används inom förpackningsindustrin [1]. Plast är ett billigt och hållbart material jämfört med andra förpackningsmaterial [17]. De flesta termoplaster har en densitet på endast 1–1,4 g/cm<sup>3</sup>, vilket ger plast en fördel jämfört med andra förpackningsmaterial [23]. Genom att använda ett lättare material minskar produktens total vikt, vilket minskar på bränsleåtgången och därmed mängden avgaser som uppkommer vid transporten [25]. Vissa sorters plastförpackningar består av flera olika lager, där varje enskilt lager har en speciell egenskap som krävs för att göra en så bra förpackning som möjligt. Exempel på olika lager i en och samma förpackning är ett skyddande lager, ett tryckt lager, ett lager som ger struktur och ett barriärlager som inte släpper igenom luft [4]. Mjölkkartonger som består av kartong med en tunn beläggning av plast inuti är ett gott exempel på en sådan typ av förpackning [24].

#### *2.2.2.1 De vanligaste polymererna*

De vanligaste polymererna som används till förpackningsmaterial är polypropen, lågdensitetspolyeten, högdensitetspolyeten, polystyren, polyetenteraftalat och polyvinylklorid [1]. I tabell 1 sammanställs de olika plastsorterna, deras kemiska formel, återvinningsymbol, inom vilken typ av förpackningar de används och hur stor andel de utgör av EU:s totala användning av termoplaster.

##### *Polypropen*

Polypropen (PP) tillverkas genom polymerisering av propen [19]. Polymeren är uppbyggd av mättade kolväten. Mättade kolväten ger ett material med goda kemiska

barriärer och god värmetålighet [26]. PP är den mest använda polymeren och utgör 21% av den plast som används årligen inom EU [5]. Som förpackningsmaterial används PP främst till lite hårdare förpackningar som smörpaket och yoghurtburkar [19]. PP kan även användas till förpackningar för färdiga maträtter som ska hettas upp i mikrovågsugn [5].

### *Polyeten*

Polyeten (PE) bildas genom polymerisation av eten. Det finns två olika typer av PE, högdensitetspolyeten (HDPE) och lågdensitetspolyeten (LDPE) [19]. HDPE är uppbyggda av långa polymerkedjor med få förgreningar och hög kristallinitet, vilket ger en stark och tålig plast. HDPE används till hårdare livsmedelsförpackningar som flaskor för tvättmedel och schampo [26]. LDPE är ett lättare och mjukare material än HDPE. Polymerisering av LDPE sker under ett högre tryck jämfört med när HDPE tillverkas, vilket ger en polymerkedja med mycket förgreningar [27]. En mera förgrenad polymerkedja leder till svagare intramolekylära bindningar. Skillnaden i molekylstrukturen gör att LDPE är ett segare material med bättre töjbarhet och är lättare att forma jämfört med HDPE. LDPE har utmärkta vattenavstötande egenskaper och används därför främst till plastpåsar och folie [26]. LDPE utgör omkring 17,3% och HDPE 12,3% av den plast som går åt årligen inom EU [5].

### *Polystyren*

Polystyren (PS) är uppbyggda av styrenmonomerer. Polymerkedjan består av en kolvätekedja med en fenolgrupp vid varannan kolatom. PS är en värmetålig polymer som även är tålig och stark [26]. Årligen utgör PS runt 6,7% av den andel termoplaster som används inom EU [5]. PS används till livsmedelsförpackningar för yoghurtburkar och andra portionsförpackningar, men kan även användas i expanderad form i förpackningar för hämtmat [5].

### *Polyetentereftalat*







Polyetentereftalat (PET) är en polyester uppbyggd av etenglykol och tereftalsyra och bildas genom en förestring av dessa [19]. PET används inom livsmedelsförpackningar

främst till flaskor för kolsyrade drycker [26]. Den årliga användningen av PET inom EU uppgår till ungefär 7,4% [5].

### *Polyvinylklorid*

Polyvinylklorid (PVC) framställs av klorgas och eten. Eten kloreras först till dikloreten som sedan sönderdelas till kloreten under upphettning. Polymerisering av kloretenmolekylen ger PVC som slutprodukt [19]. Som förpackningsmaterial används PVC enbart till förpackningar för verktyg och leksaker. Eftersom PVC inte används till livsmedelsförpackningar kommer det inte att behandlas vidare i detta arbete.

**Tabell 1.** De vanligaste polymererna som används som förpackningsmaterial, deras återvinningsymbol, till vilken typ av förpackningar de används och hur stor andel av Europas totala plastanvändning dessa utgör. Sammansatt från [5] och [19].

Symbol	Formel	Namn	Typ av förpackningar	Andel
 PET	$(C_{10}H_8O_4)_n$	<b>Polyetentereftylat (PET)</b>	Flaskor för drycker, fruktförpackningar, förpackningar för färdigmat	7,4%
 HDPE	$(C_2H_4)_n$	<b>Högdensitetspolyeten (HDPE)</b>	Flaskor för kosmetika, schampo, disk- och tvättmedel, plastpåsar	12,3%
 PVC	$(C_2H_3Cl)_n$	<b>Polyvinylklorid (PVC)</b>	Används ej som förpackningsmaterial för livsmedel	10,0%
 LDPE	$(C_2H_4)_n$	<b>Lågdensitetspolyeten (LDPE)</b>	Plastpåsar, plastfolie	17,5%
 PP	$(C_3H_6)_n$	<b>Polypropen (PP)</b>	Yoghurtburkar, smörpaket	19,3%
 PS	$(C_8H_8)_n$	<b>Polystyren (PS)</b>	Yoghurtburkar och andra engångsförpackningar, i expanderad form i förpackningar för hämtmat	6,7%

### *2.2.2.2 Tillsatsmedel*

Rena polymerer används sällan i plastprodukter, utan oftast tillsätts även tillsatsmedel, eller additiv [22]. Additiv är ett ämne som tillsätts i små mängder för att förändra ett materials egenskaper. Det finns olika typer av tillsatsmedel, och de delas in i kategorier baserat på vilken funktion de har. I plast används främst stabilisatorer, fyllmedel,

färgmedel och mjukgörare [28]. Tillsats av additiv har en stor inverkan på plastens funktionalitet och barriäregenskaper när det kommer till användning som förpackningsmaterial. Genom användning av olika tillsatsmedel kan materialet skräddarsys till ett specifikt ändamål. En del additiv används för att underlätta i själva tillverkningsprocessen medan andra används för att förbättra plastens egenskaper [22].

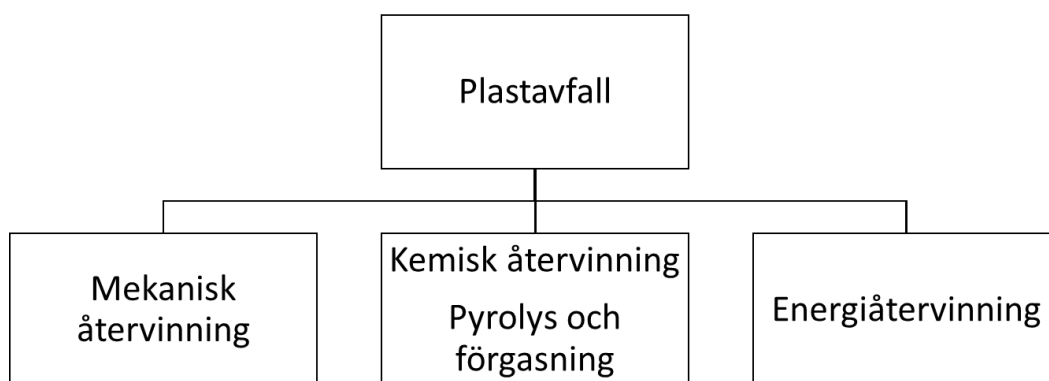
Stabilisatorer är additiv som tillsätts för att sakta ner den nedbrytning som orsakas av yttre faktorer som till exempel ultraviolett (UV) ljus, syre och värme [29]. För att undvika att polymeren bryts ner av solens strålar tillsätts ljusstabilisatorer. Det syre som finns i luften påverkar också plasten genom oxidation, vilket antioxidanter används för att motverka [25]. Antioxidanter är den mest använda typen av stabilisatorer [22]. När det kommer till livsmedelsförpackningar behövs värmestabilisatorer ifall förpackningen ska komma i kontakt med varma livsmedel eller användas i mikrovågsugn [25]. Fyllmedel används för att ge plasten ökad styvhet och hållfasthet. Det finns både organiska fyllmedel som trä- eller cellulospulver och oorganiska fyllmedel som krita och talk [29]. Färgmedel används för att ge plasten färg och de färgmedel som användas i livsmedelsförpackningar får inte färga av sig till produkten [22]. Mjukgörare ger ett flexiblare och mjukare material som är lättare att forma genom att materialets tøjbarhet förbättras [22].

Tillsatsmedel är inte kemiskt bundna till polymeren, vilket leder till att de kan läcka ut ur plasten [25]. Plastmaterial som kommer i kontakt med livsmedel får därför enbart innehålla sådana tillsatsmedel som är godkända av officiella myndigheter [22]. Europeiska myndigheten för livsmedelssäkerhet (EFSA) har sammanställt en lista över de tillsatser som används i plastförpackningar som skall komma i kontakt med livsmedel [25]. Mängden substans som överförs till livsmedlet från förpackningsmaterial får inte överskrida de gränsvärden som bestämts av EFSA. Vissa tillsatsmedel har inga specifika gränsvärden för migration, men den totala mängden av tillsatsmedel som överförs till livsmedlet från förpackningsmaterialet får ändå inte överskrida 60 mg/kg livsmedel [30].



## 2.3 Återvinning av plast

Återvinning av plast är viktigt för att bidra till en mera cirkulär ekonomi. De olika typerna av återvinning som kommer att behandlas i detta arbete är mekanisk återvinning, kemisk återvinning och energiåtervinning. Vid mekanisk återvinning kan plastavfall användas för tillverkning av nya plastföremål och kan på så sätt ersätta en del av de plastprodukter som tillverkas av fossila råmaterial. Genom kemisk återvinning kan plastavfallet brytas ner till sina ursprungliga monomer som sedan kan användas för att tillverka ny plast eller som råmaterial för nya petrokemiska produkter som diesel och bensin. Genom energiåtervinning kan även sådant plastavfall som inte lämpar sig för någon annan typ av återvinning användas för att producera energi. På så sätt minskar den andel avfall som annars skulle gå till deponi [4]. I figur 4 återges de olika återvinningsmetoderna.



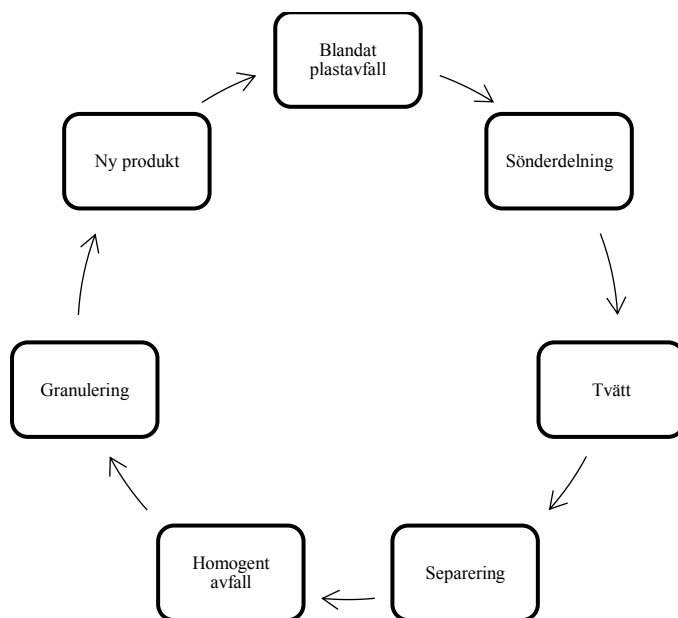
**Figur 4** Olika metoder för återvinning av plastavfall. Modifierad från [31].

### 2.3.1 Mekanisk återvinning

Den vanligaste metoden för återvinning av plastavfall är mekanisk återvinning. Principen bakom mekanisk återvinning är att plastavfallet sönderdelas, smälts och omformas [4]. Den återvunna plasten kan antingen formas till den ursprungliga

produkten eller till en helt ny typ av produkt [4,32]. Det som avgör vad den återvunna plasten kan användas till är kvaliteten på den återvunna polymeren. Plastavfall som är lätt att separera från kontamineringar som etiketter och biologiskt avfall ger återvunnen plast av bättre kvalitet. Sådan plast kan användas vid tillverkning av likvärdiga plastprodukter. Återvunnet material som inte håller samma standard som den ursprungliga polymeren kan också användas, men blir då råmaterial för en produkt som inte ställer lika höga krav på kvaliteten [1]. Mekanisk återvinning lämpar sig enbart för plaster som består av en enda typ av polymer och som är lätta att separera från orenheter [16].

Mekanisk återvinning kan delas upp i två steg. Först sker en mekanisk förbehandling där plastavfallet sönderdelas, tvättas och sorteras enligt polymertyp. Förbehandlingen är viktig för att ge en så homogen avfallsström som möjligt. Den homogena avfallsströmmen förs sedan vidare till en smält- och pelleteringsprocess. Pelletsen som framställs kan användas som råvara till nya plastprodukter [32]. De olika skedena i den mekaniska behandlingen behöver inte ske i någon viss ordning, oftast sker de samtidigt och i flera olika omgångar för att få ett så bra resultat som möjligt [4]. En schematisk bild av processen vid mekaniska återvinning ges i figur 5.



**Figur 5** Schematisk bild över mekanisk återvinning, baserat på [32].

### *2.3.1.1 Förbehandling vid mekanisk återvinning*

För att mekanisk återvinning ska vara möjligt måste plastavfallet finfördelas till mindre partiklar i storleksordningen 1–12 mm. Mekanisk återvinning kräver en viss nivå av renhet hos avfallet. När det handlar om förpackningsmaterial är det främst pappersetiketter, lim och biologiskt avfall som måste tvättas bort [4]. Plasten tvättas oftast enbart med vatten, men om den är allt för smutsig används en blandning av vatten, natriumhydroxid och ytaktiva ämnen [16]. Till tvättningen förbrukas ungefär 2–3 kubikmeter vatten per ton plastavfall [17].

Sortering av plastavfallet krävs för att få en god kvalitet på det återvunna materialet. Vissa typer av polymerer kan blandas till en viss del och ändå vara möjligt att använda vid mekanisk återvinning. Högst kvalitet på det återvunna materialet blir det dock om de olika polymererna separeras från varandra och återvinns var för sig. Plasternas variation i kemisk sammansättning kan göra att de blandas dåligt eller helt repellerar varandra. Polymertyper som har stora variationer i smältpunkt kan inte behandlas tillsammans [4]. Som exempel kan ges PE och PET. PET kräver höga temperaturer och smälter runt 245°C medan PE smälter redan vid 135°C [32]. Den stora skillnaden i smältpunkt gör att PET fortfarande är i fast form när PE smälter, medan den höga temperatur som krävs för att smälta PET är alltför hög för PE som då börjar brytas ner termiskt.

En bra sortering av avfallet krävs för att ge en hög renhetsgrad på det återvunna materialet. En hög renhetsgrad är viktigt för att erhålla en bra kvalitet, vilket även ger ett högre pris för det återvunna materialet ute på marknaden. De vanligaste metoderna för separering av plastavfall är infrarödspektroskopi (IR) och flotation [4,32].

Flotation är en separeringsmetod som baseras på att olika polymerer har olika densitet. Det finfördelade plastavfallet sätts i en behållare med vatten. Lätta polymerer som polypropen och polyeten har en densitet som är lägre än vattnets densitet, vilket leder till att de flyter medan plaster med högre densitet, som PS och PET, sjunker till botten av tanken [4]. På detta sätt delas avfallet i två olika strömmar, en flytfraktion och en sjunkfraktion, som sedan kan separeras ytterligare till homogena polymerströmmar genom vidare separering [32]. PS och PET kan separeras från varandra genom flotation om ett annat flytmedium används [17]. Den andra väl använda metoden för

separering är IR. Separation med hjälp av IR baseras på att olika organiska molekyler avger olika mycket ljusenergi när molekylerna bestrålas med infrarött ljus [33]. Mängden ljusenergi som avges är olika för olika typer av polymerer, och på så sätt kan de kännas igen och separeras från varandra.

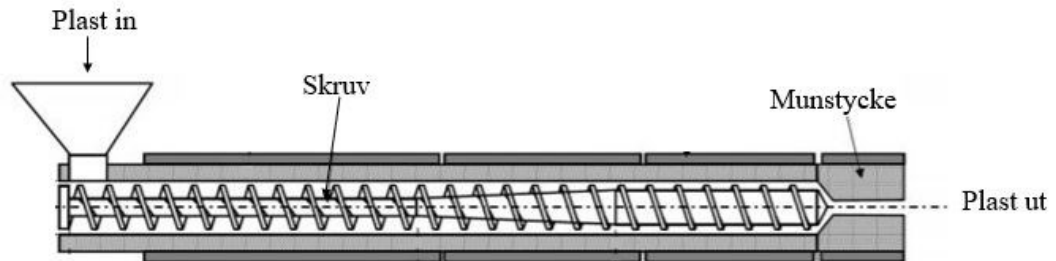
Det sista steget i förbehandlingsprocessen är agglomeration [32]. De finfördelade plastflingorna har en allt för låg densitet, vilket kan leda till problem längre fram i återvinningsprocessen. Agglomeration innebär att de små plastbitarna klumpas ihop vilket höjer bulkdensiteten. Vid plaståtervinning används främst termisk agglomeration, som innebär att partiklarna pressas ihop och delvis smälter samman av friktionsvärmerna som uppkommer mellan partiklarna [34]. I detta steg av den mekaniska återvinningen sker även inblandning av additiv och färgpigment [16].

### *2.3.1.2 Processen vid mekanisk återvinning*

Den andra delen av mekanisk återvinning är själva återvinningsprocessen. Den rengjorda plasten smälts och granuleras, för att sedan vara färdig att användas som råvara till helt nya plastprodukter. Plasten pressas till en lång sträng genom extrudering, eller strängsprutning [16]. Strängsprutning sker i en så kallad *extruder* som består av en skruvpump med en eller två roterande skruvar [27].

Figur 6 ger en schematisk bild över hur en extruder ser ut och fungerar. Plasten förs in i början på extrudern och pressas under högt tryck igenom en cylinder och ut genom ett munstycke [35]. Plasten pressas framåt och hettas gradvis upp till runt 275°C, vilket är en tillräckligt hög temperatur för att smälta termoplaster. Rotationshastigheten påverkar kvaliteten på slutprodukten. Ifall materialet pressas fram med en för hög hastighet leder det till att plasten inte hinner smälta tillräckligt, medan en alltför långsam skruvning leder till en längre uppehållstid vilket i sin tur gör att plasten smälter för mycket. Strängen från extrudern blir då för mjuk, vilket försvårar pelleteringen [27]. Efter extrudern kyls plaststrängen ned med vatten och genomgår sedan granulering. Slutresultatet från mekanisk återvinning är rena, homogena plastgranulat som kan användas som råvara för nya plastprodukter. På detta sätt kan

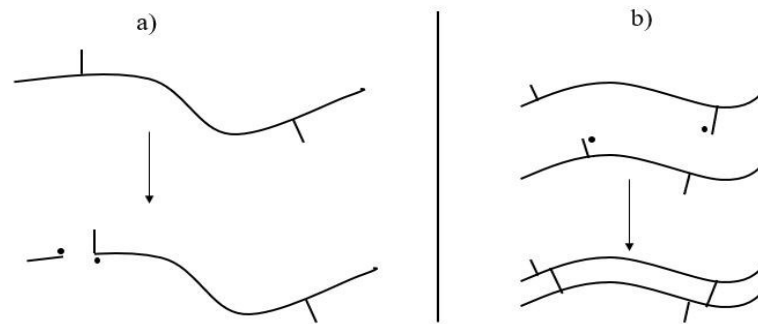
plastavfall återvinnas och därmed ersätta en del av den plast som tillverkas av fossila råvaror [16].



**Figur 6** Extruder för tillverkning av plastgranulat, modifierad från [27].

### 2.3.1.3 Problem vid mekanisk återvinning

En polymer kan inte återvinnas hur många gånger som helst, vilket beror på termisk-mekanisk försvagning. Under smältprocessen vid mekanisk återvinning utsätts polymeren för skjuvning och upphettning. Kombination av skjuvning och hetta påverkar plasten på molekylnivå, vilket kan leda till att polymerkedjorna bryts eller förgrenas. Beroende på typ av polymer är den ena varianten mera förekommande. Termisk-mekanisk försvagning orsakas av en hemolytisk brytning av en kovalent kol-kol-bindning i polymerkedjan, vilket leder till uppkomsten av fria radikaler som orsakar vidare kedjebrytning eller att kedjor förgrenas [4]. Schematisk bild över hur kedjorna bryts ges av figur 7.



**Figur 7** Kedjebrytning (a) och kedjeförgrening (b) av polymerkedjan vid termisk nedbrytning. Modifierad från [4].

Vid kedjebrytning minskar molekylvikten, medan kedjeförgrening ökar vikten. Förändring i molekylvikten har stor påverkan på polymerens reologiska och mekaniska egenskaper, men också på termiska och fysikaliska egenskaper. För att motverka effekterna av termisk-mekanisk nedbrytning tillsätts olika additiv, som t.ex. värmestabilisatorer, färgpigment och fyllmedel. För att förlänga återvinningsbarheten för polymerer tillsätter man oftast en viss del nytt råmaterial till det återvunna materialet vid tillverkning av nya produkter [4].

#### 2.3.1.4 Mekanisk återvinning i Finland

I en undersökning utförd av Dahlbo m.fl. om återvinningspotentialen för plastförpackningar i Finland framgår det att finländarna genererar 18 kg plastavfall per person och år [1]. Andelen homogena plaster är 80%, vilket gör att en stor del av det plastavfall som uppkommer i Finland skulle vara relativt enkel att återvinna på mekanisk väg [1]. Än så länge är andelen plast som återvinns mekaniskt ganska låg och i Finland finns bara en enda anläggning som utför mekanisk återvinning av plast [36]. För tillfället sker all mekanisk återvinning i Finland vid Fortums (Fortum Waste Solutions Abp) plastreturraffinaderi i Riihimäki [37]. Plasten som återvinns är källsorterat plastförpackningsavfall från hushållen och plastavfall från jordbruk, industri och dagligvaruhandeln [36,37]. Plasten sorteras först med hjälp av IR, sedan tvättas den innan den smälts ner och blandas med nödvändiga tillsatsmedel innan den

till slut granuleras [37]. Produkten som erhålls är små gryn av plast som kan användas som råmaterial vid tillverkning av nya plastprodukter, som till exempel plastpåsar [36]. Den återvunna plasten kan också användas vid tillverkning av plastprofiler, Fortums CIRCO-material. Materialet kan användas till samma områden som trä, som exempelvis staket. CIRCO består av 100% återvunnen plast och innehåller inte polyvinylklorid eller andra skadliga ämnen [38]. Det är lätt att hålla rent och tack vare tillsats av UV-stabilisatorer i plasten tappar den inte färg även om den utsätts för solljus [38].

### **2.3.2 Kemisk återvinning**

Kemisk återvinning är en metod som blir allt vanligare när det blir allt högre krav på att öka den andel plastförpackningsavfall som återvinns [4]. Termen kemisk återvinning kommer från att den kemiska strukturen hos polymeren förändras genom kemisk eller termokemisk behandling. Vid kemisk återvinning bryts polymeren ner till kortare kolväten, i form av vätska eller gas, som kan användas för tillverkning av nya polymerer eller som råvara för petrokemiska produkter som olja [39].

Det material som erhålls vid mekanisk återvinning har begränsad användbarhet eftersom det inte får användas i kontakt med livsmedel och läkemedel. Plast gjord på återvunna monomerer från kemisk återvinning har inte samma restriktioner vilket ger ett bredare användningsområde. Priset för kemiskt återvunna polymerer är i dagsläget högre än för plast framställd från fossila råmaterial, vilket gör att användningen av kemiskt återvunna polymerer inte är lönsamt [4].

Den största fördelen med kemisk återvinning jämfört med mekanisk återvinning är att kraven på den plast som återvinns är mycket lägre. På detta sätt kan även heterogena och förorenade plast användas som råvara, som annars skulle ha gått till förbränning eller deponi [39]. Kemisk återvinning bidrar till att en större del av plastavfallet kan återvinnas, vilket är ett bra för miljön. Om en högre andel av plastavfallet går till återvinning leder det till att behovet av fossila råvaror sjunker och koldioxidutsläppen minskar [4].

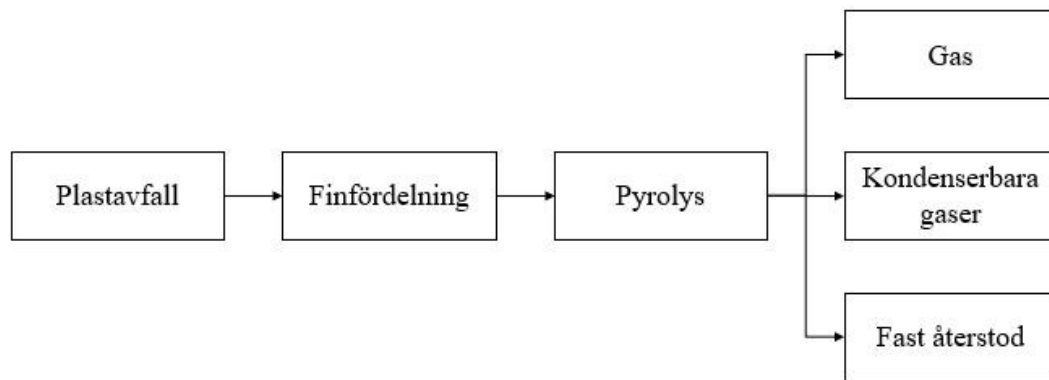
De två viktigaste och mest använda metoderna för kemisk återvinning som används idag är pyrolys och förgasning [39], vilka är de metoder som kommer att behandlas i detta arbete. Enligt en rapport sammanställd av Ricardo Energy & Environment från 2017 finns det globalt 15 olika företag som totalt driver 87 olika pyrolysanläggningar där plastavfall behandlas [40]. Anläggningarna varierar i storlek, men i medeltal kan en anläggning behandla 80 ton plast per dygn [40]. Förgasningsanläggningar för blandat avfall finns redan, men inte anläggningar som enbart behandlar plastavfall. Som exempel kan nämnas Lahti Energia:s anläggning Kymijärvi II i Lahtis, Finland, som utvecklats av Valmet [41]. I förgasningsanläggning behandlas avfall, inklusive plastavfall. Avfallet förgasas och bildar en gas som har en hög halt av metan, vätgas och koldioxid, men även föroreningar som zink, klor och alkalimetaller. Gasen kyls ner så att föroreningarna övergår i fasta fasen som sedan kan separeras med hjälp av keramiska filter. Den reade gasen kan sedan förbrännas för att ge värme och elektricitet [42].

### *2.3.2.1 Pyrolys*

Pyrolys innebär termisk nedbrytning av polymerkedjor i en syrefri miljö, med eller utan en katalysator närvarande [16]. Pyrolys sker i en syrefri miljö vid en temperatur mellan 250–900°C, vanligen mellan 400–500°C [40,43]. Vid pyrolys av plast sönderfaller polymerstrukturen i materialet ner till mindre beståndsdelar på grund av den höga temperaturen. När bränslet sönderfaller vid pyrolys bildas en fast fas och en gasfas. Gasfasen består av både kondenserbara och icke-kondenserbara gaser [4]. I litteraturen är det vanligt att tala om att pyrolys ger tre olika produktfraktioner, nämligen gas (icke-kondenserbara gaser), vätska (kondenserbara gaser) och fast restprodukt.

Figur 8 ger en schematisk bild av en pyrolysanläggning. Plastavfallet finfördelas först innan det förs in i reaktorn. De olika produktfraktionerna samlas upp och separeras sedan från varandra, baserat på deras kemiska egenskaper [16].





**Figur 8** Flödesschema för behandling av plastavfall i en pyrolysanläggning, sammansatt från [15].

Pyrolysis är ett alternativ när det kommer till behandling av sådant plastavfall som inte lämpar sig för mekanisk återvinning. Vid pyrolysis kan heterogena avfallsströmmar användas, och jämfört med mekanisk återvinning krävs inga större ansträngningar när det kommer till separering och tvättning [4]. Som tidigare diskuterats i detta arbete är råolja den huvudsakliga råvaran vid tillverkning av plast. Genom pyrolysis kan plastavfallet brytas ner till sina ursprungliga beståndsdelar, som kan användas för att endera göra ny plast eller för att utvinna viktiga bränslen och kemikalier [44].

### 2.3.2.1.1 Produkter vid pyrolysis

Som tidigare nämnts bildas en gasfas och en fast fas vid pyrolysis. Kondenserbara gaser bildar vid snabb nedkylning den så kallade vätskefasen, eller pyrolysoljan. Vätskefasen består av oljor och vaxer uppbyggda av långa kolvätekedjor i form av alkaner, alkener, cykloalkaner och aromatiska kolväten [44]. Pyrolysoljan är den önskade produkten från pyrolysis, eftersom den kan förädlas vidare i ett petrokemiskt raffinaderi till mera värdefulla kemikalier som t.ex. bensen, toluen och andra aromatiska kolväten [16,44]. Pyrolysolja från PE, PP och PS har ett högt värmevärde och kan användas som råvara för bränslen för motorer [16]. Pyrolysolja från PET lämpar sig inte för detta ändamål eftersom att PET innehåller bensoesyra som innehåller aromatiska grupper vilket sänker värmevärdet och gör pyrolysoljan korrosiv

[26]. Olja från PET har även ett lägre värmevärde än pyrolysolja från PE, PP och PS på grund av att PET även innehåller syreatomer [45].

Även om det är en hög andel kondenserbara gaser som eftersträvas vid pyrolys bildas alltid en del icke-kondenserbara gaser. Icke-kondenserbara fasen består av små lätta gaser såsom kortare alkaner och alkener som inte kondenseras [44]. Små gasmolekyler är mera stabila vilket är orsaken till att gasfasen till största del består av lätta kolväten [16]. I en undersökning utförd av Williams och Williams (1997) pyrolyserades de vanligaste polymererna en och en, däribland HDPE, LDPE, PP, PS och PET [46]. Resultaten visade att gasfasen som uppkom vid pyrolys av varje typ av polymer består av vätgas, metan, etan, eten, propan, propen, butan och buten [46]. Andelen gas som bildas är generellt låg, men har ett mycket högt värmevärde på 45–50 MJ/kg. Gasen kan brännas för att producera energi som kan användas för att täcka en del av pyrolysanläggningens energibehov [39].

Den fasta fasen bildas som restprodukt vid pyrolyprocessen. Den utgörs främst av oorganiskt material som kommit in med bränslet och en del tunga kolväten. Pyrolys av rena polymerer ger en väldigt låg andel fast restprodukt eftersom omkring 99% av vikten består av brännbart material [26]. Plastavfall innehåller både tillsatsmedel och andra kontamineringsämnen vilket leder till en större mängd fast restprodukt. Den fasta återstoden har ett värmevärde på 23–36 MJ/kg och kan användas som bränsle för energiutvinning [16]. Andra användningsområden är som byggmaterial eller för adsorption av tungmetaller vid avloppsvattenrening [26].

Genom att undersöka de olika polymerernas innehåll av fukt, brännbart material och aska genom en så kallad *proximativ analys* (eng. *proximate analysis*) kan slutproduktens sammansättning av gas, olja och fast fas uppskattas [26]. Andel brännbart material och andel aska är de två faktorer som har störst påverkan på andelen vätskefas som bildas [39]. En hög andel brännbart material ger en hög andel av pyrolysolja, medan en hög askhalt ger en högre andel av gas och fast återstod [26,39]. Plaster har en hög andel brännbart material och generellt en låg andel aska, vilket gör att även heterogent plastavfall lämpar sig för behandling genom pyrolys [26].

Syftet med pyrolys är att få värdefulla produkter som kan användas som råmaterial för framställning av bränslen och för kemikalier. Kolväten som kan användas för framställning av fordonsbränsle såsom bensin och diesel är eftertraktade, men även

lättare kolväten, till exempel eten, propen och buten, kan användas som råvara inom den petrokemiska industrin [26]. Typen av polymer påverkar vilken typ av produkt som erhålls och vad som är den önskvärda slutprodukten att använda oljan till. Kokpunkten är den faktor som mest påverkar till vilket ändamål pyrolysoljan kan användas. Som exempel kan nämnas att bensin tillverkas av kolväten med en kokpunkt på 35–185°C medan de kolväten som används vid framställning av diesel bör ha en kokpunkt på 180–350°C [16].

#### 2.3.2.1.2 Faktorer som påverkar pyrolyprocessen

Vilken produktfördelning som erhålls vid pyrolys beror på olika faktorer, så som temperatur, typ av material, uppehållstid och gasmedia. Också om pyrolyseringen sker med katalysator närvarande påverkas både slutprodukten och reaktionstiden.

##### *Typ av polymer*

Vilken typ av polymer som pyrolyseras har en stor betydelse för hur fraktionsfördelningen av gas, vätska och fast fas kommer att se ut. I detta arbete behandlas PE, PP, PS och PET. PE och PP är polyolefina plaster som består till ungefär 85% av kol. Pyrolys av polyolefina plaster ger en stor andel pyrolysolja bestående av mestadels långa kolkedjor. Polyaromatiska plaster som framställs genom polymerisering av aromatiska kolväten som exempelvis PS ger i sin tur en pyrolysolja med en hög andel aromatiska kolväten [16].

##### *Temperatur*

Temperaturen är den faktor som har störst påverkan, eftersom det är temperaturen som orsakar att polymeren bryts ner. Vid höga temperaturer som överstiger 500°C utgör gasfasen den största andelen av de produkter som produceras [26]. Vid högre temperaturer bryts kolkedjorna ner snabbare vilket ger en högre andel lätta kolväten och halten oljor och fast fas minskar [16]. En lämplig temperatur för att erhålla en större andel flytande fas ligger mellan 300–500°C [26]. Vid temperaturer som

överstiger 800°C bildas nästan bara aromatiska kolväten och korta, lätta kolväten som metan och etan [39].

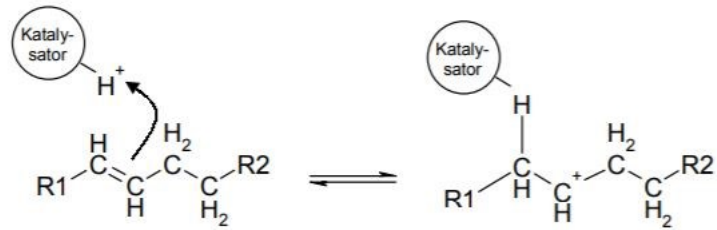
### *Atmosfär*

Pyrolysreaktionen sker i en inert atmosfär där gasen enbart är närvarande för att transportera den förångade produkten. Flera olika gaser kan användas som transportgas vid pyrolys, som till exempel kväve, helium, argon och väte. Gasen deltar inte i reaktionen, men påverkar ändå fördelningen av produkter. Med lättare gaser som väte bildas en högre andel pyrolysoljor. Den gas som används mest vid studier av pyrolys är dock kväve eftersom det är enklare och säkrare att hantera [26].

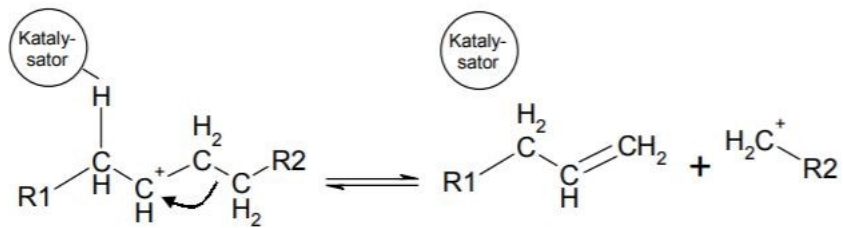
Gasens flödes hastighet inverkar också på produktfördelningen i och med att den påverkar gasens uppehållstid [26]. En långsam flödes hastighet ger en större mängd fast restprodukt. Detta orsakas av att en långsam flödes hastighet ger en längre kontakttid mellan plast och gas. Nedbrytningen av plasten blir långsammare, vilket ökar halten av fasta fasen. Störst andel av önskade kolväten fås om gasen har en snabb flödes hastighet, det vill säga om kontakttiden mellan plast och gas är så kort som möjligt [26].

### *Katalysator*

Med katalysator avses ett ämne, vars närvaro ökar reaktionshastigheten för en kemisk reaktion utan att själv förbrukas. Den vanligaste typen av katalysator som används vid pyrolys är zeoliter [43]. Zeoliter är uppbyggda av kiseldioxid där en del av kiselatomerna är utbytta mot aluminium vilket leder till att katalysatorn blir negativt laddad [43,47]. Den negativa laddningen gör att katalysatorn attraherar vätejoner som binder till dess yta. Vätejonen i sin tur attraherar dubbelbindningen i en kolvätekedja. När det ena elektronparet från dubbelbindningen binder till vätejonen på katalysatorn bildas en karboniumjon, vilket kan ses i figur 9. I figur 10 sker själva klyvningen av kolkedjan genom att elektronparet i  $\beta$ -bindningen, det vill säga den andra bindningen räknat från karboniumjonen, förflyttas till karboniumjonen vilket i sin tur leder till att molekylén klyvs [47].



**Figur 9** Vätejonen på katalysatorns yta attraherar dubbelbindningen i kolkedjan [47].



**Figur 10** Klyvning av polymerkedjan [47].

Pyrolys med katalysator närvarande ger flera fördelar, så som snabbare reaktionshastighet vid en lägre temperatur och förbättrar kvaliteten på slutprodukten. En snabbare reaktionshastighet leder till att uppehållstiden i reaktorn blir kortare och hela processen blir därmed snabbare [43]. Pyrolys är en endoterm process som kräver att värme tillförs utifrån. Genom att tillsätta katalysator kan reaktioner ske även vid lägre temperaturer vilket sparar energi [26]. Katalysatorer förbättrar också selektiviteten, vilket innebär att distributionen av olika kolväten förändras. Det ger i sin tur en pyrolysolja bestående av en större andel viktiga kolväten, som inte har lika stort behov av uppgradering före vidare användning [26,39].

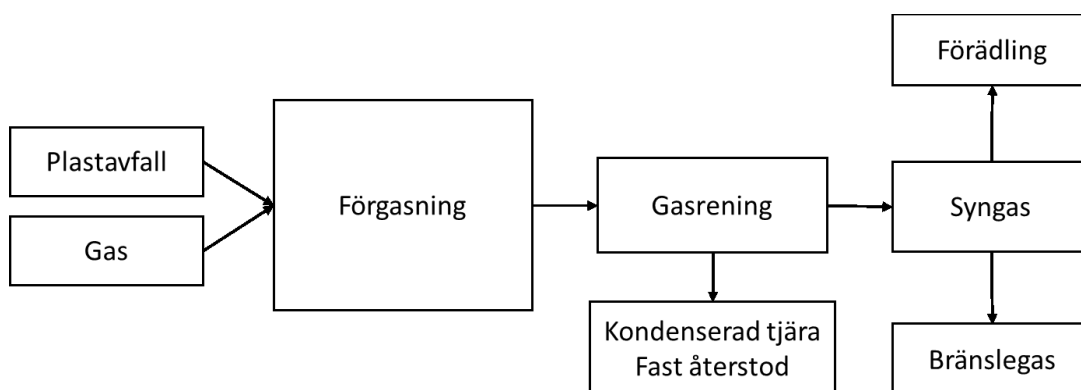
Katalysatorer kan delas in i två olika kategorier, homogena och heterogena [39]. Homogena katalysatorer är i vätskefas och blandas med plasten, medan heterogena katalysatorer består av fast material [39,43]. Vid pyrolys av plastavfall är det främst heterogena katalysatorer som används eftersom det är enklare att separera och återanvända fasta katalysatorpartiklar [39].

### *Blandade plaster och plastavfall*

Plastavfall kan pyrolyseras även om det består av olika typer av polymerer och innehåller additiv och kontamineringsämnen. Polymerer med liknande fysikaliska och kemiska egenskaper kan pyrolyseras samtidigt [45]. Blandade plaster ger en lägre andel av pyrolysolja, men kvaliteten och sammansättningen är likvärdig den av pyrolysolja från enskilda plaster, vilket gör den lämpad att använda som råvara för petrokemiska produkter [26]. Additiv och tillsatsmedel ger inte problem vid pyrolys eftersom de stannar i fasta fasen [48]. Kvaliteten av slutprodukten kan påverkas vid pyrolys av blandade plaster vilket är värt att tänka på om en hög kvalitet krävs [48].

### *2.3.2.2 Förgasning*

Förgasning innebär att organiskt material omvandlas till gas i ett underskott av syre vid 800–1400°C. Gasen som erhålls kallas syntetisk gas, eller syngas [45]. Gasblandning består huvudsakligen av vätegas ( $H_2$ ) och kolmonoxid ( $CO$ ), men innehåller även koldioxid ( $CO_2$ ), kvävgas ( $N_2$ ), metan ( $CH_4$ ) och andra lätta kolväten [48]. Vid förgasning uppstår förutom syngas också en fast återstod och tjära, i form av kondenserbara gaser, som biprodukt [46]. I figur 11 ges en schematisk bild över hur en förgasningsanläggning fungerar. Avfall och gas matas in i reaktorn och ut kommer syngas, tjära och fasta restprodukter.



**Figur 11** Schematisk bild över en förgasningsanläggning, sammansatt från [49].

Andelen tjära som bildas utgör mellan 0,1 till 10 procentenheter av ursprungsmassan. Halten tjära som bildas är lägre när luft används som oxidationsmedel i jämförelse med när ånga används [48]. Ifall gasen skall användas som bränslegas i pannor får tjärhalten inte överskrida  $10 \text{ g/Nm}^3$  för att minimera problem så som beläggningar och erosion i pannan och på överhettarna [39,48]. Om syngasen skall användas till framställning av kemikalier är den tillåtna halten tjära lägre [48]. Syngas som erhålls när plast förgasas innehåller oftast höga halter av tjära, vilket gör att gasen först måste genomgå en noggrann gasrening innan den kan användas för vidare förädling [48].

Vid förgasning används luft, vattenånga eller rent syre som oxidationsmedel [4]. Luft är det billigaste alternativet, men ger sämre kvalitet på syngasen. Luftens kväve ger en gas av lägre kvalitet med lägre värmevärde [45]. Sett ur ett miljöperspektiv är luft ett dåligt alternativ eftersom att kvävet bidrar till högre halter av skadliga kväveoxider [4]. Vid förgasning med luft erhålls en syngas med värmevärde i storleksordningen 6–8  $\text{MJ/m}^3$ , som främst används till energiproduktion [48]. Användning av ånga som oxidationsmedel ger en syngas med ett mycket högre värmevärde på omkring 15  $\text{MJ/m}^3$ , vars sammansättning gör att den är mera lämpad för att använda som råvara vid kemikalieframställning [48]. Gasens sammansättning styrs alltså av oxidationsmedlet och sammansättningen styr i stor grad till vilket ändamål gasen kan användas.

Syngas är en energirik gas som kan användas till framställning av diverse komponenter eller förbrännas i en panna för energiåtervinning [39]. Ifall gasen ska användas som råmaterial för framställning av kemikalier får syngasen inte vara kontaminerad med oxidationsgasen, vilket innebär att luft inte kan användas [45]. Förgasning med syre eller ånga ger en syngas med högre andel  $\text{H}_2$  [48].

Plastavfall är dock problematiskt att förgasa på grund av plastavfallets egenskaper. Låg termisk konduktivitet, klibbighet och hög andel brännbart material försvårar förgasningen [48]. Den höga halten av brännbart material leder till att en högre halt av tjära bildas i jämförelse med andra bränslen [39]. Vid förgasnings ställs vissa krav på materialet, så som partikelstorlek och fukthalt. Plastavfall har en varierande nivå av partikelstorlek, fukthalt och värmevärde. Avfallet måste först genomgå en viss förbehandling, såsom finfördelning och torkning innan det kan föras in i reaktorn [39].

#### 2.3.2.2.1 Energiåtervinning via förgasning

Förgasning är också användbart vid energiåtervinning. Genom att först förgasa bränslet och sedan bränna gasen kan man höja effektiviteten vid energiproduktion eftersom gasen har ett högre värmevärde än själva bränslet. När avfall förgasas innehåller slutprodukten förutom de gaser som nämnts tidigare även en del föroreningar, som ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) och vätesulfid ( $\text{H}_2\text{S}$ ), alkalimetaller och tjära. Gasen genomgår en reningsprocess för att minska andelen icke-önskvärda föroreningar innan den förs vidare till förbränningssteget. Att först förgasa bränslet är också bra med tanke på miljön, eftersom att de skadliga föroreningar renas bort redan innan förbränningen, och det som förbränns är rena gaser [4].

#### 2.3.3 Energiåtervinning

Det plastavfall som inte lämpar sig för någon annan typ av återvinning går till energiåtervinning. Energiåtervinning innebär att avfallet bränns för att omvandla den energi som finns bunden i plastavfallet till värme, ånga och elektricitet [39]. Energiinnehållet i plastavfall kan jämföras med det i olja, med ett värmevärde på över 40 MJ/kg [4].

Förbränning är det effektivaste och mest ekonomiskt lönsamma sättet att behandla plastavfall, speciellt om det är heterogent och smutsigt [17]. Fördelen med förbränning är att energin kan tas tillvara och minskar på den mängd avfall som annars går till deponi [17]. Nackdelen med förbränning jämfört med mekanisk och kemisk återvinning är dock att energiåtervinning inte minskar på behovet av fossila bränslen. Plastavfall är ett billigt bränslealternativ, som till största delen av kol och väte, som vid förbränning bildar vatten och koldioxid [4,16].



### 2.3.3.1 Förbränning av plastavfall

Förbränning av fasta bränslen som till exempel biomassa och stenkol sker i tre olika steg: torkning, pyrolysis och förbränning av koksresten. Vid torkning förångas fukten och bränslet torkas. Vid pyrolysis förångas de flyktiga beståndsdelar som finns i bränslet. De flyktiga gaserna antänds och förbränns ovanför bränslebädden. När bränslet glöder har alla flyktiga beståndsdelar brunnit upp och det sker en så kallad restförbränning, där det brännbara materialet oxideras. Efter förbränningen blir det icke-brännbara materialet kvar som aska [50]. Plastavfall beter sig inte på samma sätt när det brinner. När det polymera materialet hettas upp bryts bindningarna i polymerkedjorna vilket leder till att materialet smälter. Smältan förångas sedan innan den antänds [51].

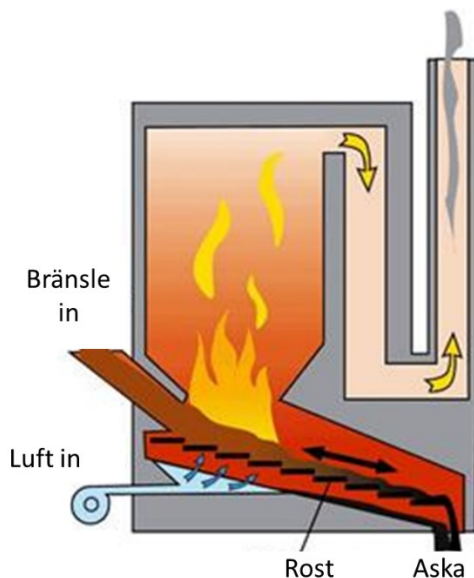
Vid energiåtervinning finns två olika typer av anläggningar. I ett värmeverk omvandlas den energi som finns bunden i avfallet till värme, medan det i ett kraftvärmeverk produceras både värme och elektricitet [52]. I ett kraftvärmeverk överförs värmen från rökgasen till vatten som hettas upp till ånga med hög temperatur och högt tryck. Ångan leds till en ångturbin som är kopplad till en elgenerator. Efter turbinen har ångan fortfarande en hög temperatur och värmen därifrån kan överföras till fjärrvärmenätet [52]. Vid avfallsförbränning används främst tre olika typer av förbränningspannor: rosterpanna, fluidiserad bädd och roterande ugn.

#### 2.3.3.1.1 Olika panntyper

##### *Rosterpanna*

Rosterpanna är den mest traditionella panntypen. I en rosterpanna sker förbränningen på ett galler som finns i botten av pannan. Bränslet matas in på ena sidan av bandet och askan matas ut i andra ändan. Gallret kan vara rörligt eller fixerat. Ett rörligt galler transporterar bränslet neråt i pannan i en jämn takt medan det på ett fixerat galler glider nedåt tack vare gravitationen [52]. Ett rörligt galler gör det lättare att kontrollera uppehållstiden för bränslet. Det minskar även risken för att askan smälter och formar beläggningar på gallret [53].

För att få en så fullständig förbränning som möjligt krävs det att bränsletjockleken på rosterbandet hålls jämn och att bandet rör sig så pass sakta att fullständig förbränning hinner ske innan bränslet når slutet av gallret. I en rosterpanna matas avfallet in och rör sig sakta på rosterbädden. Luft tillförs på flera ställen under gallret för att ge en så bra förbränning som möjligt [52]. När plastavfallet bränns i en rosterpanna krävs ingen förbehandling [52]. En schematisk bild över en rosterpanna ges i figur 12.



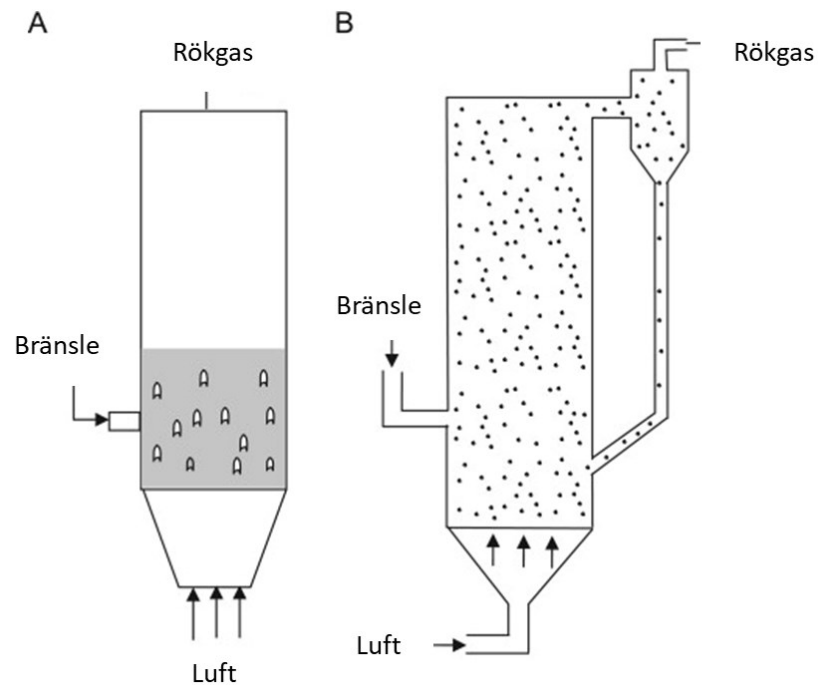
**Figur 12** Schematisk bild över rosterpanna, modifierad från [53].

### *Fluidiserad bädd*

I en fluidiserad bädd (FB) består bäddmaterialet vanligen av sand, som hålls i ett flytande tillstånd genom att en luftström leds in i botten av pannan [54]. Sanden har bra värmeöverföring och det turbulenta flödet ger en bra omblandning av bränsle och bäddmaterial, vilket ger bra förbränning [55]. Temperaturen i en FB-panna ligger mellan 800–900°C [55]. De två vanligaste modellerna av pannor med fluidiserad bädd är bubblande fluidiserad bädd (BFB) och cirkulerande fluidiserad bädd (CFB) [54].

I figur 13 ges en schematisk bild av dessa två varianter. I en BFB-panna införs luft underifrån i en tillräckligt hög hastighet för att hålla bädden flytande. I en CFB-panna har luftströmmen en så hög hastighet att bränsle- och sandpartiklar kan följa med

rökgasen upp. Av den orsaken leds rökgasen genom en cyklon för att separera de fasta partiklarna från rökgasen. De fasta partiklarna recirkuleras till pannan [56].



**Figur 13** Schematisk bild över en BFB-panna (A) och en CFB-panna (B). Modifierad från [57].

### *Roterande ugn*

Plastavfall kan också brännas i en så kallad roterande ugn (eng. *rotary kiln*). Ugnen består av två delar. I den första delen sker torkning och antändning av avfallet och den andra delen utgörs av en roterande förbränningsugn. Den roterande ugnen är formad som en cylinder och roteras sakta med hjälp av en elektrisk motor [58]. Avfallet bränns i ugnen och leds sedan vidare till en så kallad efterbrännkammare (eng. *post-combustion chamber*) vid höga temperaturer (900–1200°C) [16]. I efterbrännkammaren säkerställs att allt brännbart material och skadliga rökgaser som kolmonoxid oxideras fullständigt [59]. Efteråt kyls rökgasen ner till 230–300°C och förs vidare till rökgasrening. Partikelstorleken på bränslet bör inte vara större än 10x10x10 cm. Ifall bränslet är större än så krävs finfördelning som förbehandling [16].

En typ av roterande panna är cementugnar. I Europa används en stor del av plastavfallet som bränsle till cementugnar [17]. Framställning av cement är en energikrävande process som kräver stora mängder bränsle. Genom att använda plastavfall kan andelen fossila bränslen som används minskas. Vid cementtillverkning används kalksten, lera och gips som råmaterial. Kalkstenen mals ner och matas in i en roterande cementugn [16]. Bränslet matas in i ena ändan av ugnen och råmaterialet i den andra. Den heta rökgasen i motsatt riktning mot råmaterialet. Eftersom cementugnen är så lång får både bränslet och rökgasen en lång uppehållstid vid höga temperaturer [16].

### *2.3.3.2 Föroreningar från förbränning av plastavfall*

Oberoende av vilken typ av förbränningsanläggning som används så förbränns avfall med ett överskott av syre för att säkerställa att en fullständig oxidering av materialet sker [55]. Detta leder i sin tur till att mera rökgaser bildas, vilket är en förlust både till energi som går till spillo och med tanke på den mängd energi som går åt till rökgasreningsprocessen [55]. Förbränning av plastavfall kräver mera avancerad kontroll på rökgasen och utsläpp, vilka regleras av EU:s direktiv för förbränning av farligt avfall [4]. Förbränning av plastavfall förknippas med utsläpp av kolmonoxid (CO), kväveoxider (NO<sub>x</sub>) och svaveloxider (SO<sub>x</sub>) [27,54]. CO bildas vid ofullständig förbränning, det vill säga när syrehalten är för låg [54]. SO<sub>x</sub> bildas när det svavel som finns bundet i avfallet oxideras [54].

NO<sub>x</sub> är ett samlingsnamn för de kvävoxider som bildas vid förbränning, främst i form av kvänoxid (NO) eller dikväveoxid (N<sub>2</sub>O) [54]. NO-utsläpp är förknippat med försurning och övergödning av miljön, medan N<sub>2</sub>O klassas som en växthusgas som bryter ner ozonskiktet [54]. NO utgör den största delen av kväveutsläpp från förbränning [54]. Kvävet kan härstamma både från bränslet och från förbränningsluften.

När kvävet i bränslet reagerar med syre betecknas det bränsle-NO<sub>x</sub> medan det kväveoxider som härstammar från att det syre och kväve som finns i luften reagerar med varandra benämns termisk NO<sub>x</sub> [60]. Termisk NO<sub>x</sub> börjar bildas i större

utsträckning enbart om temperaturen överstiger 1200–1300°C [60]. Kvävet i bränslet kan vara bundet till väte i form av ammoniak (NH<sub>3</sub>) eller bundet till kol i form av vätecyanid (HCN) [54]. Bränslen med en hög andel kol innehåller mycket kväve bundet till heterocykliska ringar vilket ger en högre halt NH<sub>3</sub>, medan bränslen med låg kolhalt innehåller kväve främst i form av aminer, vilket ger mera HCN. NH<sub>3</sub> reagerar vidare och bildar NO och N<sub>2</sub>, medan det främst är HCN som orsakar N<sub>2</sub>O [54]. Plastavfall har en hög andel kol, vilket gör att den största andelen kväve är bundet som NH<sub>3</sub> [16,54]. Vid förbränning av plastavfall bildas mera NH<sub>3</sub> än HCN och andelen N<sub>2</sub>O blir därför lägre, medan den totala mängden av kväveutsläpp inte påverkas. Den totala NO<sub>x</sub>-halten vid förbränning av plast är ändå lägre än vid förbränning av andra bränsle [16].

Vid plastförbränning kan även hälsovådliga utsläpp bildas, som exempelvis dioxiner, tungmetaller och polycykliska aromatiska kolväten (PAH) [27]. Dioxiner är ett samlingsnamn för klorerade föroreningar som bildas vid förbränning av bränslen som innehåller klor, som till exempel biomassa och avfall [61]. Dioxiner är fettlösliga miljögifter som bryts ner långsamt. När dioxiner kommer ut i miljön ansamlas de i fettvävnaden på levande organismer och ackumuleras uppåt i näringskedjan [61]. Även tungmetaller har en liknande miljöpåverkan som dioxiner och ansamlas i fettvävnaden. PAH är en carcinogen förening som bildas vid ofullständig förbränning. Rökgasen som bildas innehåller även små askpartiklar som kan orsaka hälsoproblem vid inandning [27,54].

En effektiv rökgasrening krävs för att minimera utsläppen av skadliga och miljöfarliga ämnen som frigörs vid förbränning [16]. Utsläppshalten från avfallsförbränning är mera sträng än för andra konventionella bränslen, och regleras av EU [52]. Förutom rökgasrening är det även möjligt att minimera halten av skadliga ämnen som bildas genom att optimera olika parametrar, som till exempel lufthalt, temperatur och uppehållstid. På detta sätt kan man speciellt påverka den mängd av NO<sub>x</sub> och SO<sub>x</sub> som bildas [52].

### 3. Experimentell del

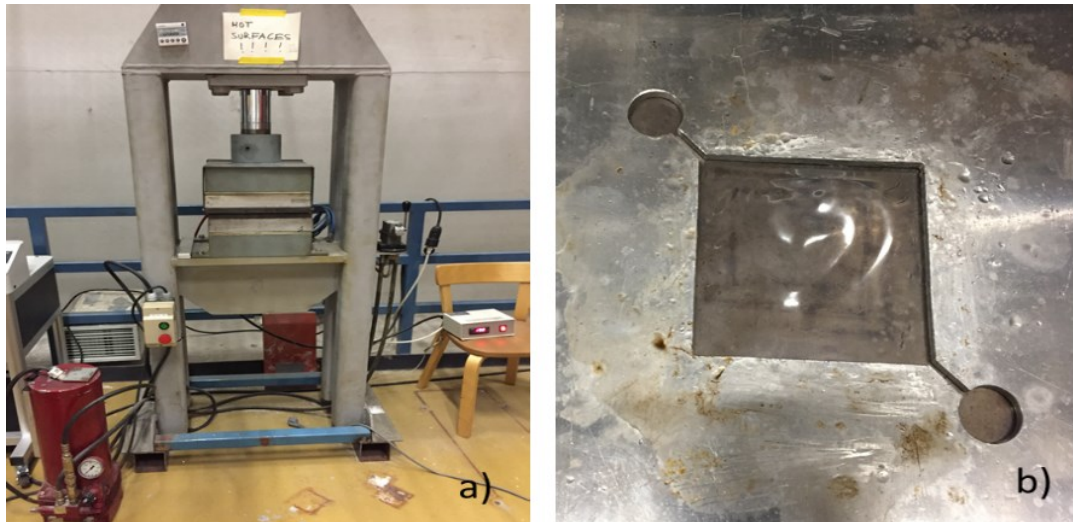
I denna avhandling har det experimentella arbetat delats upp i två olika delar. De metoder som använts är inaskning med analys av den erhållna askan med svepelektronmikroskopi och förbränning i en reaktor för enskilda bränslepartiklar. Prover av plastrejekt har erhållits från biogasanläggningen Biolinja Oy i Nystad, med vilka experimenten har utförts. Förbränningsexperiment har även utförts med rena plaster av de vanligaste polymererna som används till livsmedelsförpackningar för att undersöka hur plast reagerar vid förbränning.

#### 3.1 Förbehandling av prov

##### 3.1.1 Rena plaster

Rena plastgranulat av PP, LDPE, HDPE och PS pressades till tunna plattor med hjälp av en form av stål och en het press (eng. *hot press*). Formen var tillverkad av en 6mm tjock stålplatta, med en area på 10x10 cm. På plattan finns även två cirklar med en diameter på 1 cm i hörnen av formen, där överflödigt plast ansamlas vid pressningen. Pressen består av två tjocka metallplattor som hettas upp och pressas ihop.

Figur 14 visar pressen (a) och stålformen (b) som användes. Plastgranulaten sattes i formen som sedan sattes in mellan två tunna metallskivor. Formen med plastgranulat och de två tunna metallskivorna sattes sedan försiktigt in mellan de två skivorna i pressen. Trycket gjorde att plasten flöt ut när den smalt, vilket gav plastplattor med en jämn tjocklek. Överbliven plast rann ut på sidorna i de små runda hålen. Plattorna sågades sedan med en handsåg till mindre bitar i storleken 6x6x6 mm.



**Figur 14** Hetpressen (a) och formen (b) som användes vid tillverkning av plastplattor av rena polymerer.

### 3.1.2 Plastrejekt

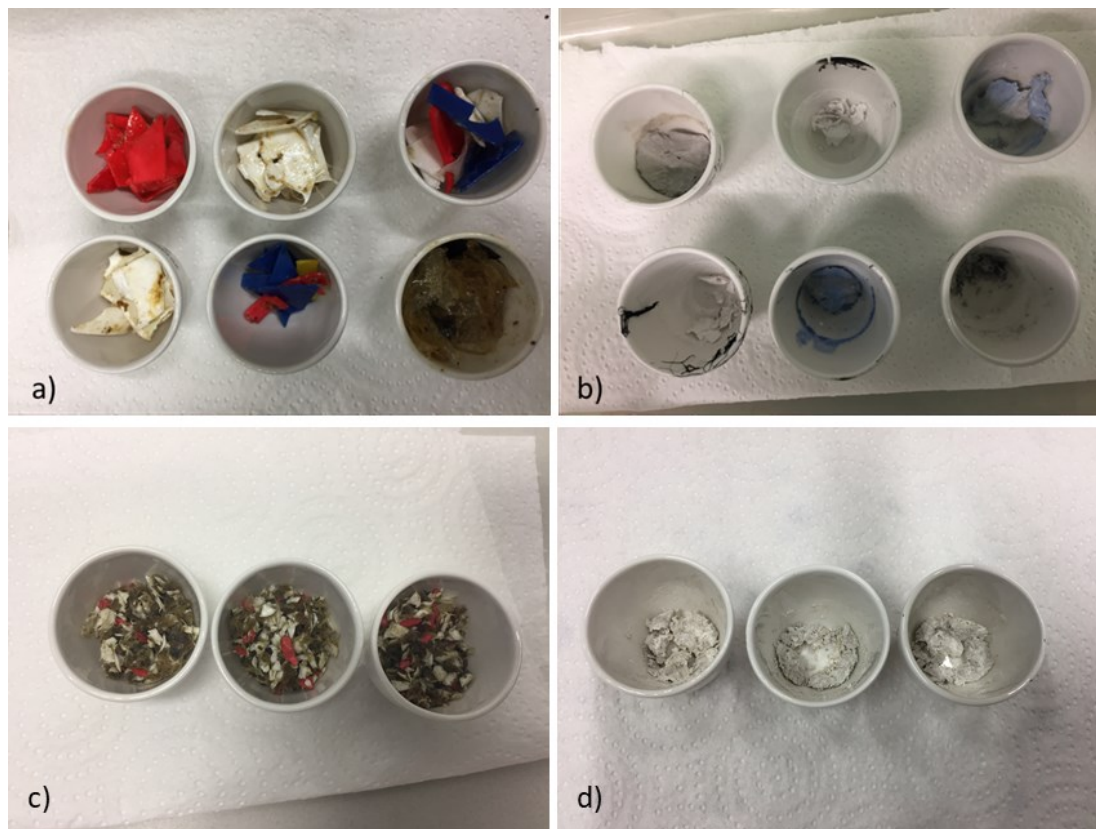
Plastrejektet som kom direkt från biogasanläggningen var heterogent, illaluktande och smutsigt. Rejektet måste först genomgå en homogenisering med hjälp av koldioxid-is och malning. Genom homogenisering var det möjligt att få partiklar med en diameter mindre än 4 mm. Det homogeniserade materialet pressades sedan för hand till pellets med vikten 0,2 gram. Figur 15 visar de olika delprodukterna (obehandlad, homogeniserad och färdiga pellets) vid pelletering av plastrejektet.



**Figur 15.** Obehandlat plastrejekt (a), homogeniserat plastrejekt (b) och pelleterat plastrejekt (c).

### 3.2 Inaskning + SEM-EDX

Inaskningen utfördes på plastrejektet för att undersöka provets kemiska sammansättning. Inaskningsexperimenten gjordes både med det heterogena plastrejektet och på det homogeniserade plastrejektet, för att undersöka hur kompositionen ändrades beroende på finfördelningen. Det icke-behandlade rejektet klipptes i mindre bitar, medan det homogeniserade rejektet inte krävde någon annan förbehandling. En provmängd på omkring 2,0 gram sattes i en degel, som sedan satte in i ugn och inaskades vid 500°C i 5 timmar. Provet vägdes både före och efter inaskningen, för att undersöka askhalten. Figur 16 visar både de homogeniserade och icke-homogeniserade rejektproven före och efter inaskningen.



**Figur 16** Icke-homogeniserade plastrejektet före (a) och efter (b) inaskningen, homogeniserat plastrejekt före (c) och efter (d) inaskningen.

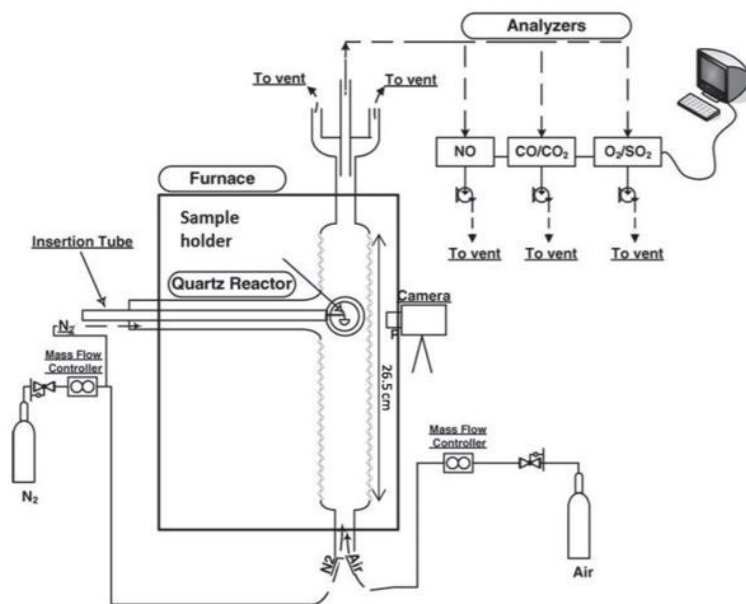
Den erhållna askan undersöktes med hjälp av svepelektronmikroskopi med röntgenemissionspektroskopi (SEM-EDX, eng. *Scanning Electron Microscopy* –



*Energy Dispersive X-ray*). SEM-EDX är ett avancerat verktyg för att karakterisera ytstrukturen och kompositionen av grundämnen i ett prov. Genom att skanna provet med en elektronstråle i vakuum kan en avbildning av provets yta ges. När elektronerna träffar provets yta sker reaktioner mellan elektronerna och provet vilket leder till att olika typer av signaler sänds ut från provet. De signaler som kan detekteras är sekundära elektroner (SE), bakåtspridda elektroner (BSE) och röntgenstrålning. SE ger information om provets morfologi och topografi och BSE ger kontraster i ytans sammansättning. En SEM-bild av provets yta skapas med hjälp av SE och BSE. På en bild som erhålls från SEM-EDX visas olika grundämnen i varierande mörkhetsgrad enligt principen ju tyngre grundämne desto ljusare färg. Röntgenstrålning som avges från provet används för att identifiera de olika grundämnena som provet innehåller [62].

### **3.3 Förbränningsexperiment och rökgasanalys**

NO- och CO<sub>2</sub>-utsläpp undersöktes med hjälp av en reaktor för enskilda bränslepartiklar (SPR, eng. *single-particle reactor*). Reaktorn består av en förbränningskammare i kvartsglas där temperatur och gasatmosfär kan justeras. Rökgasen som bildas från förbränningsprocessen analyseras för halten av CO, CO<sub>2</sub> och NO. En schematisk bild över reaktorn ges i figur 17.



**Figur 17** Schematisk bild över reaktorn för enskilda bränslepartiklar.

Provet sattes in i reaktorn med hjälp av en stav av kvarts med krok på ena ändan. Med staven kan provet flyttas från rumstemperatur till ugnen vid önskad temperatur inom loppet av några sekunder. Provhållaren bestod av en liten korg gjord av kvartsglas som hängdes i ändan på staven. Provhållaren vägdes först tom, sedan med provet i och efter förbränningen var klar vägdes den igen, för att bestämma hur mycket restprodukt som bildats.

Tabell 2 nedan listar de olika prov som brändes, ugnens temperatur och vilken gasblandning som användes. I detta experiment brändes rena polymerer (PP, PS, LDPE och HDPE), pellets av det homogeniserade plastrejektet, stenkol och biomassa. Samtliga förbränningsexperiment utfördes som tre stycken parallellprov. Rena plaster brändes först i en atmosfär med 10% O<sub>2</sub> och 90% N<sub>2</sub> och sedan med argon närvarande (10,5% argon, 89,5% N<sub>2</sub>) för att undersöka förekomsten av termisk NO<sub>x</sub>. Plastrejektet brändes vid olika temperaturer (800, 900 och 950°C) för att undersöka temperaturens inverkan på rökgasen sammansättning. Ett experiment gjordes också för att undersöka hur syrehalten i förbränningsgasen inverkar (3%, 10% och 18,1% vid 850°C). Under sista delen i den experimentella delen brändes även biomassa (pelleterade strån från vete) och stenkol för att ge en jämförelse av hur utsläpp från förbränning av konventionella bränslen skiljer sig från förbränning av plastavfallet.

**Tabell 2** Sammanfattning av temperatur och gassammansättning för samtliga prov som undersöktes med SPR.

Prov	°C	Gasen sammansättning
PP	850	10% O <sub>2</sub> + 90% N <sub>2</sub>
HDPE	850	10% O <sub>2</sub> + 90% N <sub>2</sub>
LDPE	850	10% O <sub>2</sub> + 90% N <sub>2</sub>
PS	850	10% O <sub>2</sub> + 90% N <sub>2</sub>
PP	850	10,5% Ar + 89,5% N <sub>2</sub>
HDPE	850	10,5% Ar + 89,5% N <sub>2</sub>
LDPE	850	10,5% Ar + 89,5% N <sub>2</sub>
PS	850	10,5% Ar + 89,5% N <sub>2</sub>
Rejekt	800	10% O <sub>2</sub> + 90% N <sub>2</sub>
Rejekt	900	10% O <sub>2</sub> + 90% N <sub>2</sub>
Rejekt	850	10% O <sub>2</sub> + 90% N <sub>2</sub>
Rejekt	850	10% O <sub>2</sub> + 90% N <sub>2</sub>
Rejekt	850	3% O <sub>2</sub> + 97% N <sub>2</sub>
Rejekt	850	18,1% O <sub>2</sub> + 81,9% N <sub>2</sub>
Vetestrå	850	10% O <sub>2</sub> + 90% N <sub>2</sub>
Stenkol	850	10% O <sub>2</sub> + 90% N <sub>2</sub>

### 3.4 Elementaranalys

För att få en bättre jämförelse mellan de olika bränsletyperna gjordes även en elementaranalys för HDPE, homogeniserat plastavfall, stenkol och biomassan. Via en elementaranalys kan halten kol, väte, kväve och svavel i provet undersöks. Principen för en bränsleanalys är att provet bränns vid hög temperatur med en kontrollerad tillförsel av syre. Vid förbränningen omvandlas det kol, väte, kväve och svavel som finns bundet i provet till koldioxid, vattenånga, kvävgas och svaveldioxid. Dessa gaser kan sedan detekteras med hjälp av gaskromatografi [63].

## 4. Resultat och diskussion

### 4.1 Inaskning + SEM-EDX

#### 4.1.1 Askhalt

Askhalten för provet undersöktes genom inaskning i ugn vid 500°C i 5 timmar. Rena plaster ger vid förbränning inte upphov till någon aska i och med att polymeren enbart är uppbyggd av kolväten, vilket vid förbränning slutligen bildar koldioxid och vatten. Det homogeniserade avfallet som undersöktes i avhandlingen består däremot både av polymerer och föroreningar. Plastmaterialet innehåller diverse tillsatsmedel, som tillsammans med oorganiska salter som finns i matrester, så som vanligt koksalt, bildar en fast, icke-brännbar återstod vid förbränning.

Tabell 3 sammanställer askhalten från samtliga inaskningsexperiment för både det homogeniserade och icke-homogeniserade plastavfallet. I degel 1–6 har icke-homogeniserat avfall inaskats. För det icke-homogeniserade avfallet varierar askhalten från 0,65 vikt% för den tunna platen i degel 6 till 1,57 vikt%, för den tjockare platen i degel 1. Från de tre inaskningsexperiment som utfördes på det homogeniserade avfallet visade resultaten att askhalten för de olika proven och hade en askhalt på 1,2–1,3 vikt%.

**Tabell 3** Data från inaskningsexperimenten och askhalten för både icke-homogeniserat (degel 1–6) och homogeniserat (degel 7–9) avfall.

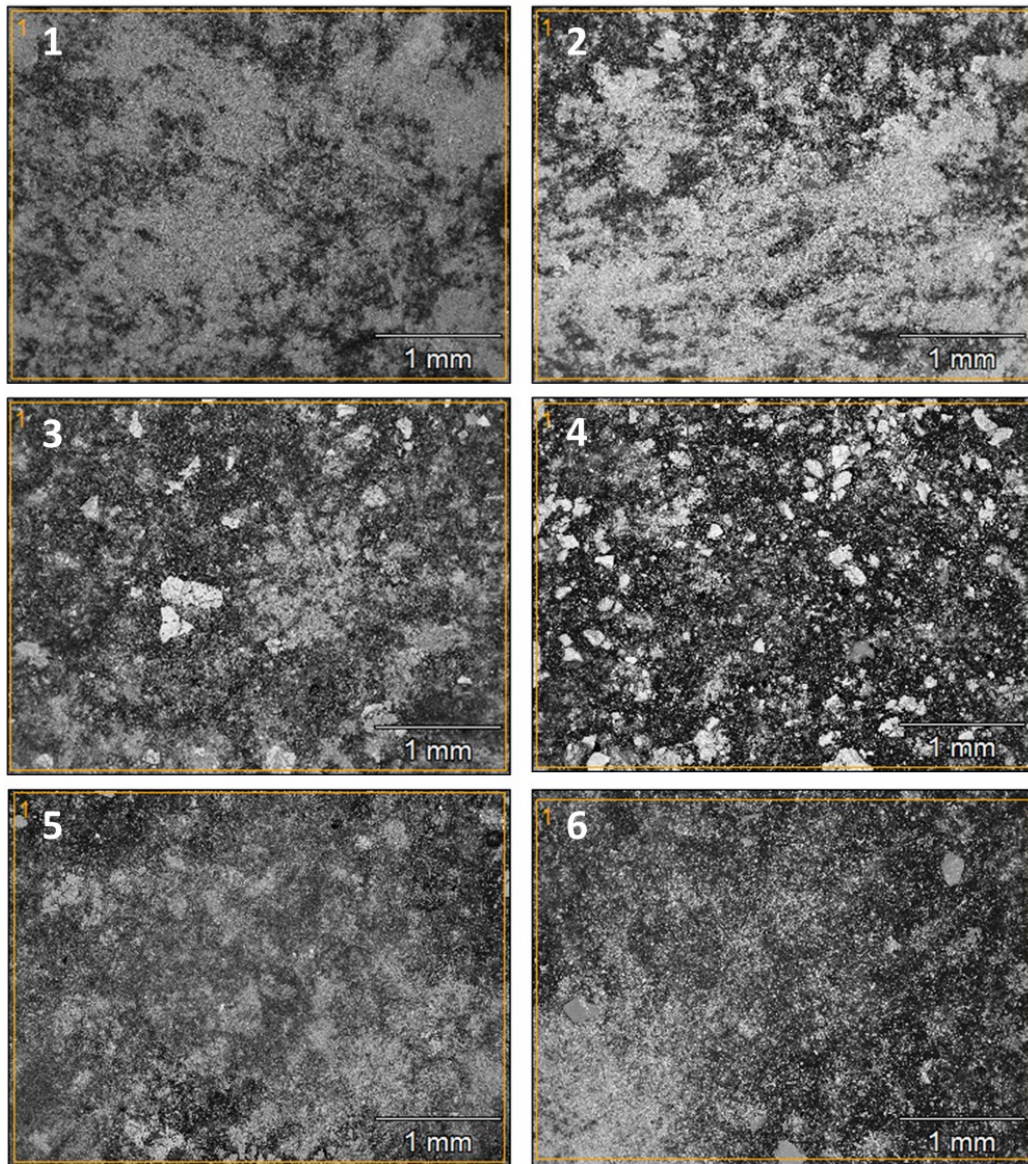
Degel	Prov (g)	Aska (g)	Askhalt (%)	Typ av plast
1	1,5359	0,0241	1,57	Färgad plast
2	1,6766	0,0171	1,02	Vit plast
3	1,7788	0,0207	1,16	Färgad + vit plast
4	1,2461	0,0149	1,20	Vit plast
5	0,838	0,0084	1,00	Färgad plast
6	1,3717	0,0089	0,65	Tunn plast
7	2,0393	0,0268	1,31	Plastrejekt
8	1,9956	0,0259	1,30	Plastrejekt
9	2,0761	0,025	1,20	Plastrejekt

Resultaten visar, som väntat, att askhalten varierar beroende på hurudan plast det är frågan om. De undersökta färgade plasterna har högre askhalt vilket kan förklaras utgående från att mera tillsatsmedel och då främst pigment krävs för färgad plast. Ett antagande har gjorts om att halten övriga kontamineringsämnen som fanns i proven var lika stora för samtliga prov.

#### **4.1.2 SEM-analys**

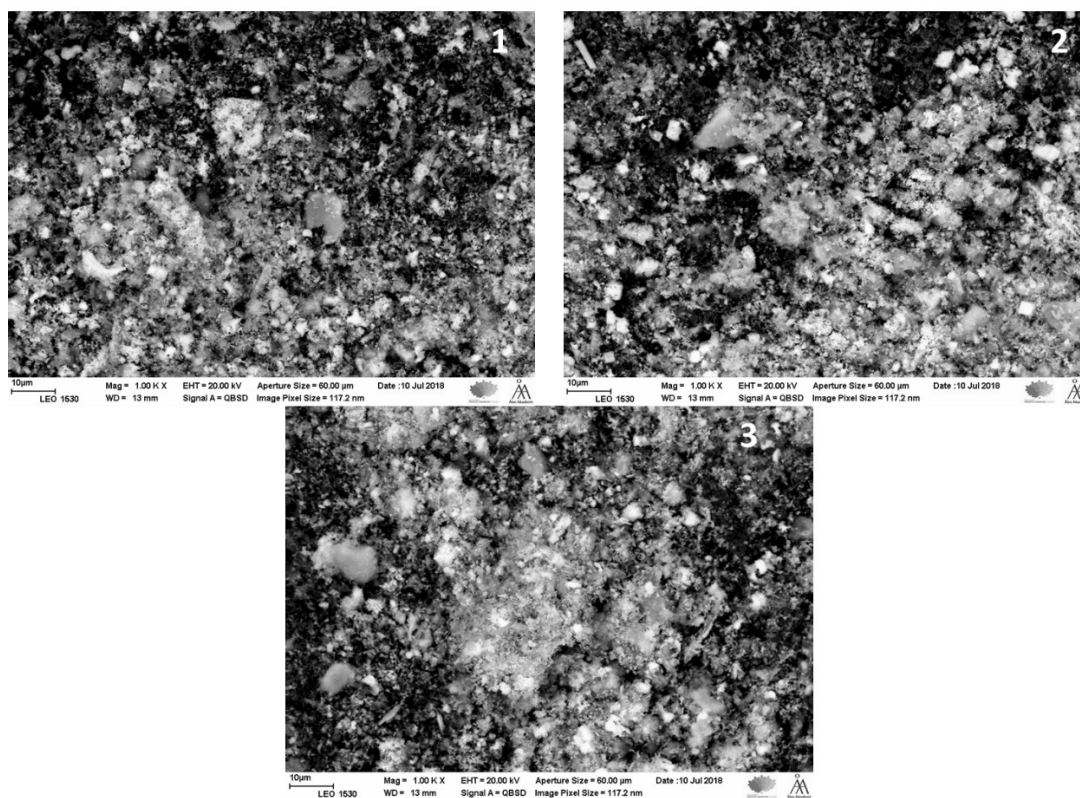
Askan som erhöles vid inaskningen från såväl det icke-homogeniserade plastrejektet som det homogeniserade avfallet analyserades med svepelektronmikroskopi. SEM-analysen utfördes för att undersöka vilka grundämnen som fanns i askan och på så sätt få en tydligare bild över vad plastrejektet innehöll.

I figur 18 återges SEM-bilderna från analysen av askan från det icke-homogeniserade plastavfallet. Bilderna för samtliga prov är tagna med 30 gångers förstoring och bilderna representerar ett område på ca 4x3 mm. Prov 1, 5 och 6 har liknande partikelstorlek och askan är mera homogen till utseendet jämfört med de övriga. Prov 2 har en homogen aska men den är ljusare än de andra, vilket indikerar att askan innehåller en större andel tunga grundämnen. Prov 3 och 4 har en aska som ser annorlunda ut, både till färg och partikelstorlek. Askan från dessa är inte lika homogen som de övriga och innehåller askpartiklar med en större partikelstorlek. Samtliga av de ljusa proven, nummer 2,3 och 4, bestod till största delen av vitfärgad plast så det var ett väntat resultat att dessa askor skulle ha ett liknande utseende och innehåll.



**Figur 18** SEM-bilder av aska från icke-homogeniserat plastrejekt (1-färgad plast, 2-vit plast, 3-vit + färgad plast, 4 vit plast, 5-färgad plast, 6 tunn plastfolie).

Figur 19 visar SEM-bilderna som erhöles vid analys av askan från det homogeniserade avfallet. Bilderna för samtliga prov är tagna med 1000 gångers förstoring och bilderna representerar ett område på ca 120x80  $\mu\text{m}$ . Askorna från samtliga prov ger liknande bilder, vilket var väntat för det homogeniserade plastavfallet.

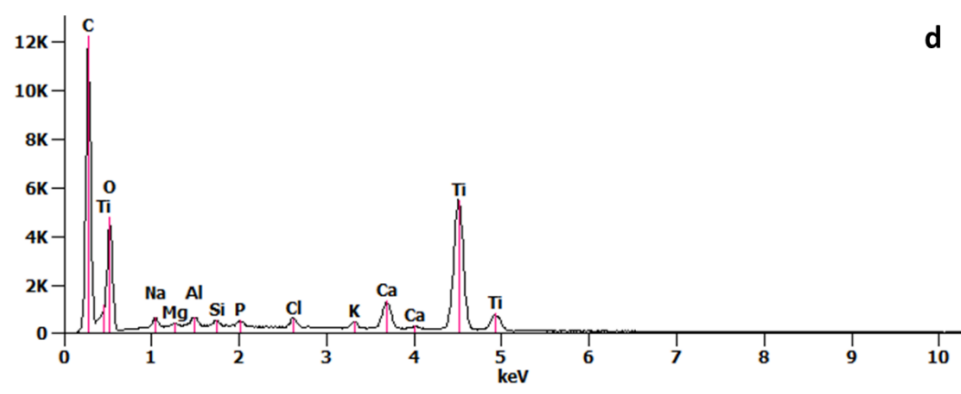
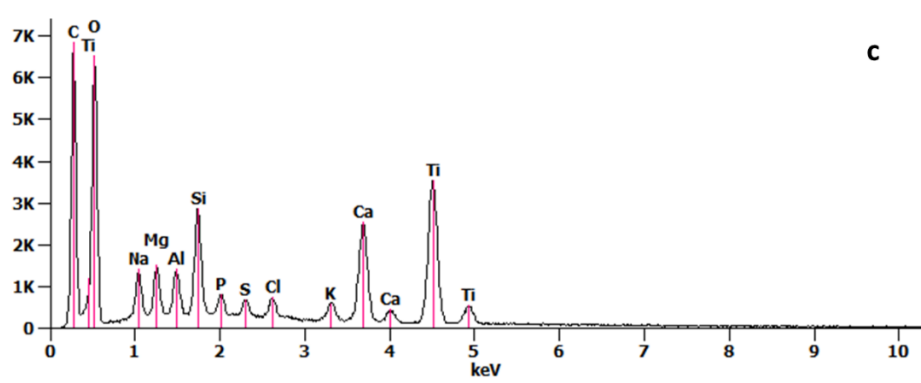
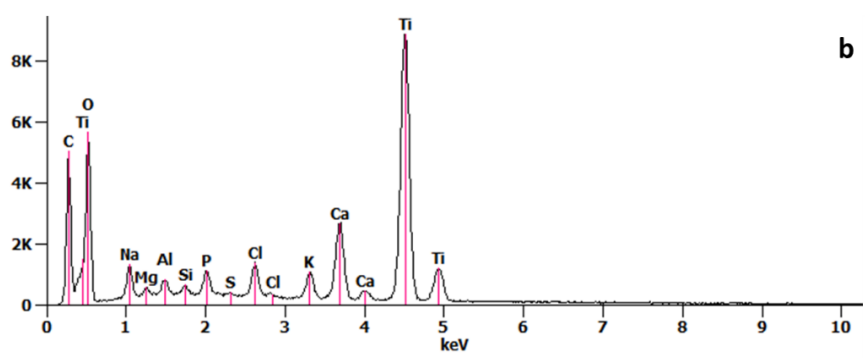
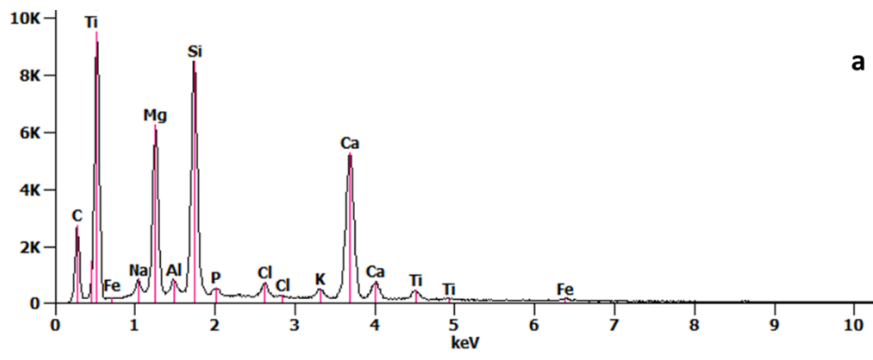


**Figur 19** Bilderna från SEM-analysen av askan från det homogeniserade avfallet.

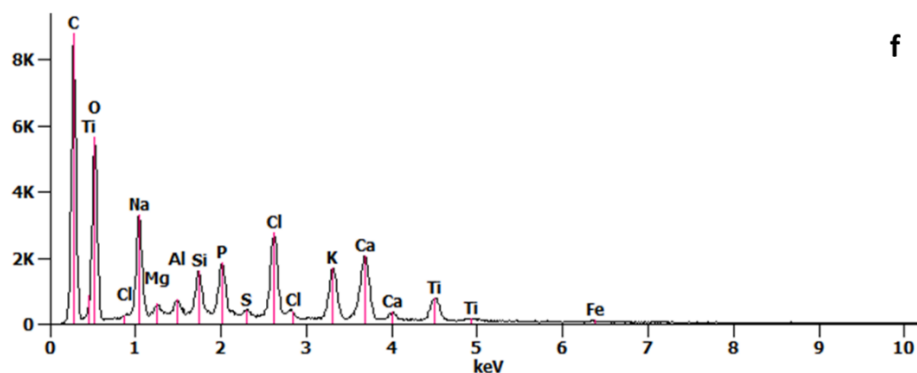
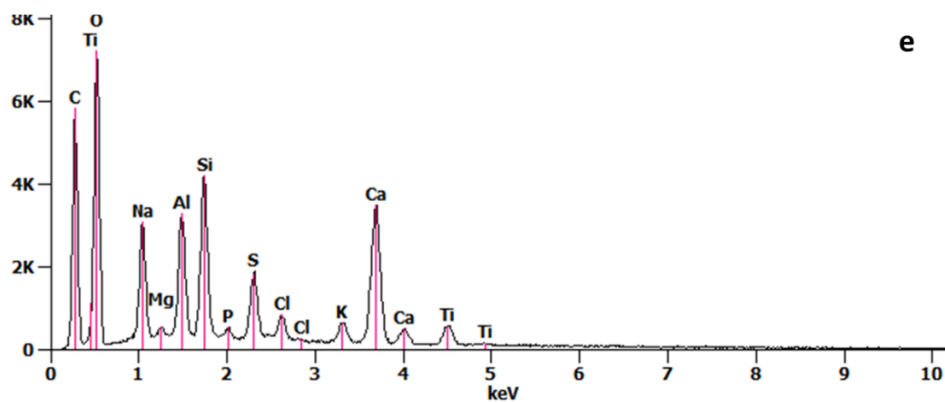
### 4.1.3 EDX

#### 4.1.3.1 Icke-homogeniserat avfall

Nedan i figur 20 a-f ges resultaten från EDX-analysen av innehållet i askan från det icke-homogeniserade avfallet. Samtliga prover gav utslag för kol, varpå ett antagande gjordes att all kol förbränts vid inaskningsprocessen och att detta kolutslag kom från den koltejp som provet var fastsatt på. Från graferna i figur 2 kan ses att de flesta prov innehöll till stor del samma grundämnen. Samtliga prov innehöll titan, natrium, magnesium, aluminium, kisel, fosfor, klor, kalium och kalcium. Vissa prov innehöll dessutom även järn eller svavel.

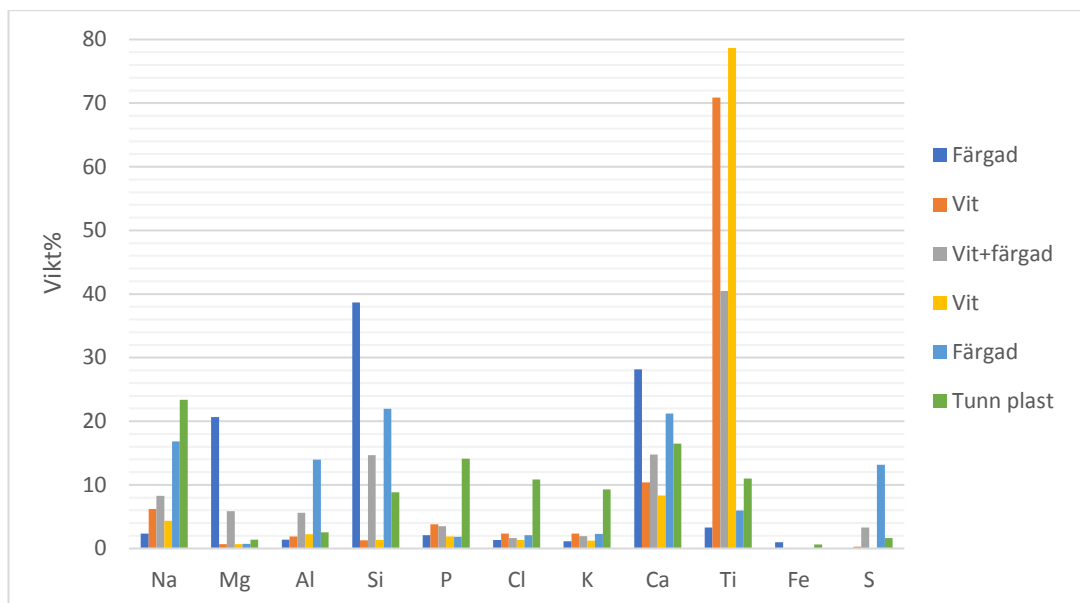






**Figur 20** Resultat från EDX-analys för de olika proverna av det icke-homogeniserade avfallet.

I figur 21 visas en sammanfattande graf av innehållet och fördelningen i vikt% av grundämnen angett som sina oxider för samtliga analyser som utfördes på askan från det icke-homogeniserade avfallet. Grundämnens andel i askan anges i allmänhet som dess vanligaste oxid. Genom att räkna med oxider istället för som rena grundämnen fås en bra uppskattning av mängden syre som finns i askan. Om alla oxidernas viktprocenter adderas ihop borde det ge ett resultat nära 100%, om alla relevanta grundämnen har inkluderats [64]. Från figuren kan ses att natrium, kisel, kalcium och titan utgör den största delen av askan.



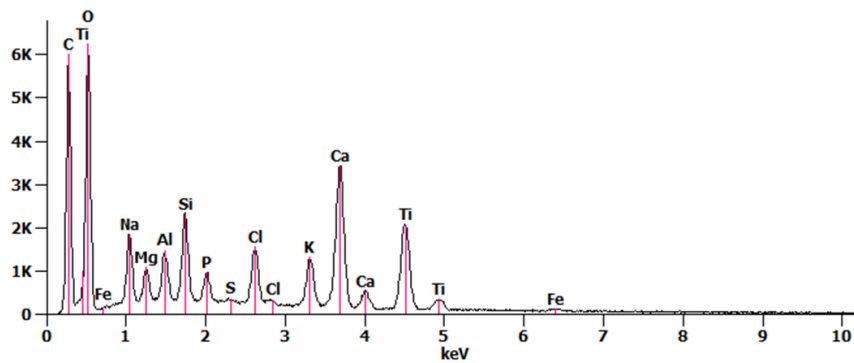
**Figur 21** Sammansättning av askan från det icke-homogeniserade plastrejektet angett som viktprocent oxider.

Som redan diskuterats består ren plast enbart av kol och väte, därför kan slutsatsen dras att alla grundämnen som fanns i askan endera använts som tillsatsmedel i plasten eller härstammar från matrester i plastrejektet. En stor del av klor, natrium och kalium kommer från matrester, främst från salter som NaCl och KCl [65]. Klor är aldrig önskvärd vid en förbränningsprocess eftersom det enkelt bildar klorider med halogener, som Na och K, vilket är problematiska ur en korrosionssynvinkel.

Titandioxid används som färgämne i plast och är det färgämne som används mest vid tillverkning av vit plast [66]. Från figuren kan ses att titanhalten är högre för de prover som innehöll vita plastbitar. Kiseldioxid ( $\text{SiO}_2$ ) och kalciumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) används som fyllnadsmedel i plaster [19]. Både  $\text{SiO}_2$  och  $\text{CaCO}_3$  används även som tillsatsmedel i olika livsmedel, så en del av det kisel och kalcium som detekterades i askan kan också härstamma från matrester.

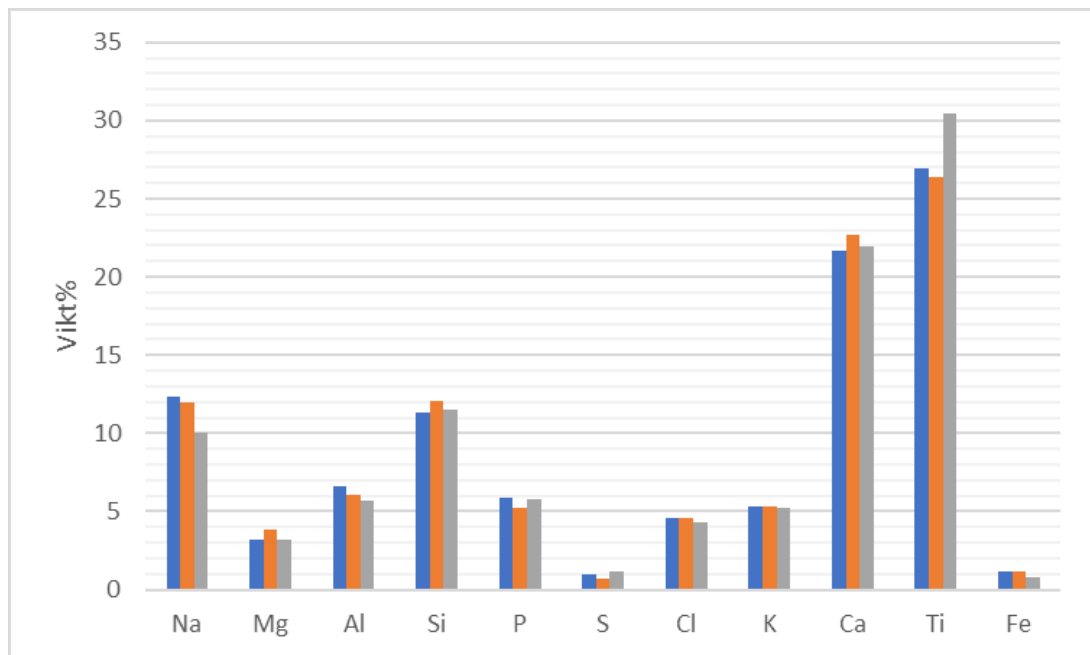
#### 4.1.3.2 Homogeniserat avfall

I figur 22 ges resultaten från EDX-analysen av det homogeniserade avfallet. Alla tre prover som analyserades innehöll samma grundämnen som för det icke-homogeniserade avfallet.



**Figur 22** EDX-analys av askan från det homogeniserade avfallet.

I figur 23 anges fördelningen av de olika grundämnena, angett som oxider i vikt%. Alla tre prover innehöll samma grundämnen, och från grafen kan ses att fördelningen var jämn mellan de tre parallellproven. Även i detta experiment kan ses att de grundämnen som utgör den största andelen av askan i vikt% utgörs av natrium, kisel, kalcium och titan.

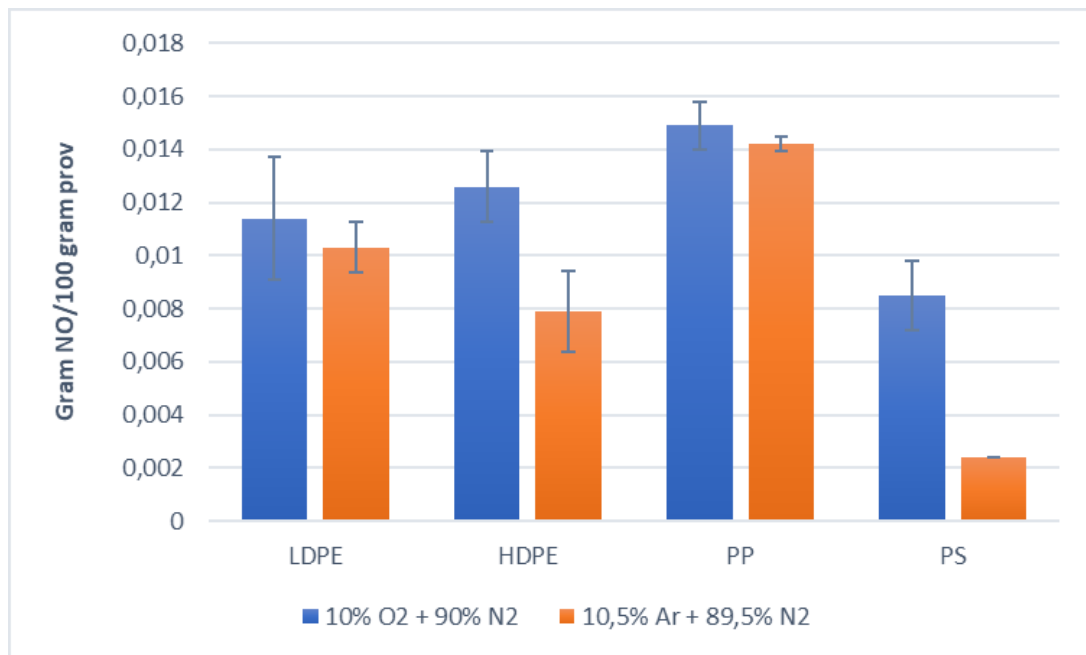


**Figur 23** Kemiska sammansättningen angett som viktprocent av grundämnenas oxider för askan av det homogeniserade avfallet.

## 4.2 Förbränningsexperiment

### 4.2.1 Rena plaster

I figur 24 åskådliggörs skillnaden i mängden NO-utsläpp från rökgasanalysen vid förbränning av rena plaster när förbränningen sker i en gasblandning av luft och kväve, jämfört med i en atmosfär där argon används istället för luft. Första experimentet utfördes i en gasblandning bestående av luft och kväve, i en atmosfär med 10% syre och 90% kväve. Det andra experimentet utfördes i en gasblandning av argon och kväve med 10,5% argon och 89,5% kväve. Förbränningstemperaturen var 850°C.



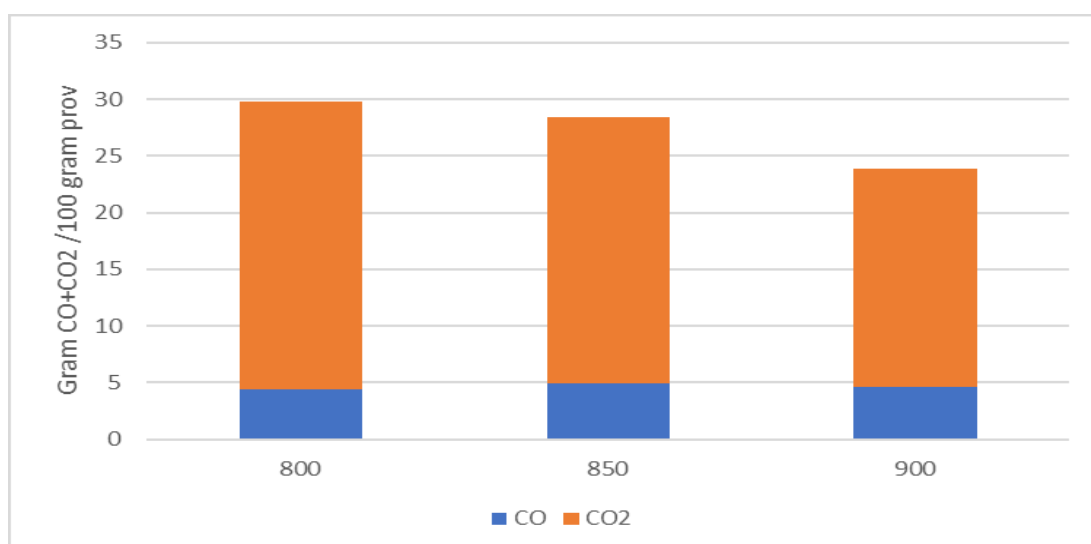
**Figur 24** Jämförelse av uppmätta NO-utsläpp vid förbränning av rena polymerer i syre-kväve-atmosfär och argon-kväve-atmosfär vid 850°C.

Förbränning i O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-atmosfär gav höga halter av NO i produktgasen från förbränningen. Vid förbränning av de rena polymererna som är uppbyggda av kol- och väteatomer förväntades det inte att NO skulle bildas, varpå samma förbränningsexperiment utfördes i argonatmosfär för att undersöka om det fanns kväve bundet i provet eller om det berodde på termiskt NO<sub>x</sub> som bildades från gasformig kvävgas i reaktantgasen.

Under förbränning av de rena plasterna i argonatmosfär bildades NO, även om halterna var lägre. Resultatet indikerar att det finns kväve bundet i den rena plasten. För att säkerställa att kvävet härstammade från plasten gjordes ännu en bränsleanalys på en utav de rena plasterna, vilket gav resultatet att ren plast innehöll 0,18 vikt% kväve. En förklaring till skillnaden i mängden NO som bildats är att termiskt NO bildades i fallet med O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> i reaktantgasen. I experimentet förväntades det inte att termiskt NO skulle bildas i och med att reaktortemperaturen var så låg och termiskt NO inte bildas i någon större utsträckning vid temperaturer under 1200°C [60].

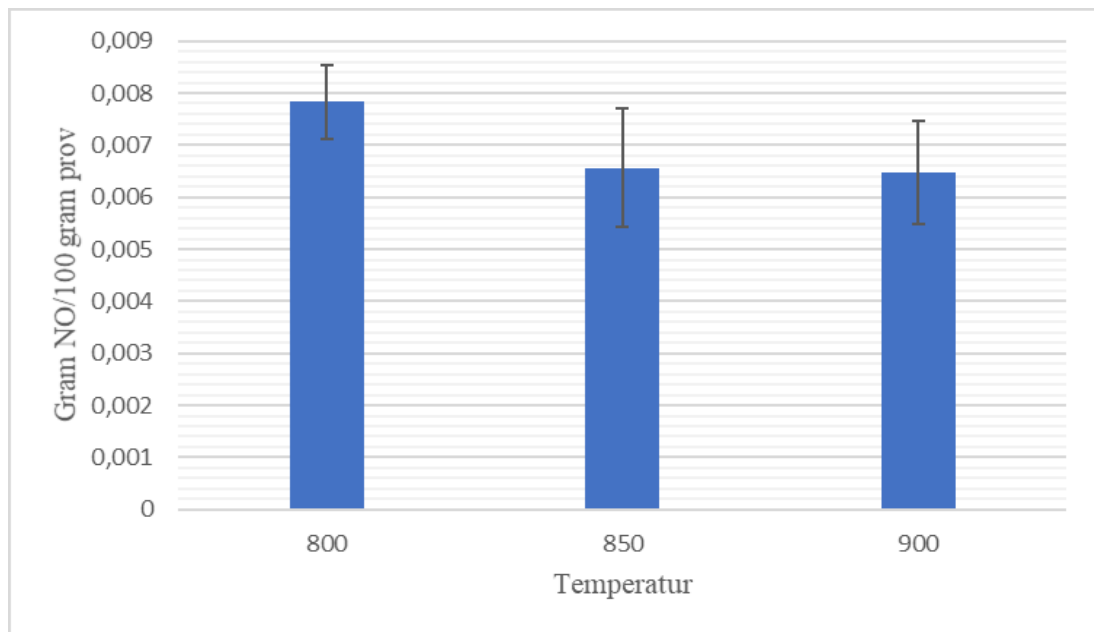
#### 4.2.2 *Temperaturens inverkan vid förbränning*

Figur 25 visar mängden CO<sub>2</sub> + CO som bildas vid förbränning av det homogeniserade plastrejektet vid olika temperaturer (800, 850 och 900°C) med 10% syre och 90% kväve. När förbränningstemperaturen stiger bildas en lägre andel CO<sub>2</sub>, medan halten CO inte påverkas av temperaturförändringen. Att CO bildas vid förbränningen är ett tecken på ofullständig förbränning som orsakas av att mängden syre inte är tillräcklig. Att halten CO<sub>2</sub> sjunker när temperaturen stiger beror på att förbränningen sker snabbare och när syrehalten är för låg leder det till att en del av kolet i bränslet inte hinner reagera med syre alls och förblir oförbränt.



**Figur 25** Utsläpp av koldioxid och kolmonoxid vid förbränning av det homogeniserade plastrejektet vid olika temperaturer.

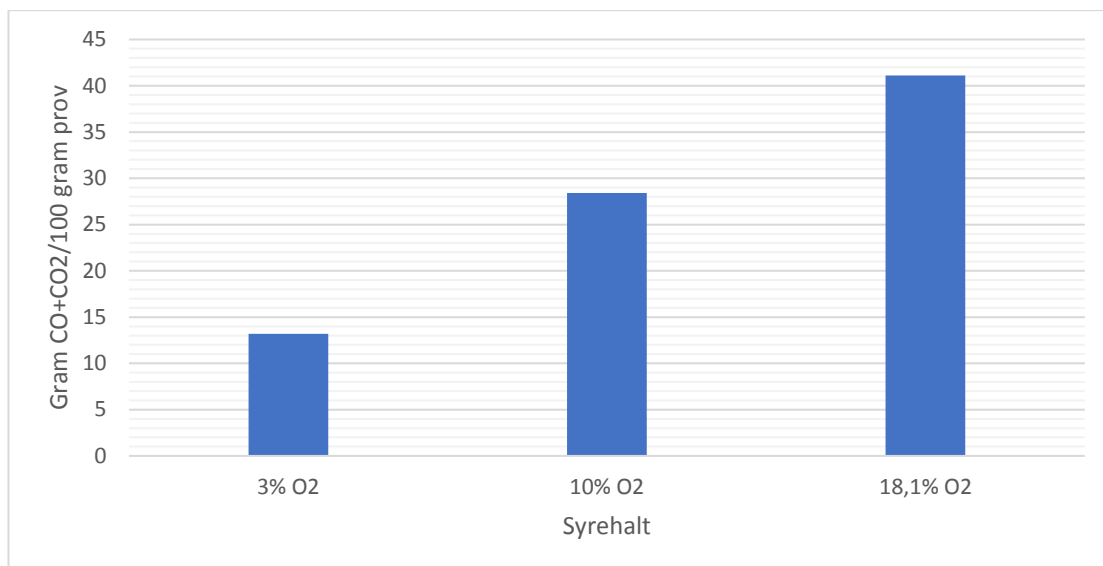
Figur 26 visar halten NO som bildas vid förbränning av det homogeniserade rejektet vid tre olika temperaturer med 10% syre. Från bilden kan ses att halten NO minskar när förbränningstemperaturen stiger. En förklaring till fenomenet kan vara att förbränningen av polymeren sker snabbare vid högre temperaturer vilket leder till att allt syre konsumeras. Om allt syre konsumeras vid förbränningen finns inget syre kvar som kan reagera med kvävet i reaktantgasen och andelen NO som bildas minskar.



**Figur 26** Uppmätta NO-utsläpp vid förbränning av plastrejektet vid olika temperaturer.

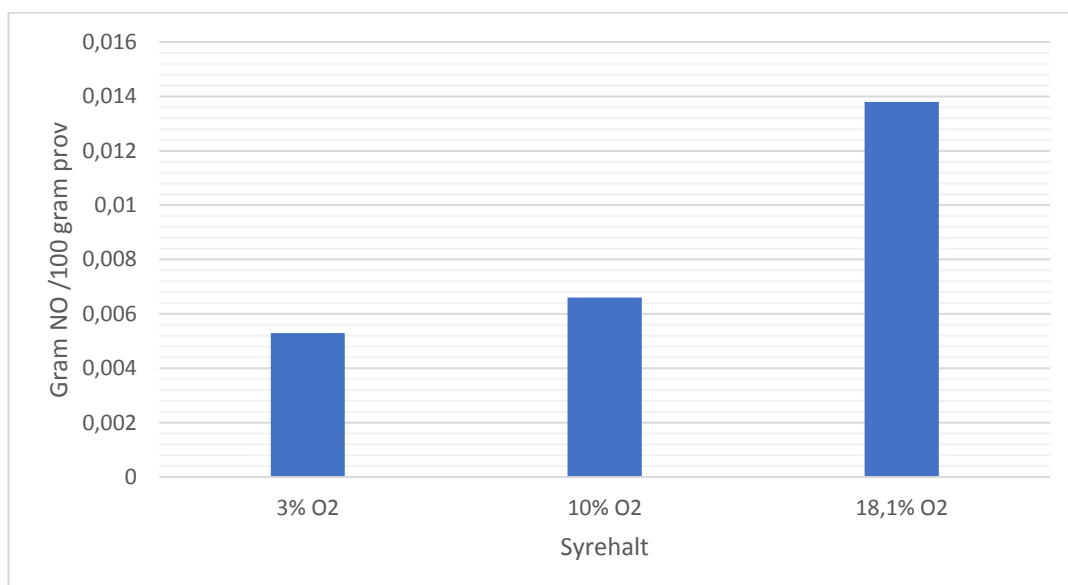
#### *4.2.3 Syrehaltens inverkan vid förbränning*

Figur 27 visar hur syrehalten inverkar på andelen CO och CO<sub>2</sub> som bildas vid förbränning av det homogeniserade plastrejektet vid 850°C i en atmosfär med 3, 10 och 18,1 % syre. Halten CO+CO<sub>2</sub> ökar när syrehalten ökar eftersom att det då finns mera syre tillgängligt att binda till kolet.



**Figur 27** Syrehaltens inverkan på utsläpp av koldioxid och kolmonoxid vid förbränning av rejektet med en varierande syrehalt.

Figur 28 visar hur syrehalten inverkar på andelen NO som bildas vid förbränning av det homogeniserade plastrejektet vid 850°C i en atmosfär med 3, 10 och 18,1 % syre. Andelen NO som bildas är högre då syrehalten i förbränningsgasen är högre, vilket kan förklaras av att mera syre tillgängligt gör att mera termiskt NO kan bildas.



**Figur 28** Syrehaltens inverkan på andelen NO som bildas vid förbränning av det homogeniserade plastrejektet vid 850°C.



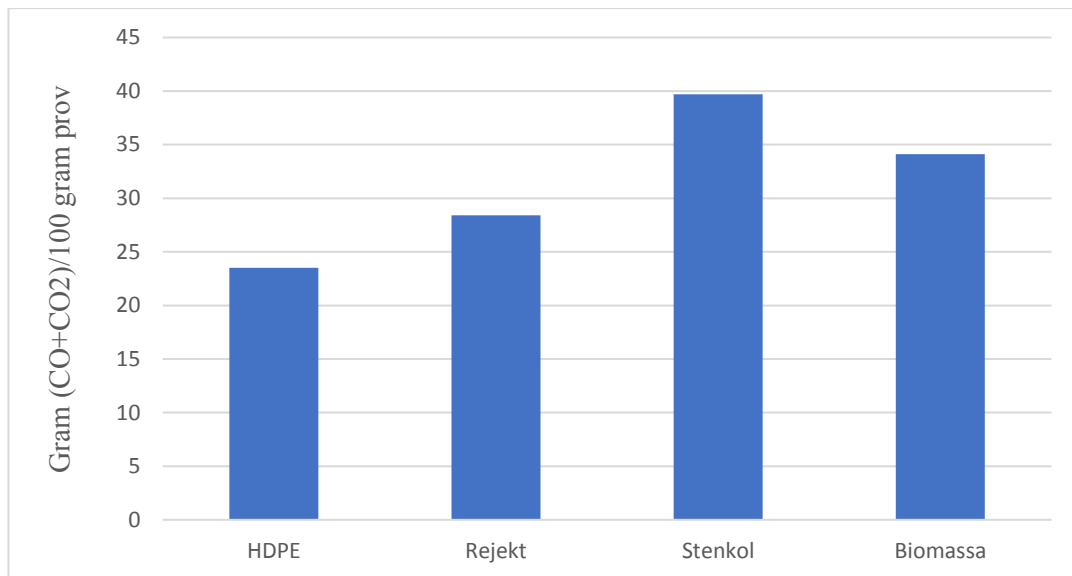
#### 4.2.4 Jämförelse med vanliga bränslen

I den experimentella delen gjordes även en jämförelse av olika bränslen för att undersöka hur rena plaster och framför allt plastrejektet skiljer sig från vanliga bränslen som kol och biomassa. För att lättare kunna analysera rökgasanalyserna utfördes även en bränsleanalys för HDPE, det homogeniserade plastrejektet, stenkol och vetestrå. Resultatet från bränsleanalysen ges i tabell 4.

**Tabell 4** Resultaten från bränsleanalyserna av HDPE, plastrejekt, stenkol och vetestrå för kol (C) och kväve (N).

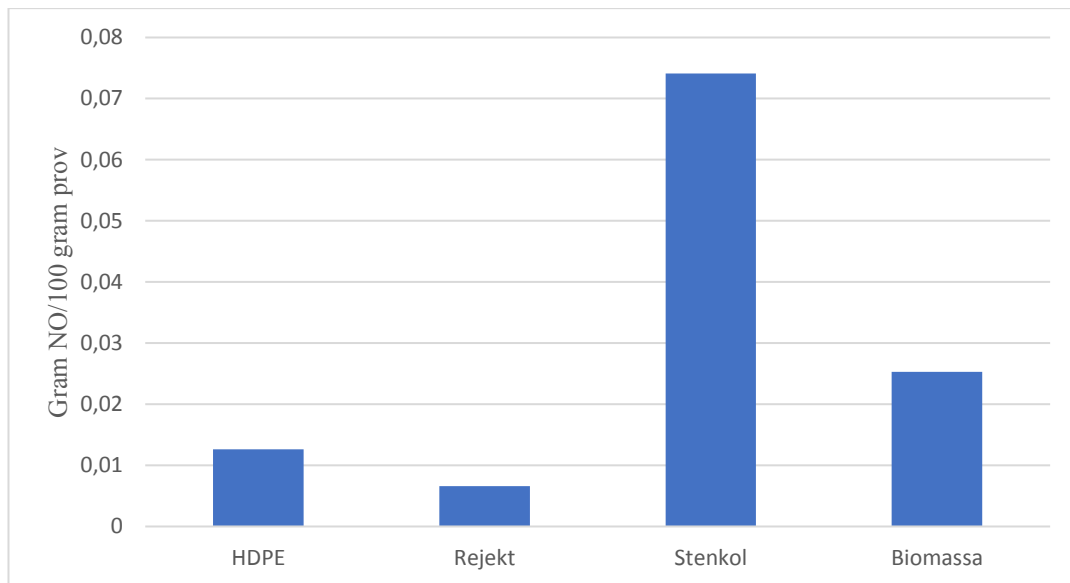
Prov	C (vikt%)	N (vikt%)
HDPE	85,14	0,18
Plastrejekt	75,8	0,18
Vetestrå	47	0,5
Stenkol	71,43	1,6

Figur 29 visar den uppmätta halten av CO och CO<sub>2</sub> vid förbränning av ren HDPE, homogeniserat plastrejekt, stenkol och biomassa vid 850°C i en atmosfär med 10% syre och 90% kväve. Ur grafen kan läsas att halten är högre för rejektet än för ren HDPE, vilket kan förklaras av att rejektplasten är kontaminerat med organiskt material. Mera organiskt material ger ett bränsle med en högre kolhalt. Resultat bekräftas av resultaten från bränsleanalysen som utförts för de fyra olika proven.



**Figur 29** Utsläpp av kolmonoxid och koldioxid vid förbränning av HDPE, rejektet, stenkol och biomassa.

Figur 30 visar hur halten NO i rökgasen varierar vid förbränning av de olika typerna av bränslen. Ett oväntat resultat var att NO-utsläppen för rejektet var lägre än utsläppsnivån för ren HDPE. Från resultatet av bränsleanalysen framgick att kväveinnehållet var lika stort för både HDPE och plastrejektet. I detta experiment är det dock en stor skillnad i halten kväve som bildas för det rena plastprovet och provet från det homogeniserade rejektet. En förklaring är att sammansättningen från det prov av det homogeniserade avfallet som bränsleanalysen utfördes på skiljer sig från det prov som brändes. Plastavfallet var väl homogeniserat och omblandat, men det är omöjligt att få två olika prov av provmaterial med exakt samma sammansättning. Flera parallellprov borde utföras för att kunna uppskatta den genomsnittliga sammansättningen.



**Figur 30** Uppmätta NO-utsläpp vid förbränning av HDPE, plastrejekt, stenkol och biomassa.

Från rökgasanalysen från förbränning av ren plast, smutsigt plastrejekt, stenkol och biomassa kan det konstateras att förbränning av både ren plast och av det smutsiga plastrejektet genererar lägre utsläppsnivåer av  $\text{CO}_2$ , CO och  $\text{N}_2$  i jämförelse med stenkol och biomassa.

## 5. Slutsatser

I detta diplomarbete har termisk konversion och behandling av plastrester som uppstår vid biogasanläggningar där förpackat matavfall behandlas. I teoridelen har olika metoder för återvinning av plast diskuterats, medan det i den experimentella delen enbart är termisk konversion i form av förbränning av olika plaster och referensbränslen som studerats.

Ett inaskningsexperiment utfördes på det heterogena plastrejekt som erhöles från biogasanläggningen Biolinja Oy i Nystad för att undersöka askhalten och vad askan innehåller med hjälp av SEM-EDX. Rejektet innehöll en stor mängd kisel, kalcium, natrium och titan, men även mindre mängder av klor, kalium, fosfor, aluminium, magnesium, järn och svavel.

Förbränningsexperiment utfördes med en reaktor för enskilda bränslepartiklar och rökgaserna analyserades. I det första experimentet brändes bitar av ren plast för att undersöka hur plast reagerar vid förbränning. På plastrejektet utfördes två olika experiment där förbränningstemperaturens och syrehaltens inverkan på utsläpp av kväveoxid samt kolmonoxid och koldioxid. Halterna av utsläpp sjönk när temperaturen steg vilket beror på att reaktionen går snabbare vid högre temperaturer och en del av kol och kväve inte hinner reagera med syret. När syrehalten ökade steg även halten av kväveoxid och koldioxid vilket kan förklaras med att det fanns mera syre tillgängligt för kol och väte att reagera med.

En jämförelse av rökgasanalyserna som erhöles från förbränning av plastrejektet och den rena plasten visar att rena plaster har lägre utsläpp av kolmonoxid och koldioxid men högre utsläppsnivåer av kväveoxid. Förbränningsexperiment utfördes även på biomassa och stenkol för att undersöka hur utsläppsnivåerna för plastrejektet skiljer sig från den mängd kväveoxid och koldioxid som bildas vid förbränning av vanliga bränsletyper. Resultaten visade att utsläppsnivåerna var lägre för plastrejektet jämfört med de andra bränsletyperna.

Från resultaten i den experimentella delen av arbetet kan slutsatsen dras att det smutsiga plastrejektet som bildas som restprodukt vid biogasanläggningar är lämpligt att använda som bränsle. Utsläppsnivåerna av koldioxid och kväveoxider för plastrejektet är lägre än vid förbränning av konventionella bränslen. Plastrejektet är

dock kontaminerat med matrester och innehåller oorganiska salter, vilket kan orsaka korrosionsproblem vid förbränning. Smutsigt avfall är förstås sammankopplat med luktproblem, vilket ännu borde undersökas närmare för att hantering och transport av plastrejektet till förbränningsanläggningen skall bli smidigare.

## 6. Källor

- [1] Dahlbo m.fl., Recycling potential of post-consumer plastic packaging waste in Finland, *Waste Management*, 71, **2018**, 52-61.  
DOI: 10.1016/j.wasman.2017.10.033.
- [2] Thompson m.fl., Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends, *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences*, 364, **2009**, 2153-2166.  
DOI: 10.1098/rstb.2009.0053.
- [3] Europeiska kommissionen, Meddelande från kommissionen till europaparlamentet, rådet, europeiska ekonomiska och sociala kommittén samt regionskommittén - En europeisk strategi för plast i en cirkulär ekonomi, [https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:2df5d1d2-fac7-11e7-b8f5-01aa75ed71a1.0013.02/DOC\\_1&format=PDF](https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:2df5d1d2-fac7-11e7-b8f5-01aa75ed71a1.0013.02/DOC_1&format=PDF).
- [4] Ragaert m.fl., Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste, *Waste Management*, 69, **2017**, 24-58. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.07.044.
- [5] Plastics Europe – Association of plastics manufacturers, Plastics – the Facts 2017, An analysis of European plastics production, demand and waste data 2017,  
[https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics\\_the\\_facts\\_2017\\_FINAL\\_for\\_website\\_one\\_page.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf).
- [6] Miljöministeriet, Cirkulär ekonomi  
[http://www.ym.fi/sv-FI/Miljo/Cirkular\\_ekonomi](http://www.ym.fi/sv-FI/Miljo/Cirkular_ekonomi), 2018, (hämtad 01.06.2018).
- [7] Europeiska kommissionen, Directive 2008/98/EC (Waste Framework Directive), 09.06.2016, <http://ec.europa.eu/environment/waste/framework/>, (hämtad 01.06.2018).
- [8] Europeiska Unionen, Europaparlamentets och rådets direktiv 2008/98/EG och om avfall och om upphävande av vissa direktiv, Europeiska Unionens officiella tidning, 22.11.2008, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SV/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0098&from=EN>.
- [9] Europeiska kommissionen, Being wise with waste: the EU's approach to waste management, Belgien, 2010,  
<http://ec.europa.eu/environment/waste/pdf/WASTE%20BROCHURE.pdf>

- [10] Weiland, Biogas production: current state and perspectives, *Applied Microbiological Biotechnology*, 85, **2010**, 849-860.  
DOI: 10.1007/s00253-009-2246-7.
- [11] JTI- Institutet för jordbruks- och miljöteknik, Så framställs biogas, 2012, <http://www.bioenergiportalen.se/?p=1457&m=1459&page=biogasprocessen>, (hämtad 22.02.2018).
- [12] Huttunen och Kuittinen, Suomen biokaasulaitosrekisteri N:O 20, tiedot vuodelta 2016, Itä-Suomen Yliopisto, *luonnontieteiden ja metsätieteiden tiedekunta*, Joensuu, 2017. [http://epublications.uef.fi/pub/urn\\_isbn\\_978-952-61-2553-4/urn\\_isbn\\_978-952-61-2553-4.pdf](http://epublications.uef.fi/pub/urn_isbn_978-952-61-2553-4/urn_isbn_978-952-61-2553-4.pdf).
- [13] Avfall Sverige - utveckling, Förbehandling av matavfall för biogasproduktion – inventering av befintliga tekniker vid svenska anläggningar; Rapport B2013:01, <https://www.avfallsverige.se/kunskapsbanken/rapporter/rapportera/article/for-behandling-av-matavfall-for-biogasproduktion-inventering-av-befintliga-tekniker-vid-svenska-anla/>, (hämtad 23.02.2018).
- [14] Appels m.fl., Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, **2008**, 755-781. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.06.002>.
- [15] Stormossen, Från biomassa till biogas, [stormossen.fi/Fran\\_biomassa\\_till\\_biogas](http://stormossen.fi/Fran_biomassa_till_biogas), (hämtad 22.02.2018).
- [16] Al-Salem m.fl., Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, *Waste Management*, 29, **2009**, 2625-2643. DOI: 10.1016/j.wasman.2009.06.004.
- [17] Hopewell m.fl., Plastics recycling: challenges and opportunities, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 364, **2009**, 2115-2126. DOI: 10.1098/rstb.2008.0311.
- [18] Svenska Petroleum och Drivmedel Institutet (SPDI), Raffinering av råolja, <http://spbi.se/var-bransch/produktion/raffinering-av-raolja/>, (hämtad 08.06.2018).
- [19] Miljöstyrningsrådet, Christiansson, Kemikalier i plaster, rapport 2012:3, <https://www.upphandlingsmyndigheten.se/globalassets/publikationer/msr/kemikalier-i-plaster.pdf>.

- [20] *Nationalencyklopedin*, fraktionerad destillation. <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/fraktionerad-destillation>, (hämtad 23.05.2018).
- [21] *Nationalencyklopedin*, krackning. <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/krackning>, (hämtad 23.05.2018).
- [22] Singh m.fl., Role of plastic additives for food packaging, *Pigment & Resin technology*, 41/6, **2012**, 368-379.  
DOI: <https://doi.org/10.1108/03699421211274306>.
- [23] *Nationalencyklopedin*, plast. <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/plast>, (hämtad 21.04.2018).
- [24] Livsmedelsföretagen och Normpack, ”Guide till säkra livsmedelsförpackningar”, 2011,  
<https://www.livsmedelsverket.se/globalassets/produktion-handel-kontroll/lokaler-hantering-hygien/guide-till-sakra-livsmedelsforpackningar-31jan12.pdf?amp;epslanguage=sv>, (hämtad 04.04.18).
- [25] Hahladakis m.fl., An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling, *Journal of Hazardous Materials*, 344, **2017**, 179-199.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>.
- [26] Sharuddin m.fl., A review on pyrolysis of plastic, *Energy Conversion and Management*, 115, **2016**, 308-326.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>
- [27] Singh m.fl., Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications, *Composites Part B*, 115, **2017**, 409-422.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.013>.
- [28] *Nationalencyklopedin*, additiv. <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/additiv>, (hämtad 23.05.2018).
- [29] Svensk plastindustriförening, Plastteknisk ordbok, 2007,  
[http://plastportalen.se/wp-content/uploads/2014/01/ordbok-070503ver2\\_1-995.v2.pdf](http://plastportalen.se/wp-content/uploads/2014/01/ordbok-070503ver2_1-995.v2.pdf).
- [30] Europeiska unionen, Kommissionens förordning (EG) nr 14/2011 om material och produkter av plast som är avsedda att komma i kontakt med livsmedel, <https://eur-lex.europa.eu/legal->



content/SV/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R0010&from=SV, (hämtad 15.06.2018).

- [31] Menad m.fl., Combustion of plastics contained in electric and electronic scrap, *Resources, Conservation and Recycling*, 24, **1998**, 65-85. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(98\)00040-8](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(98)00040-8).
- [32] Goodship, Plastics recycling, *Science progress*, 90, **2007**, 245-268. Doi: 10.3184/003685007X228748
- [33] Ruj m.fl., Sorting of plastic waste for effective recycling, *Int. Journal of Applied Sciences and Engineering Research*, 4, **2015**, 564-574. DOI: 10.6088.ijaser.04058.
- [34] Pallman Pulverizers, Agglomeration of plastics, [http://www.pallmannpulverizers.com/agglomeration\\_of\\_plastics.htm](http://www.pallmannpulverizers.com/agglomeration_of_plastics.htm), (hämtad 14.06.2018).
- [35] *Nationalencyklopedin*, extrudering. <http://www.ne.se/uppslagsverk/encyklopedi/lång/extrudering>, (hämtad 21.05.2018)
- [36] Sundholm, ”Varför återvinna plast när den kan brännas? I Finland är plaståtervinningen bara i startgroparna”, [svenska.yle.fi](https://svenska.yle.fi), 15.04.2018, <https://svenska.yle.fi/artikel/2018/04/15/varfor-atervinna-plast-nar-den-kan-brannas-i-finland-ar-plastatervinningen-bara-i>, (hämtad 17.05.2018).
- [37] Fortum Circo, Recyclates, <http://www.circoplastics.com/en/recyclates/>, (hämtad 17.05.2018).
- [38] Fortum Circo, Plastic profiles, <http://www.circoplastics.com/en/plastic-profiles/>, (hämtad 17.05.2018).
- [39] Al-Salem m.fl., A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW), *Journal of Environmental Management*, 197, **2017**, 177-198. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.03.084.
- [40] Rapport för företaget FOY ltd, Terrell, Mark, *Plastic to fuel market review*, Ricardo Energy & Environment, Storbritannien, 2017. [http://www.planning.act.gov.au/\\_\\_data/assets/pdf\\_file/0008/1043657/Appendix-G-Review-of-Pyrolysis-Worldwide-RICARDO.pdf](http://www.planning.act.gov.au/__data/assets/pdf_file/0008/1043657/Appendix-G-Review-of-Pyrolysis-Worldwide-RICARDO.pdf), (hämtad 11.06.2018).
- [41] Valmet, Highest electrical efficiency from waste: Lahti Energia, Lahti Finland, <https://www.valmet.com/media/articles/all-articles/highest->

- electrical-efficiency-from-waste-lahti-energia-lahti-finland/,  
(hämtad 15.06.2018).
- [42] von Schultz, ”Förgasning ger mer el ur sopor”, nyteknik.se,  
26.11.2012, <https://www.nyteknik.se/energi/forgasning-ger-mer-el-ur-sopor-6405473>, (hämtad 15.06.2018).
- [43] Kunwar m.fl., Plastics to fuel: a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, **2016**, 421-428,  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.015>.
- [44] Demirbas, Pyrolysis of municipal plastic waste for recovery of gasoline-range hydrocarbons, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, **2004**, 97-102. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.03.001>.
- [45] ARVI – Material Value Chains, Punkkinen m.fl., Thermal conversion of plastic-containing waste: A review, Rapport NO D4.1-22, Helsingfors, 2017, <http://arvifinalreport.fi/files/Thermal%20conversion%20of%20plastic-containing%20waste%20A%20review.pdf>.
- [46] Williams och Williams, Interaction of Plastics in Mixed-Plastic Pyrolysis, *Energy & Fuels*, 13, **1999**, 188-196. DOI: 10.1021/ef980163x.
- [47] Kemilärarnas resurscentrum, Gustafsson m.fl., Fördjupning och laborationer- Från raff till rengöring, 2000,  
[http://www.krc.su.se/polopoly\\_fs/1.372388.1518556283!/menu/standard/file/F%C3%B6rdjupningsmaterial\\_ny.pdf](http://www.krc.su.se/polopoly_fs/1.372388.1518556283!/menu/standard/file/F%C3%B6rdjupningsmaterial_ny.pdf).
- [48] Lopez m.fl., Recent Advances in gasification of waste plastics. A critical overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, **2018**, 576-596. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.032>.
- [49] Arena, Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review, *Waste Management*, 32, **2012**, 625-639.  
DOI: 10.1016/j.wasman.2011.09.025.
- [50] Biogasportalen, Förbränning i teorin, 2007,  
[http://www.bioenergiportalen.se/?p=2051&m=1597&page=forbranning\\_i\\_teorin](http://www.bioenergiportalen.se/?p=2051&m=1597&page=forbranning_i_teorin), (hämtad 17.05.2018).
- [51] Elomaa m.fl, Combustion of Polymeric Materials, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 27, **1997**, 137-197.  
DOI: <https://doi.org/10.1080/10408349708052200>.

- [52] Avfall Sverige, Tekniken, 2018,  
<https://www.avfallsverige.se/avfallshantering/avfallsbehandling/energiatervinning/tekniken/>, (hämtad 17.05.2018).
- [53] Bioenergiportalen, Storskalig förbränning, 2009,  
<http://www.bioenergiportalen.se/?p=2120>, (hämtad 17.05.2018).
- [54] Van Caneghem m.fl., Fluidized bed waste incinerators: Design, operational and environmental issues, *Progress in Energy and Combustion Science*, 38, 2012, 551-582. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.03.001>.
- [55] Lombardi m.fl., A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste, *Waste Management*, 37, **2015**, 26-44. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.010>.
- [56] Skogforsk, Arbetsrapport från Skogforsk nr 805–2013, Fraktionsfördelning som kvalitetsparameter för skogsbränsle – kraft- och värmeverkens perspektiv, Göteborg, Sverige 2013.  
<https://www.skogforsk.se/contentassets/152c3741fcd9465cb950902a482e59c1/fraktionsfordelning-som-kvalitetsparameter-for-skogsbransle-kraft--och-varmeverkens-perspektiv.pdf>
- [57] Loha m.fl., Advances in mathematical modelling of fluidized bed gasification, *Renewable and Sustainable Energy reviews*, 40, **2014**, 688-715, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.199>.
- [58] Sharma m.fl., Disposal of waste tyres for energy recovery and safe environment, *Applied Energy*, 65, 2000, 381-394.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0306-2619\(99\)00085-9](https://doi.org/10.1016/S0306-2619(99)00085-9).
- [59] Indaver, rotary kilns, <http://www.indaver.be/en/installations-processes/waste-to-energy/rotary-kilns/>, (hämtad 26.08.2018).
- [60] Jernkontorets forskning D 821, Hedman m. fl., Villkor för NO<sub>x</sub>-emission, 2007,  
<https://www.jernkontoret.se/globalassets/publicerat/forskning/d-rapporter/d821.pdf>.
- [61] Miljöförhållningsverket, Oavsiktligt bildade miljögifter, Linda Linderholm, 06.07.2017, <https://www.naturvardsverket.se/Sa-mar-miljon/Manniska/Miljogifter/Organiska-miljogifter/Oavsiktligt-bildade-miljogifter/>, (hämtad 25.06.2018).

- [62] Flegler m.fl., Scanning and transmission electron microscopy – an introduction, Oxford University Press (1993), ISBN: 0-19-510751-9.
- [63] DbLab, Elementaranalys, <https://www.dblab.se/kemi/elementaranalyser/>, (hämtad 23.08.2018).
- [64] Hupa, Ash-Related Issues in Fluidized-Bed Combustion of Biomasses: Recent Research Highlights, *Energy Fuels*, 26, **2012**, 4-14, DOI: 10.1021/ef201169k.
- [65] Ma m.fl., Chlorine characterization and thermal behavior in MSW and RDF, *Journal of Hazardous Materials*, 178, **2010**, 489-498, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.108>.
- [66] Day, The role of titanium dioxide pigments in the degradation and stabilisation of polymers in the plastics industry, *Polymer Degradation and Stability*, 2, **1990**, 73-92, DOI: [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(90\)90023-Z](https://doi.org/10.1016/0141-3910(90)90023-Z).