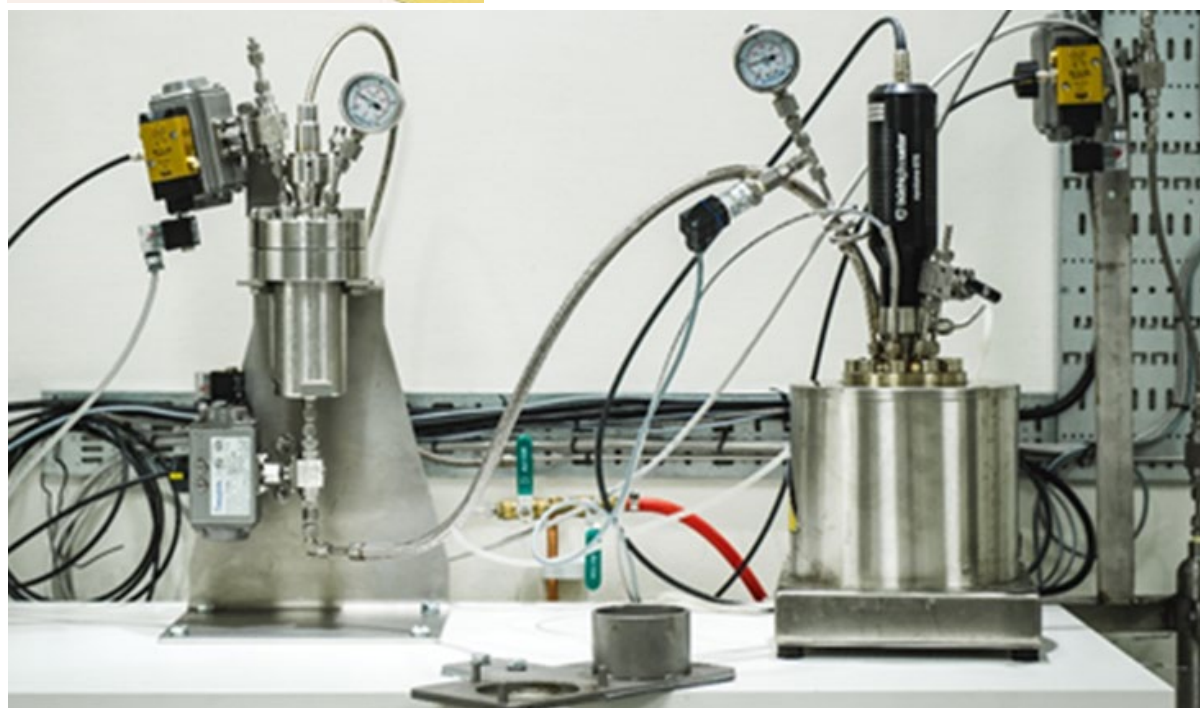
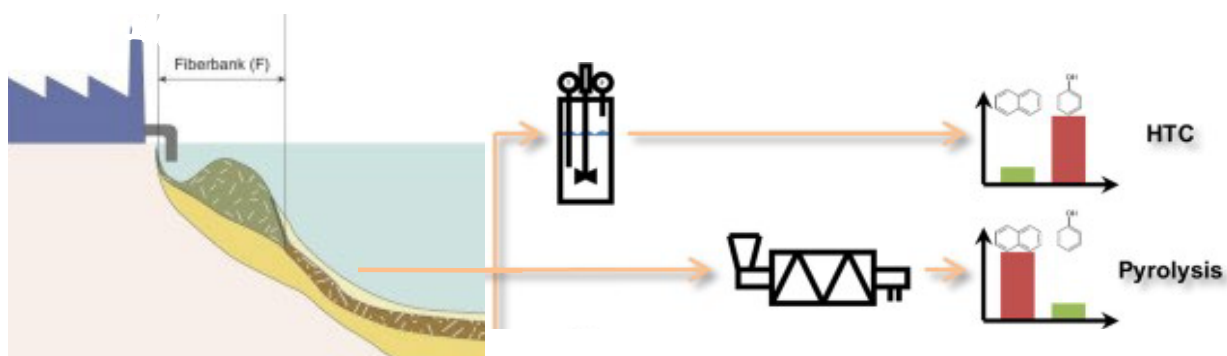


Termokemisk sanering och produktion av kommersialiserbara produkter av fiberbanksmaterial



Östersund, Maj 2022

Termokemisk sanering och produktion av kommersialiserbara produkter av
fiberbanksmaterial

Institutionen för Ekoteknik och Hållbart Byggande EHB

Mittuniversitetet

Akademigatan 1

831 25 Östersund

Projektleddning och text: Henrik Haller

Denna rapport har tagits fram med stöd av Sveriges Geologiska Undersökning (SGU).

Sammanfattning

Fiberbankar och fiberrika sediment förekommer på många platser i Östersjön samt i svenska älvar och sjöar. Enbart i Norrland, finns minst 44 större fiberbankar med en riskklass mellan 1 och 3. Ytan av dessa fiberbankar uppgår till omkring 2,5 km². Motsvarande siffra för fiberrika sediment är ca 26 km². Fiberbankarna innehåller miljö- och hälsofarliga tungmetaller och organiska miljögifter. Dessutom orsakar de betydande utsläpp av metangas och svavelväte. Vi gör därför den samlade bedömningen att det inte är hållbart att låta fiberbankarna ligga kvar eller täcka över dem. Denna studie har två huvudsyften: 1) i pilotskala, testa metoder för att ta upp fiberbanksmaterial på land utan att föroreningar sprids till omgivande miljö som termokemiska metoder för att avgifta materialet: 2) i pilotskala testa termokemiska metoder som hydrotermisk karbonisering (HTC) hydrotermisk förvätskning (HTL), pyrolys och förgasning för att oskadliggöra de organiska gifterna och återvinna oorganiska ämnen (främst metaller) samtidigt som materialet konverteras till kommersialiserbara produkter. Förhoppningen är att kunna bryta ner organiska miljögifter och avlägsna giftiga metaller samtidigt som kommersialiserbara produkter som biobränsle och biokol erhålls. Fiberbanksmaterialen i studien hämtades från Hallstanäs och Svanö i Kramforsfjärden. Halten av såväl organiska som icke-organiska föroreningar var som väntat mycket hög men även halten av mineraliskt sediment vilket utgjorde en teknisk utmaning. Sammanfattningsvis blev det tydligt att avkastningen av bränslen (flytande och gas) var låg på grund av den höga inblandningen av sediment i råmaterialet. Biokol blev därför huvudprodukten från samtliga metoder. Metallerna hamnade huvudsakligen i kolfraktionen förutom då under alkaliska förhållanden bildade komplex och istället följde med i vattenfasen. Alkaliska förhållanden kan därför vara nyckeln till att erhålla ett kol fritt från metaller. Spår av metaller återfanns dock i kolfraktionen av alla de testade metoderna med undantag av kvicksilver. POPs bildades/ fanns kvar under 200 °C men verkar förstöras vid högre temperaturer. Pyrolys och HTL förstörde de flesta typer av PCB medan HTC-processen däremot inte ledde till någon minskning av PCB-innehållet. HTL var den teknik med vilken vi kom närmst målet att få fram en produkt utan föroreningar eftersom vi tack vare en alkalisk blandning kunde leda över metallerna i vattenfasen. För vissa starkt förorenade fiberbankar kan det vara lämpligt att testa olika typer av förbehandling av fibermaterialet behövas för att en giftfri slutprodukt ska kunna erhållas.

Innehåll

Sammanfattning	3
Förkortningar.....	6
HTC	6
Hydrotermisk Karbonisering	6
HTL.....	6
Hydrotermisk förvätskning.....	6
PAH.....	6
Polyaromatiska kolväten	6
PCB	6
Polyklorerade bifenyl	6
PCDD	6
Polyklorerade dibensodioxiner	6
PCDF	6
Polyklorerade dibensofuraner	6
POP	6
Långlivad organisk förorening	6
TEQ.....	6
Toxic Equivalent.....	6
TGA	6
Termogravimetrisk analys	6
1. Introduktion	7
2. Genomförande.....	9
2.1 Val av fiberbank	9
2.2 Upptagning och förbehandling av materialet.....	9
2.3 Materialets kemiska och fysiska egenskaper	10
2.4 Hydrotermiska tester i pilotskala	12
2.4.1 HTC	13
2.4.2 HTL	14
2.4.3 Förgasning	15
2.4.4 Långsam pyrolys	15
2.4.5 Kemisk analys	16
3.Resultat	17
3.1 HTC	17
3.1.1. Gravimetrisk analys.....	17
3.2 HTL	21

3.2.1 Gravimetrisk analys.....	21
3.3 Långsam pyrolys	24
3.3.1 Micro-TGA.....	24
3.3.2 Pyrolys i reaktorn	24
3.4. Jämförelse mellan de tre metoderna.....	28
3.4.1 Metaller	28
3.4.2 PCB.....	28
3.4.3 Dioxiner och furaner (PCDD and PCDF)	29
4.Diskussion	31
4.1 Teknisk potential	31
4.2 Tillämpbarhet i full skala.....	32
4.3 Hållbarhetsaspekter	34
4.4 Kunskapsuppbyggnad.....	34
5 Slutsatser	36
Referenser	37

Förkortningar

HTC	Hydrotermisk Karbonisering
HTL	Hydrotermisk förvätskning
PAH	Polyaromatiska kolväten
PCB	Polyklorerade bifenyler
PCDD	Polyklorerade dibensodioxiner
PCDF	Polyklorerade dibensofuraner
POP	Långlivad organisk förorening
TEQ	Toxic Equivalent
TGA	Termogravimetrisk analys

1. Introduktion

Östersjöns hälsa hotas idag av såväl pågående som historiska utsläpp av miljögifter. Ett exempel på ett oönskat arv från historiska utsläpp är de fiberbankar och fiberrika sediment som förekommer på många platser i Östersjön samt i svenska älvar och sjöar. Idag ställs det höga krav på processvatten men som ett resultat av tidigare oreglerade avloppsvattenutsläpp från massa-, pappers- och sågverksindustrin finns det idag enbart i Norrland, minst 44 större fiberbankar med en riskklass mellan 1 och 3. Ytan av dessa fiberbankar uppgår till omkring 2,5 km². Motsvarande siffra för fiberrika sediment är ca 26 km² (Norrlin, Josefsson et al. 2016). Fiberbankarna i Östersjön och svenska älvar och sjöar innehåller miljö- och hälsofarliga tungmetaller och andra giftiga grundämnen samt organiska miljögifter från massaproduktionen som följt med vid utsläpp av processvattnet. Miljögifterna är mer eller mindre bundna till fibermaterialet vilket innebär att de i teorin inte orsakar miljöskador om inte bottenmaterialet kommer i omlopp. En rad faktorer som strömmar, vågor och båttrafik samt biologisk aktivitet från bottenlevande organismer skapar dock omrörning av materialet vilket leder till att miljögifter sprids i vattnet och tas upp av levande organismer. Massrörelser i anslutning till så kallade dödisgröpar har observerats vilket kan orsaka att fiberrika sediment virvlar upp och möjliggör spridning. Västernorrland har också Sveriges snabbaste landhöjning, mellan 8 och 10 mm per år, vilket bidrar till att fiberbankar längs kusten lyfts upp närmare vattenytan och riskerar att på så sätt utsättas för erosion från strömmar och vind som resulterar i att bottenmaterialet på erosionsytorna kan komma i omlopp (Norrlin, Josefsson et al. 2016). Fiberbankar och fiberrika sediment är generellt syrefattiga miljöer vilket innebär att de kan ge upphov till gasavgång i form av metangas och svavelväte. Kraftiga gasavgångar har observerats i ett antal fiberbankar i Norrland vilket leder omrörning och därmed erosion men gaserna i sig utgör miljöproblem då svavelväte är giftigt och metan är en kraftig växthusgas. Vi gör därför den samlade bedömningen att det inte är hållbart att låta fiberbankarna ligga kvar eller täcka över dem. Genom att ta upp materialet på land utan att spridning av gifterna sker i upptagningsfasen kan vårt projekt bidra till att läckaget av miljögifter till Östersjön och växthusgaser till atmosfären upphör.

De stora ytorna och volymen av material är en enorm utmaning för saneringsprojekt men eftersom fibermaterialet också är en bioresurs med hög energitäthet och förekommer i marknadsekonomiskt intressanta mängder, är materialet även en potentiell råvara för diverse biobaserade produkter. Problemet med förorenade fiberbankar och fiberrika sediment är väl känt sedan en längre tid tillbaka. Trots det har väldigt få åtgärder vidtagits för att omhänderta och sanera materialet. Två viktiga anledningar till att ingen sanering har skett tidigare är de höga kostnaderna samt en rädsla för att orsaka ökad spridning av gifter vid upptagning. Övertäckning har föreslagits som en metod för att undvika att gifterna sprids men en sådan metod är förenad med flera risker bland pga. gasavgång i form av metangas och vätesulfid. Metoder som avser att ta upp materialet från havsbotten är också problematiska eftersom själva upptagningen riskerar att röra om i sedimentet och sprida gifter i havet om den inte sker på ett lämpligt sätt. Utveckling av metoder som varsamt och säkert kan ta upp förorenade sediment är därför av största vikt. Metoder som att rena fibermaterialet och samtidigt skapar kommersialiserbara produkter som flytande drivmedel, syntesgas eller

biokol har en potential att drastiskt förändra den ekonomiska kalkylen för saneringsprojekt. I systerprojektet Biorem Fiber, som drivs av samma forskargrupp, fokuserar vi på metoder att sanera fiberbanksmaterial med hjälp av bakterier, svampar och växter, s.k. bioremediering. Denna studie syftar istället till att testa termokemiska metoder som hydrotermisk karbonisering (HTC) hydrotermisk förvätskning (HTL), pyrolys och förgasning för att oskadliggöra de organiska gifterna och återvinna oorganiska ämnen (främst metaller) samtidigt som det konverteras till kommersialiserbara produkter. Termokemiska metoder kännetecknas av snabbare reaktionstid och högre konverteringseffektivitet jämfört med enzymatisk eller mikrobiell konvertering till högvärdiga produkter vilken gör metoden passande för sanering i mindre mobila enheter. Termokemisk konvertering av biomassa är redan idag kommersiellt gångbart och ett fåtal aktörer finns på olika håll i Sverige. Det finns dessutom forskning som tyder på att dessa processer i olika utsträckning kan vara ett effektivt och hållbart sätt att sanera förorenad biomassa (Raheem, Sikarwar et al. 2018, Haller, Paladino et al. 2021). Försök med annan typ av förorenad biomassa tyder på att det skulle kunna vara en hållbar och kostnadseffektiv omhändertagandemetod även för förorenat fiberbanksmaterial. Termokemiska metoder har till exempel visat sig vara effektiva för att förflyktiga (och därmed kunna avlägsna) t.ex. kadmium och zink från förorenad biomassa (Keller, Ludwig et al. 2005). Pyrolys verkar vara den termokemiska metod där minst föroreningar hamnar i de färdiga produkterna (Dastyar, Raheem et al. 2019) men också HTC har visat sig effektivt kunna bryta ner även svårnedbrytbara föroreningar som β -HCH (Weiner, Baskyr et al. 2013). De termokemiska metoderna förväntas kunna bryta ner organiska miljögifter och avlägsna giftiga grundämnena samtidigt som kommersialiserbara produkter erhålls men idag saknas tillräckligt kunskap om vilka metoder som bäst sanerar fiberbanksmaterial utan att miljögifterna hamnar i de färdiga produkterna.

Det slutgiltiga målet för denna studie är att kunna utveckla ekonomiskt och ekologiskt hållbara lösningar för problematiken kring fiberbankar. Inom ramen för studien har vi i pilotskala testat såväl metoder för att ta upp fiberbanksmaterial på land utan att föroreningar sprids till omgivande miljö som termokemiska metoder för att avgifta materialet. Genom att kartlägga vad som händer med de förekommande organiska och icke-organiska föroreningarna har vi genererat ett kunskapsunderlag som kan vara en utgångspunkt för vidare försök att optimera termokemisk sanering av fiberbanksmaterial.

2. Genomförande

2.1 Val av fiberbank

I samspråk med Länsstyrelsen Västernorrland valde vi ut två objekt för denna pilotstudie: Hallstanäs och Svanö i Kramforsfjärden. Anledningen till att valet föll på just dessa är flera. Båda objekten hör till de som bäst har utretts av s.k. huvudstudier framställda för SGU 2016. Såväl Hallstanäs som Svanö innefattar både fiberbankar och fiberrika sediment och är förorenade av både metaller organiska föroreningar och är automatiskt riskklassade som 1A (synnerligen stor risk). Ingen ansvarsutredning har gjorts men enligt Länsstyrelsen preliminära bedömning är ingen verksamhetsutövare juridiskt ansvarig för undersökning och sanering. Beträffande koncentration och sammansättning av miljögifter är båda objekten representativa för fiberbankar som ligger i Östersjön och i svenska sjöar och älvar. Såväl Hallstanäs som Svanö ligger utefter en älv dvs. i sötvatten, till skillnad fiberbankarna i Östersjöns bräckta vatten. Kunskapen från pilotförsöken i detta SGU-finansierade projekt (TERMOSAN) är dock relevant och användbar även för fiberbankar i Östersjön, inte minst tillsammans med kunskapen som genereras systemprojektet BIOREM (som fokuserar på fiberbankar i Östersjön).

2.2 Upptagning och förbehandling av materialet.

Vid upptagningen i Kramforsfjärden testades en typ av specialanpassad mobil sugponton som är under utveckling. Syftet är att varsamt suga upp fibermaterialet med hög precision från en centrumpunkt under en täckt yta. Arbetet försvårades på grund av de starka strömmarna som ledde till att hög vatten och sediment-inblandning vilket var viktiga lärdomar för utvecklingen av tekniken. När tekniken används i stor skala kan recipientens bottenprofil läsas av med ett integrerat sonar-system som programmeras mot en PLC (styrenhet/program) för att loggföra all data och uppnå en precision och kontroll som inte är möjlig med konventionell teknik. Avvattningen var framgångsrik. En ny metod som bygger på en kombination av mekanisk avvattning i tuber av geotextil och tillsats av polymer för att få en sediment- och klarfas testades och ledde till att i princip allt fritt vatten kunde avlägsnas. Avvattningen skedde under kontrollerade former men vi försökte simulera temperatur och andra omständigheter som råder på plats och konstaterade att avvattningen med fördel kan genomföras i när anslutning till källan. I stora drag gick avvattningen till så att en katjonisk polymer blandades in i de IBC-behållare till vilka fibersedimentet pumpades under upptagningen. Efter omblandning tömdes tankarna i avvattningssäckar som fick hänga fritt utomhus under 12 veckor. Temperaturen varierade kraftigt under den tiden och skapade en kontinuerlig frysning och tining i säckarna vilket är fördelaktigt för avvattningen. Sedimentet som pumpades upp innehöll så mycket som 95 % vatten. Efter avvattningen hade vi ett material med en torrsustanshalt på omkring 25% vilket innebär att allt fritt vatten hade avlägsnats. Projektpartnern Järven Ecotech AB har idag en kapacitet att ta ungefär 150–200 kubikmeter i timmen med denna teknik (beroende på om fiberbanken är ren eller har hög inblandning av mineraliskt sediment. Metoden genererar ofrånkomligt en hel del rejektvatten. Även rejektvattnet kan dock renas på plats vilken är en viktig pusselbit för att ta fram mobila enheter som kan sanera och förädla materialet nära källan och därmed minimera behovet av

tunga transporter. De avvattnade materialet som togs in på laboratoriet hade en vattenhalt på 18 och 28 vikt %.

2.3 Materialets kemiska och fysiska egenskaper

Det avvattnade materialet från de båda fiberbankerna blandades för att erhålla en tillräcklig mängd att kunna testa i reaktorerna. Provet av utgångsmaterialet (blandning från de två bankarna) sändes till laboratoriet för ALS Scandinavia för att kvantifiera kemiska och fysiska egenskaper som askhalt samt förekomst av organiska och icke-organiska föroreningar (tabell 1 och 2). Askhalten var högre än väntat vilket tyder på att provet innehåller mycket sediment. Halten av såväl organiska som icke-organiska föroreningar var som väntat mycket hög.

Tabell 1. Halt av aska, flyktiga ämnen samt metaller för blandningen av material från de två fiberbankarna samt klass baserat på Naturvårdverkets bedömningsgrader för metaller i limniska sediment (Klass 1 mycket låg halt, klass 2 låg halt, klass 3 medelhög halt, klass 4 hög halt, klass 5 mycket hög halt)

<i>Ämne</i>	<i>Medeltal</i>	<i>Enhet</i>	<i>Klass</i>
Aska (500 °C)	51.9	% ds	
Flyktigt material	38.2	% ds	
As, Arsenik	175	mg/kg ds	5
Ba, Barium	53.2	mg/kg ds	--
Cd, Kadmium	3.44	mg/kg ds	3
Co, Kobalt	65.2	mg/kg ds	--
Cr, Krom	17.8	mg/kg ds	2
Cu, Koppar	257	mg/kg ds	4
Hg, Kvicksilver	3.77	mg/kg ds	5
Ni, Nickel	17.1	mg/kg ds	3
Pb, Bly	252	mg/kg ds	3
V, Vanadium	21.7	mg/kg ds	--
Zn, Zinc	707	mg/kg ds	3
Ca, Kalcium	6640	mg/kg ds	--
K, Kalium	1630	mg/kg ds	--
Na, Natrium	813	mg/kg ds	--
S, Svavel	50300	mg/kg ds	--
Cl, Klor	5000	mg/kg ds	--

Tabell 2. PAH, PCB, PCDD och PCDF för materialet från de två fiberbankarna samt klass baserat på Naturvårdverkets bedömningsgrader för miljögifter och metaller i sediment (Klass 1=mycket låg, klass=2 låg, klass 3= medelhög, klass 4= hög, klass 5=mycket hög halt)

<i>Substans</i>	<i>Halt</i>	<i>Klass</i>
Naftalen	0.321 mg/kg ts	5
Acenaftylen	0.075 mg/kg ts	--
Acenaften	0.037 mg/kg ts	5
Fluoren	0.082 mg/kg ts	5
Fenantren	0.416 mg/kg ts	5
Antracen	0.072 mg/kg ts	5

<i>Fluoranten</i>	0.369 mg/kg ts	4
<i>Pyren</i>	0.362 mg/kg ts	4
<i>Bens(a)antracen</i>	0.047 mg/kg ts	3
<i>Krysen</i>	0.193 mg/kg ts	4
<i>Bens(b)fluoranten</i>	0.129 mg/kg ts	3
<i>Bens(k)fluoranten</i>	0.038 mg/kg ts	3
<i>Bens(a)pyren</i>	0.086 mg/kg ts	3
<i>Dibens(a,h antracen</i>	0.021 mg/kg ts	3
<i>Bens(ghi)perylen</i>	0.072 mg/kg ts	3
<i>Indeno (1,2,3-cd) pyren</i>	0.049 mg/kg ts	3
<i>Summma PAH 16</i>	2.367 mg/kg ts	--
<i>Summma cancerogena PAH</i>	0.562 mg/kg ts	--
<i>Summa andra PAH</i>	1.803 mg/kg ts	--
<i>Summa PAH L</i>	0.432 mg/kg ts	--
<i>Summa PAH M</i>	1.303 mg/kg ts	4
<i>Summa PAH H</i>	0.634 mg/kg ts	3
<i>Summa PAH 11</i>	1.833 mg/kg ts	4
<i>PCB 28</i>	<620 ng/mg ts	-- (p.g.a mätosäkerhet)
<i>PCB 52</i>	25767 ng/mg ts	5
<i>PCB 101</i>	11050 ng/mg ts	5
<i>PCB 118</i>	4353 ng/mg ts	5
<i>PCB 138</i>	10320 ng/mg ts	5
<i>PCB 153</i>	8550 ng/mg ts	5
<i>PCB 180</i>	5293 ng/mg ts	5
<i>Summa PCB 7</i>	42130 ng/mg ts	5
<i>2,3,7,8-tetraCDD</i>	<2.97 ng/mg ts	--
<i>1,2,3,7,8-pentaCDD</i>	<4.97 ng/mg ts	--
<i>1,2,3,4,7,8-hexaCDD</i>	<21.7 ng/mg ts	--
<i>1,2,3,6,7,8-hexaCDD</i>	75 ng/mg ts	--
<i>1,2,3,7,8,9-hexaCDD</i>	17 ng/mg ts	--
<i>1,2,3,4,6,7,8-heptaCDD</i>	523.3 ng/mg ts	--
<i>OCDD</i>	2333 ng/mg ts	--
<i>2,3,7,8-tetraCDF</i>	3.367 ng/mg ts	--
<i>1,2,3,7,8-pentaCDF</i>	6.1 ng/mg ts	--
<i>2,3,4,7,8-pentaCDF</i>	5.766 ng/mg ts	--
<i>1,2,3,4,7,8-hexaCDF</i>	49.67 ng/mg ts	--
<i>1,2,3,6,7,8-hexaCDF</i>	26 ng/mg ts	--
<i>1,2,3,7,8,9-hexaCDF</i>	10.96 ng/mg ts	--
<i>2,3,4,6,7,8-hexaCDF</i>	33.67 ng/mg ts	--
<i>1,2,3,4,6,7,8-heptaCDF</i>	4667 ng/mg ts	--
<i>1,2,3,4,7,8,9-heptaCDF</i>	41.33 ng/mg ts	--

OCDF	7500 ng/mg ts	--
TEQ-övre gräns	74 ng/mg ts	--
TEQ-undre gräns	82 ng/mg ts	--

2.4 Hydrotermiska tester i pilotskala

4 olika hydrotermiska metoder testades, HTC, HTL, förgasning och snabb pyrolys men på grund av att fiberbanksmaterialet orsakade igensättningar i pyrolysreaktorn kunde förgasningstesterna inte genomföras. Testerna utfördes av RISE-Processum i Örnsköldsvik (HTL; HTC) and Piteå (pyrolys). Hydrotermisk karbonisering (HTC) är en teknik genom vilken en våt biomassa kan bearbetas vid låga temperaturer (200-250°C) under högt tryck. Slutprodukten är en typ av biokol. Hydrotermisk förvätskning (HTL) sker vid högre temperatur (200–500 °C) och ger framförallt flytande bränsle men även syntesgas och biokol. Förgasning sker vid ännu högre temperatur (700-1000) och har syntesgas som huvudprodukt men även mindre mängder biokol produceras. Pyrolys sker i anaerob miljö vid 400–550°C och kan optimeras för antingen produktion av biokol eller syntesgas. I tabell 2 återfinns en översikt över möjligheter begränsningar och huvudsakliga produkter från de olika metoderna.

Tabell 3. Översikt över möjligheter begränsningar och huvudsakliga produkter från de olika metoderna (modifierad från (Haller, Paladino et al. 2021)).

Metod	Fördelar	Nackdelar	Produkter
HTC	●Kostnadseffektiv eftersom avvattning inte behövs ●Även lätt förorenad biokol har en marknad ●Slutet system som förenklar uppsamling av föroreningar i gaser	●Dioxiner kan bildas på grund av låga processtemperaturer ●Hög förekomst av metaller är ett problem eftersom de tenderar att hamna i kolet	Biokol
HTL	●Potentiellt möjligt att skapa produkter utan metaller ●Hög efterfrågan på biobaserad olja ●Kostnadseffektiv efter behovet av avvattning är lägre än för pyrolys/förgasning ●Slutet system som förenklar uppsamling av föroreningar i gaser	●Osäkert vad som händer med organiska föroreningar	Huvudsakligen flytande bränsle men även syntesgas och biokol
Förgasning	●Kan bryta ner organiska föroreningar	●Metaller (framförallt Hg) kan hamna i gasen och läcka ut i atmosfären ●Fiberbankar ej optimalt som råmaterial	Syntesgas huvudprodukt, även mindre mängder biokol
Pyrolys	●Kommersiellt mogen metod ●Även lätt förorenad biokol har en marknad	●Fiberbankar ej optimalt som råmaterial	Biokol och syntesgas

2.4.1 HTC

Försök med hydrotermisk karbonisering gjordes i en mindre batch-reaktor som kan laddades med upp till 300ml material (slurry) vid temperaturer mellan 160 och 240 grader. 60 g vått fiberbanksmaterial (motsvarande 13.99 g torrsvikt) tillsattes till reaktorn och späddes ut med 88 ml vatten. Slurryn upphettades sedan till önskad temperatur under 0,5–2 h (se tabell 4). Därefter kylde slurryn och filtrerades med ett 541 Whatman, 22 mm-filterpapper med water-jet vacuum pump.

Tabell 4 Betingelserna under de sju HTC-försöken

Reaktion	$T / ^\circ\text{C}$	t / h	$\gamma(\text{Fiberslam}) / \%$
1	200	1	10
2	160	1	10
3	240	1	10
4	200	1	10
5	200	0,5	10
6	200	2	10
7	200	1	10

2.4.2 HTL

Fiberbanksmaterial med en ursprunglig torrhalt på 22% blandades med vatten tills blandningen gick att pumpa. Natriumhydroxid (1.26%) användes som katalysator. Slurryn gick inte att pumpa i den vanliga kontinuerliga riggen så en "simulated continuous rig" anordnades (figur 1). Slurryn pressades in i batch-reaktorn (2) som förvärmts till bestämd temperatur och trycksatts till 50 bar i matningsreaktorn. Efter uppnådd temperatur, tryck och reaktionstid pressas blandningen ner i uppsamlingskärlet (3).



Figur 1. De olika delarna i HTL-reaktorn.

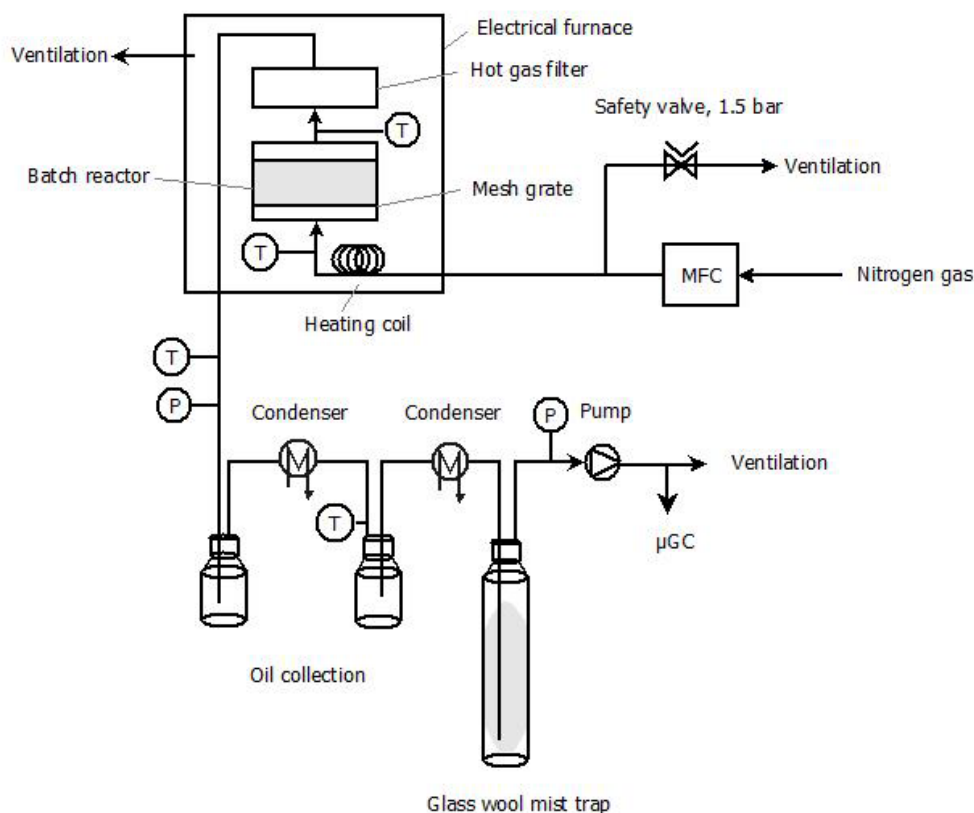
För att avskilja oljan från kolen tillsattes 200 ml 2-Me-THF till blandningen som rördes om under 2 h. De erhållna produkterna var en svart kolpulver samt tjockflytande olja.

2.4.3 Förgasning

Pilotskaleförsök med förgasning hade planerats i en syrgasblåst fastbäddsförgasare. För att kunna använda den behöver materialet från fiberbankarna torkas till en torrhalt på ca 90% och därefter pelleteras. Vi misslyckades dock att få fram ett råmaterial som reaktorn kunde hantera och därför fick försöken med förgasning ställas in.

2.4.4 Långsam pyrolys

Pyrolys kräver ett relativt torrt råmaterial med en torrhalt på över 90 vikt %, vilket krävde att materialet torkades varsamt för att undvika att flyktiga föroreningar skulle dunsta bort. I försöken användes en bänkskalereaktor som har förmågan att processa 50–100 g material (~1 g/min). I bänkskalerutrustningen som är av rostfritt stål (se skiss i figur 2) sker pyrolys av materialet genom att det släpps genom en uppvärmd falltubsreaktor. I reaktorn torkas materialet ytterligare och pyrolysen sker med inert kvävgas. Nedströms i reaktorn finns en cyklon, för uppsamling av fast material (koks), samt kondensationskärl för kondensation och uppsamling av pyrolysolja. Försöken utfördes semikontinuerligt och både ingående material och utgående produkter vägdes/beräknades för att kunna göra en massbalans. Normalt sett placeras glasull mellan andra kylaren och uppsamlaren men eftersom den satte igen vid användning av fiberbanksmaterial så fick glasullen tas bort. Processen avslutade då pyrolysgas upphörde att sippra ut efter ungefär en timme vid 500 °C.



Figur 2. Skiss över hur bänkskalereaktorn för pyrolys är uppbyggd.

2.4.5 Kemisk analys

Det ursprungliga fiberbanksmaterialet samt produkter från de hydrotermiska experimenten analyserades av RISE-Processum samt sändes till ALS Scandinavia för analys av metaller och organiska föroreningar.

3.Resultat

Resultaten är indelade i tre delar baserat på de olika termokemiska metoderna som användes. Avslutningsvis visar vi en jämförande del där de tre undersökta metoderna visas parallellt. Resultaten från denna studie avses även publiceras i vetenskaplig tidskrift.

3.1 HTC

3.1.1. Gravimetrisk analys

Den gravimetriska analysen utfördes för att undersöka det termiska nedbrytningsbeteendet hos fiberbankarna i en inert atmosfär (kvävgas) och för att bestämma lämplig temperatur i reaktorn. Första, fjärde och sjunde reaktionerna hade identiska reaktionsbetingelser och användes för att verifiera metodens reproducerbarhet. Alla referensvärden i detta stycke ligger inom en relativ standardavvikelse på 3 % förutom kolhalten i filtratet uppvisade en 25%-ig avvikelse. Vikt, torrsubstanshalt och filtreringshastighet som värde för filtrerbarheten anges i tabell 5. Reaktion 3 behandlades vid hög temperatur (240°C) och visade god filtrerbarhet på endast 5 minuter. Den lägsta reaktionstemperaturen på 160 °C gav den sämsta filtrerbarheten på 240 min. Torrsubstanshalten i kolet efter filtrering var jämförbara med varandra. Reaktion 2 avvek något (17,9 %) vilket sannolikt kan tillskrivas den långa filtreringstiden samt reaktion 3 som visade motsatt avvikelse (48,6 %) på grund av den korta filtreringstiden.

Tabell 5 Vikt, torrsubstanshalt och filtreringshastighet från de sju olika HTC-reaktionerna

Reaktion#	$m(\text{torrt fiberbanskamaterial})$ / g	$t(\text{filtrering})$ / min	Torrhalt "filterkaka"	$m(\text{kol})$ / g	$m(\text{filtrat})$ / g
1	13,99	60	35,7%	10,43	203,45
2	13,99	240	17,9%	12,23	147,82
3	13,99	5	48,6%	7,92	242,43
4	13,99	60	35,1%	10,46	184,06
5	13,99	5	36,7%	10,83	187,92
6	13,99	120	32,9%	10,48	187,67
7	13,99	60	32,5%	10,17	209,45

Den totala avkastningen av kol samt av det vattenhaltiga filtratet anges i tabell 6. Återigen gav reaktion 2 och 3 olika värden. Mer kol (C) hamnade i kolet än i filtratet när reaktionstemperaturen var hög, se reaktion 2. Över lag visade sig kolbalansen vara mycket hög (81-106%).

Tabell 6 Total avkastning av kol samt av det vattenhaltiga filtratet

Reaktion#	w(kol) / g/g	w(kol) / C/C	w(filtrat) / C/C
1	74.5%	88%	18%
2	87.4%	99%	7%
3	56.6%	65%	15%
4	74.8%	84%	12%
5	77.4%	90%	11%
6	74.9%	83%	11%
7	72.7%	12%	12%

MaCro-TGA (Termogravimetrisk analys)

Med termogravimetrisk analys mättes askhalten i kolet från de sju reaktionerna (tabell 7). Utgångsmaterialet var mycket mer flyktig vid cirka 200-230°C, medan produktförkolningarna har de flyktiga ämnena mer fördelade över ett område av 200-400 °C

Tabell 7 Askhalt av kolen om producerades vid de olika HTC-reaktionerna.

Reaktion	Aska (av kolen) / %
1	50.2%
2	50.3%
3	57.0%
4	53.4%
5	53.8%
6	51.0%
7	52.9%

Förekomst av organiska och icke-organiska föroreningar

De persistenta organiska föroreningarna (POP) som återfanns i kolet (tabell 8) förekom i liknande eller högre halter än i utgångsmaterialet. Mängderna av PCB minskade i reaktionerna 3 (240 °C, 1 h) och 4 (200 °C, 1 h), men ökade i reaktionerna 2 (160 °C, 1 h) 5

(200°C, 0,5 h) och 7 (200°C, 1 h). Det tyder på att syntesen av PCB gynnas vid lägre temperaturer och korta reaktionstider medan höga temperaturer och längre reaktionstider gynnar termiskt nedbrytning av PCB. Förekomst av POPs i vattenfasen analyserades inte på grund av den låga uppnådda mängden.

Tabell 8 Koncentrationer av PCB, PCDD och PCDF i det ursprungliga materialet respektive i HTC-kolet.

Substans (ng/kg)	Fiber bank	HTC1	HTC2	HTC3	HTC4	HTC5	HTC6	HTC7
PCB 28	<620	<560	<1200	<670	<480	<630	<1200	<1300
PCB 52	2577	<3500	2900	2800	<2400	3500	<3200	3700
PCB 101	11047	10000	14000	9700	4900	14000	11000	15000
PCB 118	4353	7700	12000	5900	3400	10000	7800	13000
PCB 138	10323	16000	26000	12000	8100	20000	16000	28000
PCB 153	8550	12000	21000	8700	6600	18000	20000	32000
PCB 180	5293	10000	13000	5700	6600	12000	9100	16000
sum PCB 7 min		56000	89000	45000	30000	78000	64000	110000
sum PCB 7 max	42133	60000	90000	46000	32000	79000	68000	110000
2,3,7,8-tetraCDD	<2.97	3.4	1.9	17	1.9	3.6	<1.8	2.3
1,2,3,7,8-pentaCDD	<4.97	230	62	310	150	150	140	190
1,2,3,4,7,8-hexaCDD	<21.7	670	110	560	580	420	690	720
1,2,3,6,7,8-hexaCDD	75	2100	720	1900	2600	3000	3200	2500
1,2,3,7,8,9-hexaCDD	17	740	170	1200	1100	1200	1000	1200
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDD	523	15000	4700	9500	15000	17000	14000	19000
OCDD	2333	20000	11000	6100	18000	20000	17000	21000
2,3,7,8-tetraCDF	3.367	<2.5	2.2	4,2	<1.2	<1.9	<4.9	<2.1
1,2,3,7,8-pentaCDF	6.1	<4.4	12	3,9	<2.5	<3.4	<5.1	<5.5
2,3,4,7,8-pentaCDF	5.766	<4.9	11	11	<2.9	<3.4	<5.5	<6.2
1,2,3,4,7,8-hexaCDF	49.67	21	99	56	20	19	16	34
1,2,3,6,7,8-hexaCDF	26	20	48	63	15	22	13	31
1,2,3,7,8,9-hexaCDF	10.96	<5.9	7.5	5.3	<3.4	<5.8	<4.9	<5.6
2,3,4,6,7,8-hexaCDF	34	24	32	61	49	56	18	19
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDF	4667	2900	2700	670	2200	3700	2200	3400
1,2,3,4,7,8,9-heptaCDF	41.33	37	34	13	36	31	27	36
OCDF	7500	1500	1400	37	1200	2000	870	1600
TEQ-övre gräns	74	780	260	820	770	840	800	860
TEQ-undre gräns	82	780	260	820	770	840	810	860

Förekomst av spårämnen och metaller återfinns i tabell 9 för vattenfaser och tabell 10 för kolfraktioner. Värdena som visas är medelvärden för reaktionerna 1, 4 och 7 som delar samma reaktionsförhållanden.

Tabell 9 Förekomst av spårämnen och metaller i HTC-reaktionernas vattenfaser. Jämför med tabell 1 för samma värden för fiberbanksmaterial. Observera att halterna i tabell 1 är angivna i mg/kg då koncentrationerna är avsevärt högre.

Metaller in µg/L	Vatten1	Vatten2	Vatten3	Vatten4	Vatten5	Vatten6	Vatten7
As	259	576	79.7	301	290	263	135
Ba	333	218	296	315	286	245	192
Cd	0.297	0.194	<0.05	3.94	0.299	<0.05	0.139
Co	5.63	6.17	3.06	32.6	6.22	4.65	3.12
Cr	104	25.6	9.58	49.3	47.6	26.1	108
Cu	54.5	26.8	11.3	124	65.1	13.2	23.4
Mo	55.9	13.2	1.63	33.1	27.7	14	6.24
Ni	142	92	233	179	97.5	112	120
Pb	12.4	8.23	1.64	177	19.6	2.67	5.14
V	10.3	10.7	0.514	7.05	9.52	5.06	5.69
Zn	161	277	152	953	268	177	1860
Hg	0.085	0.0313	<0.02	0.125	0.0361	<0.02	<0.02

Tabell 10 Förekomst av metaller och svavel i HTC-reaktionernas kolfraktioner.

Metaller (ng/kg) TS	Kol1	Kol2	Kol3	Kol4	Kol5	Kol6	Kol7
As	199	187	232	194	199	202	194
Cd	4.37	4.48	5.23	4.57	4.74	4.67	4.54
Co	76.6	75.6	84.1	75.8	74.8	79	72
Cr	175	151	393	184	179	84.3	252
Cu	361	344	462	374	388	392	373
Hg	3.6	3.94	3.26	3.6	4.22	3.97	3.52
Mn	148	144	176	147	145	144	143
Ni	109	106	212	119	133	59.3	167

Pb	362	350	433	391	411	406	391
S	63100	59900	65900	61900	56700	59600	57400
Sb	17.2	17	20.6	17.9	17.9	19	17.5
V	35.8	33.9	46	38.7	37.2	37.3	37.4
Zn	992	974	1230	1030	1050	1080	1040

3.2 HTL

3.2.1 Gravimetrisk analys

I tabell 11 återfinns avkastning av olja, kol och filtrat för de två HTL-reaktionerna. På grund av olika upparbetningsmetoder skiljer sig fördelningen mellan fasta ämnen, oljor och vattenfasen ordentligt mellan de två reaktionerna. I reaktion 1 förblev den råa blandningen alkalisk efter reaktionen, vilket ledde till en hög kolhalt i filtratet. Följaktligen var avkastningen för olja och kol liten. I reaktion 2, på grund av hårdare reaktionsbetingelser, var den råa blandningen sur vilket ledde till en större mängd av den fasta fraktionen. De extraerade oljorna gav låga utbyten jämfört med andra cellulosamaterial, även med tanke på den höga askhalten. På grund av låga olje- och kolutbyten utfördes ingen elementaranalys (CHN). Typiska värden för denna typ av material är 60% kol i oljefractionen och 30% kol i kolfraktionen.

Tabell 11 Avkastning av olja, kol och filtrat för de två HTL-reaktionerna

Reaktion#	$m(\text{torrt fiberbanksmaterial}) / \text{g}$	$m(\text{olja}) / \text{g}$	$m(\text{kol}) / \text{g}$	$m(\text{filtrat}) / \text{g}$	$w(\text{olja}) / \text{g/g}$	$w(\text{kol}) / \text{g/g}$
1	14.32	0.11	3.1	221.29	1%	22%
2	13.52	0.77	7.5	205.8	6	55%

Förekomst av organiska och icke-organiska föroreningar

Förekomst av spårmetaller var hög i vattenfasen med alkalisk upparbetning förutom för Vanadium där motsatsen observeras (tabell 12). Kvicksilver har liknande värden i båda filtraten och verkar inte påverkas av pH-värdet. Tabell 12 visar att mängden kol som produceras är oberoende av de olika pH-värdena i filtreringsstegen, reaktionerna 1 och 2 skiljer sig knappast åt i koncentrationsvärdena. I tabell 13 uppvisar oljefractionen från den sura upparbetningen några lägre koncentrationer för reaktion 1. Flera grundämnen har reducerats i koncentration (As, Cd, Co, Hg och Zn). När man inkluderar utbytet av HTL-kol har endast några få procent av de initiala spärelementen hittats som figurerna visar.

Tabell 12 Analys av spårmetaller i vattenfaserna från de två HTL-reaktionerna

Metaller($\mu\text{g/L}$)	Sur vattenfas.	Akalisk vattenfas
As	5220	390
Ba	5010	250
Cd	<3	<0.1
Co	2240	3,64
Cr	2470	189
Cu	249	<1
Mo	5800	320
Ni	2100	86.8
Pb	270	3
V	221	1320
Zn	10200	434
Hg	7.78	4.28

Tabell 13 Analys av spårmetaller och svavel i de två reaktionerna kolfraktioner.

Metaller (mg/kg TS)	Fiber bank	Kol 1	Kol 2
As	175.3	26	26.8
Cd	3.45	3.16	6.01
Co	65.2	59.8	101
Cr	17.8	269	344
Cu	275.3	272	362
Hg	3.77	0.868	1.89
Mn		162	263
Ni	17.1	99.4	147
Pb	251.7	269	534
S		7070	7250
Sb		3.75	4.34
V	21.7	22.4	35.6
Zn	707.0	751	1340

Tabell 14 Analys av spårmetaller i HTL-reaktionernas oljefraktioner

Metaller (mg/kg TS)	Fiber bank	Oil1	Oil2
Al		29	176
As	175.3	<0.1	0.366
Cd	3.45	0.0156	<0.02

Cr		1,07	3,85
Co	65.2	0.543	3.6
Cu	275.3	7.41	5.24
Fe		391	4940
Pb		2.7	12.7
Mn		0.467	1.59
Hg	3.77	<0.02	0.0558
Ni	17.1	1.14	15.5
V	21.7	0.196	10.5
Zn	707.0	5.89	26.7

I tabell 15 ses HTL-kolets innehåll av PCB, PCDD, PCDD, PCDF och PCDF som över lag återfanns i låga eller mycket låga halter. HTL-kolets från reaktion 1 är minst giftigt (lägst TEQ-värde). Det ursprungliga fiberbanksmaterialet hade högst TEQ-värde. Olje- och vattenfraktionerna analyserades dock inte för POPs på grund av otillräcklig mängd material

Tabell 15 Koncentrationer av PCB, PCD och PCDF)) i det ursprungliga fiberbanksmaterialet samt HTL-kol från de två reaktionerna.

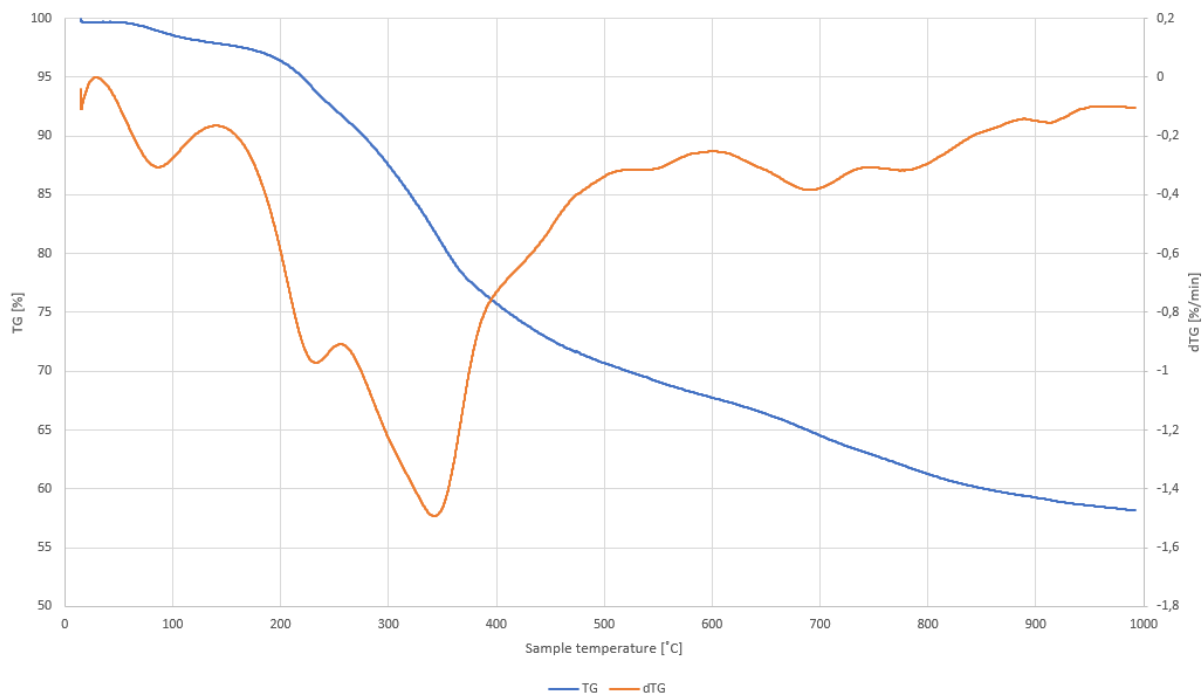
Ämnen (ng/kg)	Fiber bank	HTL1	HTL2
PCB 28	<620	<990	<610
PCB 52	2577	<1200	<1500
PCB 101	11047	<2200	<3200
PCB 118	4353	<1100	<1700
PCB 138	10323	<2000	<3100
PCB 153	8550	<2300	<3600
PCB 180	5293	<670	<910
Sum PCB 7 övre gräns		0	0
Sum PCB 7 undre gräns	42133	10000	15000
2,3,7,8-tetraCDD	<2.97	<4.2	<4.9
1,2,3,7,8-pentaCDD	<4.97	<3.3	16
1,2,3,4,7,8-hexaCDD	<21.7	<4.5	13
1,2,3,6,7,8-hexaCDD	75	<4.1	71
1,2,3,7,8,9-hexaCDD	17	<3.9	29
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDD	523.3	260	600
OCDD	2333.3	330	920
2,3,7,8-tetraCDF	3.367	<4.4	<2.7
1,2,3,7,8-pentaCDF	6.1	<4.2	<2.1
2,3,4,7,8-pentaCDF	5.766	<4.5	<2.5
1,2,3,4,7,8-hexaCDF	49.67	<7.1	<7.4
1,2,3,6,7,8-hexaCDF	26	<6.6	<7.2
1,2,3,7,8,9-hexaCDF	10.96	<10	<11
2,3,4,6,7,8-hexaCDF	33.67	<9.9	<9.4
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDF	4666.7	60	140
1,2,3,4,7,8,9-heptaCDF	41.33	<3.5	<8
OCDF	7500	39	77
TEQ-övrig gräns	74	3.3	35
TEQ-undrig gräns	82	13	43

3.3 Långsam pyrolys

Fiberbanksmaterialet analyserades med termogravimetrisk analys (TGA) innan försöken i reaktorn

3.3.1 Micro-TGA

Micro-TGA användes för att bestämma de termiska nedbrytningsegenskaperna och för att identifiera en lämplig pyrolystemperatur. De termogravimetriska (TG-DTG) kurvorna för det torkade fiberbanksmaterialet kan ses i figur 3. Analysen visar att olika fraktioner av fiberbanksmaterialet bryts ner termiskt vid temperaturer från 50 till 1000 °C. Den huvudsakliga nedbrytningen sker i intervallet 300-350 °C. TG-kurvan visar att efter 500 °C har 30 viktprocent av provet sönderfallit och vid 1000 °C har cirka 40 viktprocent sönderfallit till olika gasformiga föreningar. Resultatet från TGA visar att 500 °C är en lämplig pyrolystemperatur.



Figur 3. De termogravimetriska (TG-DTG) kurvorna för det torkade fiberbanksmaterialet.

3.3.2 Pyrolys i reaktorn

Efter TGA kördes fiberbanksmaterialet i batchreaktorn för att bestämma massbalansen och karakterisera produkterna. Två pyrolysförsök gjordes. Det första experimentet behövde avbrytas på grund av igensättning av aerosoler i det första glasullsfiltret, se figur 4. Lärdomen att fiberbanksmaterialet kan ge upphov till aerosoler som måste hanteras är viktigt för utveckling av fullskaliga tekniker.



Figur 4. Aerosoler som fastnade i glasullen och gjorde att första experimentet fick avbrytas.

I det andra experimentet laddades 285,6 g material i reaktorn. Under torkningen vid 105 °C reducerades provvikten med 116 g (41 vikt%), vilket innebär att provet inte var helt torrt före efterföljande pyrolys. Därför producerades en stor mängd vattenhaltig vätska i pyrolysen. Den flytande produkten fassetterades i en organisk fraktion och en vattenhaltig fraktion, vilket är normalt för långsam pyrolys när råvaran har en hög vattenhalt.

Den gulfärgade, vattenhaltiga fraktionen innehåller de hydrofila organiska föreningarna, (se den vänstra bilden i figur 5). En totalorganisk kolanalys utfördes på den vattenhaltiga fraktionen som visade en koncentration på 9,71 g/L organiskt kol. Den organiska vätskefraktionen återfanns delvis på väggarna i uppsamlingsflaskorna, i kondensorerna, i glasullsfiltret samt koncentrerad i en trögflytande droppe, (se högra bilden i figur 5). Mängden organisk fraktion var för låg för analys av persistenta organiska föreningar. Istället löstes droppen i butanon och karakteriserades av GC-MS/FID.



Figur 5. Den flytande fraktionen (vänster) och droppen av icke vattenlösliga organiska fraktioner (höger).

Förekomst av icke-organiska föroreningar

Resultaten från metallanalysen som utfördes på den fasta återstoden, den organiska flytande fraktionen och den vattenhaltiga flytande fraktionen presenteras i tabell 16.

Tabell 16. Metallanalys av pyrolysisprodukterna

Metaller	Fiberbank [mg/kg, ds]	Fast fas [mg/kg, ds]	Organisk flytande fraction [mg/kg]	Vattenfas [mg/kg]
As	173	208	0.285	0.799
Ba	51.6	-	-	0.00193
Cd	3.26	5.54	0.00696	0.00102
Co	61.9	88.3	<0.05	0.00114
Cr	17.7	46.3	<0.002	0.00522
Cu	257	454	<0.05	<0.001
Hg	3.78	0.0881	<0.005	<0.00002
Ni	16.2	35	<0.05	0.000699
Pb	244	514	<0.01	0.00354
V	20.4	56	0.005	<0.00005
Zn	646	1230	<0.5	0.00494

Analysen visar att tungmetallerna arsenik, kadmium, kobolt, krom, koppar, nickel, bly, vanadin och zink huvudsakligen stannade i den fasta återstoden när fiberbanken pyrolyseras. Arsenik återfanns i detekterbar mängd i både den organiska och vattenhaltiga fraktionen. En klar majoritet av arseniken stannar dock i den fasta återstoden. Kvicksilver däremot är flyktigt och släpps troligen ut till den icke kondenserbara gasen eftersom det inte kunde hittas i de andra pyrolysisprodukterna.

Förekomst av organiska föroreningar

På grund av den begränsade mängden vätska som producerades analyserades mängden långlivade organiska föroreningar endast i den fasta återstoden. Förekomst av polyklorerade

bifenyl, polyklorerade dibenso-p-dioxiner och polyklorerade dibensofuraner återfinns i tabell 17. Alla analyserade organiska ämnen låg under detektionsgränsen för den fasta återstoden. Med andra ord verkar det som om att de klorerade organiska ämnena under bröts ned under pyrolysen. Det skulle dock krävas analys av vätskefasen för att utesluta att de har överlevt den termiska behandlingen och följt med i vätskan.

Tabell 17. Koncentrationer av polyklorerade bifenyl, polyklorerade dibenso-p-dioxiner och polyklorerade dibensofurane i det ursprungliga fiberbanksmaterialet samt den fasta pyrolysisprodukten (biokol).

Ämnen	Fiberbank [ng/kg, ds]	Biokol [ng/kg, ds]
PCB 28	<620	<530
PCB 52	2576.67	<300
PCB 101	11046.67	<1400
PCB 118	4353.33	<340
PCB 138	10323.33	<780
PCB 153	8550.00	<780
PCB 180	5293.33	<200
Sum PCB 7	42133.33	<4300
2,3,7,8-tetraCDD	<2.97	<2
1,2,3,7,8-pentaCDD	<4.97	<2.9
1,2,3,4,7,8-hexaCDD	<21.7	<8.7
1,2,3,6,7,8-hexaCDD	75	<9
1,2,3,7,8,9-hexaCDD	17	<8.6
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDD	523.3	<44
OCDD	2333.3	<35
2,3,7,8-tetraCDF	3.367	<1.7
1,2,3,7,8-pentaCDF	6.1	<2.7
2,3,4,7,8-pentaCDF	5.766	<3.2
1,2,3,4,7,8-hexaCDF	49.67	<5.3
1,2,3,6,7,8-hexaCDF	26	<4.4
1,2,3,7,8,9-hexaCDF	10.96	<5.1
2,3,4,6,7,8-hexaCDF	33.67	<5.4
1,2,3,4,6,7,8-heptaCDF	4666.7	<7.3
1,2,3,4,7,8,9-heptaCDF	41.33	<7.5
OCDF	7500	<18
TEQ-övre gräns	74	0
TEQ-undre gräns	82	5.9

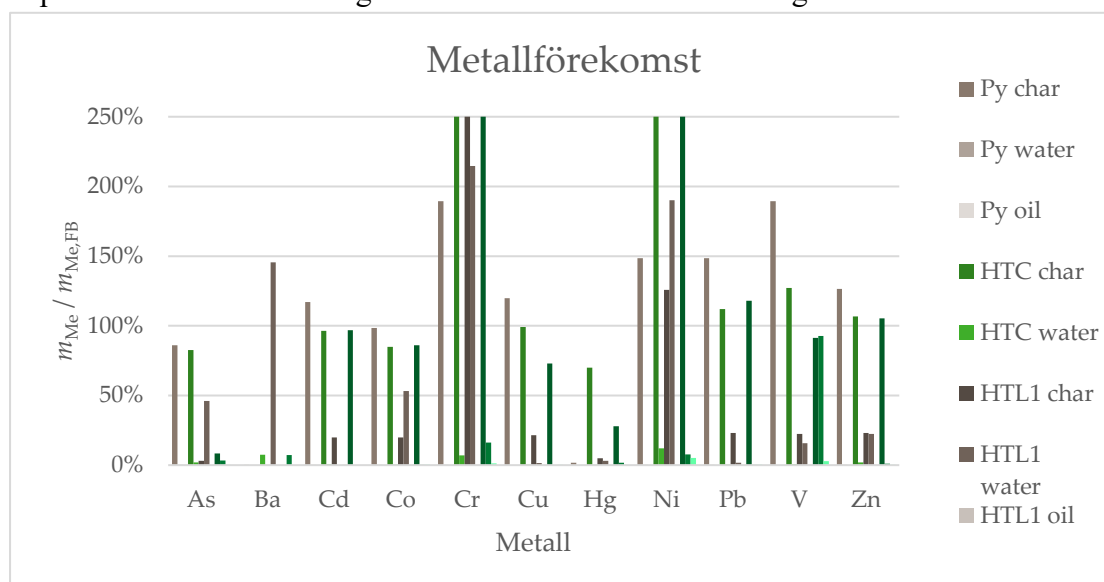
På grund av den begränsade mängden av den olja som erhöles i experimentet var det inte möjligt för Als att analysera PCB, PCDD och PCDF. Istället löstes den organiska droppen i butanon och analyserades med en semikvantitativ analys med gaskromatografi (GC-MS/FID) i Processums egna laboratorium. PAH fanns i relativt höga halter samt bensen och estrar men

på grund av den begränsade mängden olja som produceras var det inte möjligt att avgöra om vätskan innehåller PCB, PCDD och PCDF eller inte.

3.4. Jämförelse mellan de tre metoderna

3.4.1 Metaller

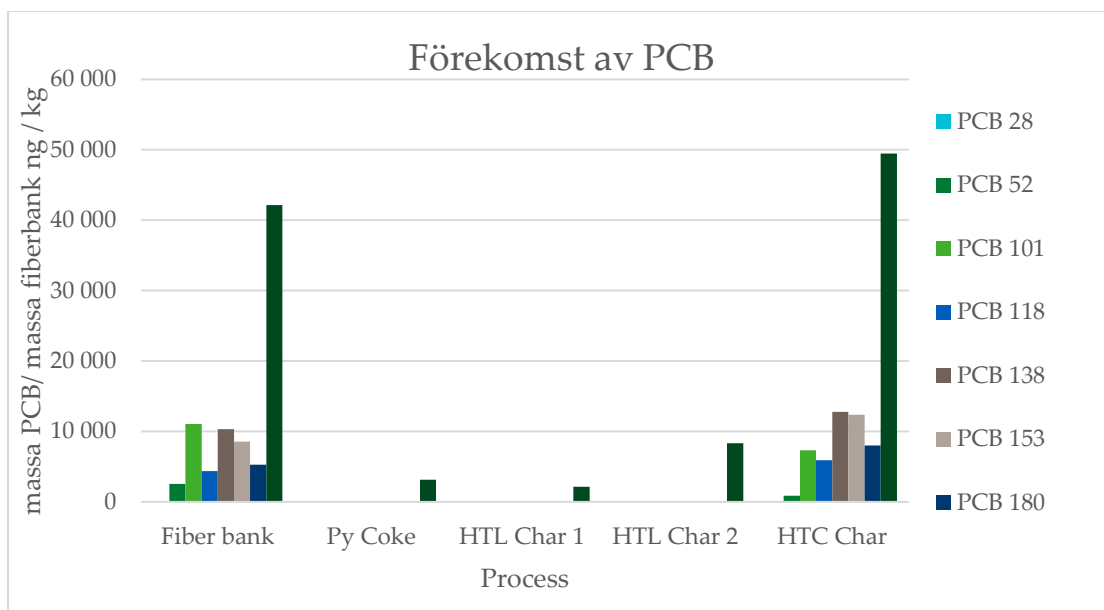
Spår av metaller återfanns i kolfraktionen av alla de testade metoderna med undantag av kvicksilver (se figur 6). Vid pyrolys kan kvicksilver inte hittas i kolet utan tros ha avdunstat ut i luften på grund av sin flyktighet. I storskalig hantering av förorenad biomassa med pyrolys är det därför viktigt att detta kvicksilver samlas upp och tas om hand om. I fraktionen HTL1 observeras att flera metaller (As, Ba, Co, Ni) hittas i vattenfasen medan andra (Cd, Cr, Cu, Pb) hamnar framförallt i den fasta fasen. Vanadin och zink visar en jämn fördelning mellan vattenhaltig och fast fraktion. Under de betingelser som rådde under de utförda experimenten blev alltså ingen fraktion helt fri från föroreningar.



Figur 6 Förekomst av metaller i olika produkter av HTC, HTL och pyrolys.

3.4.2 PCB

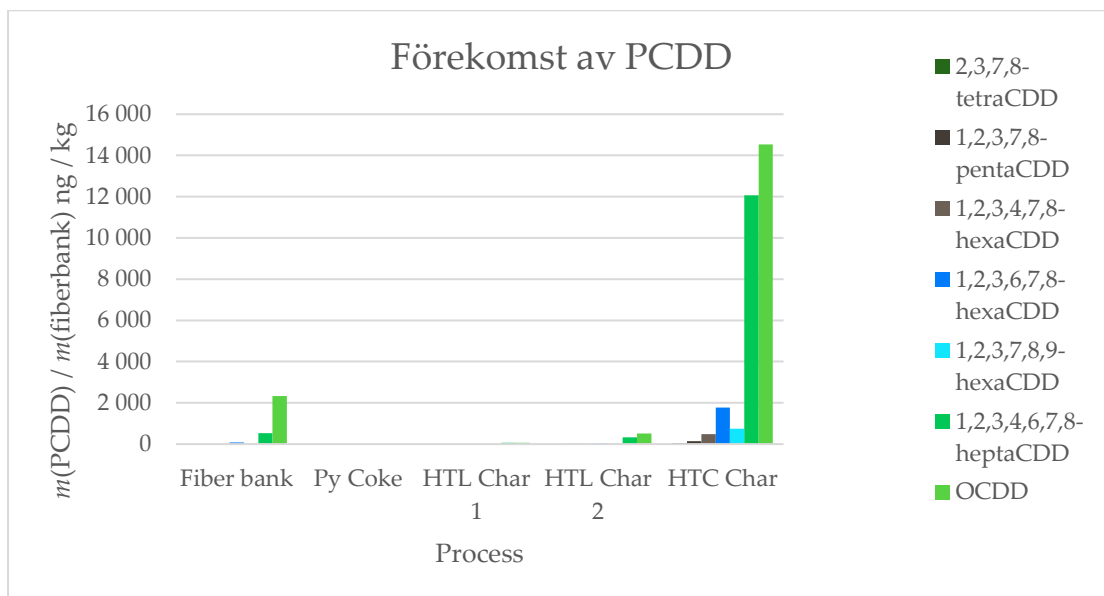
Figur 7 visar att pyrolys och HTL har förstört de flesta typer av PCB. HTC-processen däremot ledde inte till någon minskning av PCB-innehållet.



Figur 7 Mängder av PCB i utgångsmaterial samt i de fasta produkterna

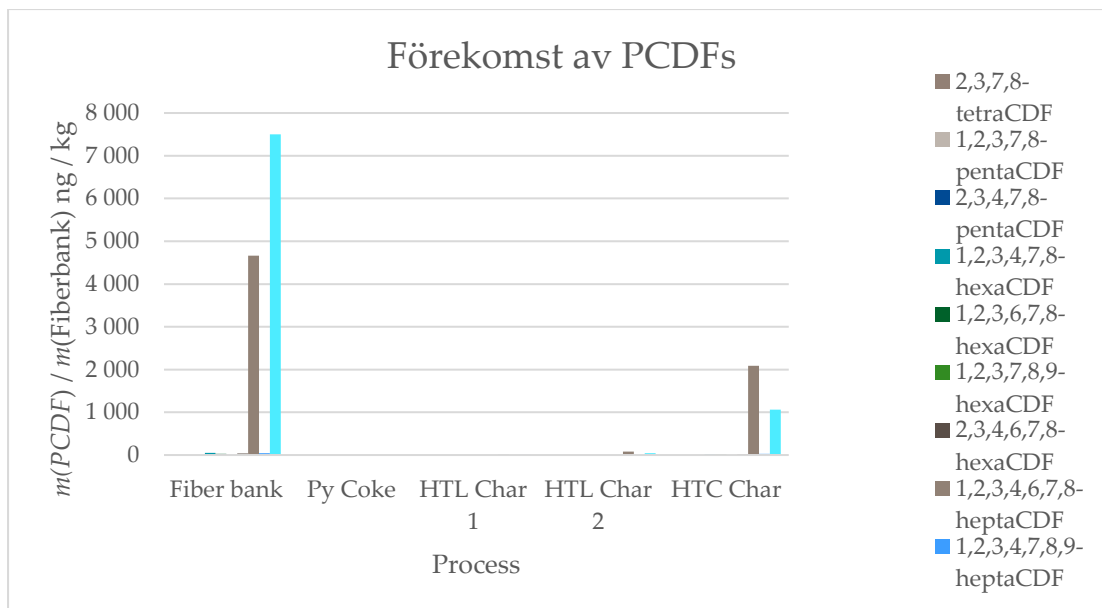
3.4.3 Dioxiner och furaner (PCDD and PCDF)

Förekomsten av polyklorerade dibensodioxiner (PCDD) reducerades genom pyrolys vid 500 °C i figur 8. HTL (320–360 °C) tar bort de flesta föroreningar som hamnar i kolfraktionen (se figure 8). Vattenfasen och oljefractionen kunde inte analyseras på grund av de låga mängderna av dessa fraktioner. HTC-reaktionerna verkar ha producerat PCDD. Mängden ökar med lägre temperaturer (160–200 °C) och längre reaktionstider (1–2 timmar).



Figur 8 Förekomst av polyklorerade dibensodioxiner (PCDD) i utgångsmaterial samt i de fasta faserna.

Polyklorerade dibensofuraner (PCDF) reagerar annorlunda vilket framgår av figur 9. Föroreningarna har avlägsnats genom pyrolys, HTL och delvis av HTC. Inom HTC-experimenten tog de högre temperaturerna bort fler PCDF:er



Figur 9 Förekomst av polyklorerade dibensofuraner (PCDF) i utgångsmaterial samt i de fasta faserna.

4.Diskussion

De metoder som har testats i denna studie kan i teorin kan både undvika spridning av gifter under upptagandet och bemöta kostnadsproblematiken genom att kombinera saneringen med produktion av biobränsle/biokol. Detta är naturligtvis ett starkt ekonomiskt incitament till att materialet faktiskt kan komma att omhändertas men flera tekniska utmaningar är kopplade till dessa metoder. Nedan diskuteras möjligheter, utmaningar och kunskapsbehov för sådana tekniker.

4.1 Teknisk potential

Sammansättningen av de fiberbankar som förekommer i Sverige varierar kraftigt när det gäller inblandning av mineraliska sediment och förekomst och koncentration av föroreningar. Det innebär att metoderna för att behandla dessa måste kunna anpassas till material med mycket diversifierad sammansättning. Materialet som användes i denna studie kom från fiberbankar i Svanö och Hallstanäs. De kännetecknades av ett högt innehåll av aska i förhållande till organiskt material på grund av hög förekomst av mineraliskt sediment. Försöken visar att en så hög inblandning av sediment minskar avkastningen kraftigt och försvårar hanteringen i reaktorerna. Rena fiberbankar utan inblandning av mineraliskt sediment är bättre lämpade för hydrotermiska metoder och avkastningen blir högre. Även om rena fiberbankar kan förväntas ge avsevärt högre avkastning kvarstår utmaningen att optimera de termokemiska processerna så att produkter fria från föroreningar kan erhållas. Detta är särskilt besvärligt med fiberbankar som innehåller höga halter av såväl metaller som olika organiska föroreningar. Fiberbanksmaterialet i det här experimentet hade inte bara höga halter av sediment. Det uppvisade också mycket höga värden av POP och giftiga metaller samt lägre värden i polycykliska aromatiska kolväten och klororganiska bekämpningsmedel. För vissa starkt förorenade fiberbankar kan det olika typer förbehandling av fibermaterialet behövas för att en giftfri slutprodukt ska kunna erhållas (Haller, Paladino et al. 2021). Det har vi tittat på i ett annat forskningsprojekt (<https://www.miun.se/bioremfiber>). När det gäller produktutbytena för de termokemiska experimenten samt i vilka produkter föroreningarna hamnade i drogs följande slutsatser:

Långsam pyrolys

I den långsamma pyrolysen är huvudprodukten den fasta återstoden dvs. en typ av biokol. Även en mindre mängd olja, vattenhaltig vätska och icke kondenserbar gas producerades. Tungmetallerna hamnade framförallt i den kolet förutom kvicksilver som troligen gick till den icke kondenserbara gasen. Fler studier i lite större skala behövs för att ta reda på vart kvicksilvret tar vägen så att metoder som samlar upp och tar hand om det kan utvecklas. De klorerade organiska föreningarna (PCB, PCDD och PCDF) låg efter pyrolys under detektionsnivån i den fasta återstoden. PAH hittades i den organiska flytande fraktionen, men på grund av den begränsade mängden olja som producerades var det inte möjligt att mäta om vätskan innehöll PCB, PCDD och PCDF eller inte. Produkten av biokol var tillfredställande men under de betingelser vi använde i våra försök lyckades vi inte erhålla en kol utan metaller.

HTC

HTC är en teknik som framförallt genererar kol och materialets filtreringshastighet varierar mycket beroende på processens reaktionsförhållanden. Askhalten i det kol som producerades i experimenten var hög på grund av de höga halterna av inblandat sediment. Spårmetaller, inklusive kvicksilver, hittades i kolfraktionerna oberoende av reaktionsförhållandena. När det gäller POPs visade det sig att lägre temperaturer ledde till ökad förekomst av PCDD:er i produkten. Högre temperaturer verkar ha främjat den termiska nedbrytningen av dem men mer försök behövs göras för att ta reda på vad som krävs för att inga dioxiner eller furaner ska bildas.

HTL

När det gäller HTL förekom det en stor mängd metaller i kolfraktionen då blandningen var sur. Då blandningen var alkalisk återfanns endast en bråkdel av metallinnehållet i kolet, möjligen på grund av komplexbildning av metaller. Mängden kol som producerades var oberoende av pH-värdet. Utbytet av olja var lågt jämfört med andra cellulosamaterial, även med tanke på den höga askhalten. Mindre mängder av polyklorerade organiska föreningar (PCB, PCDD och PCDF) återfanns i kolfraktionerna. Det är rimligt att anta att högre temperaturer leder till högre nedbrytning av organiska föreningar även med HTL men fler experiment behövs för att bekräfta detta. Fler försök med alkaliska blandningar under olika reaktionsförhållanden behövs också för att försöka ta fram ett föroreningsfritt kol. HTL var den teknik med vilken vi kom närmst målet att få fram en produkt utan föroreningar.

Sammanfattningsvis blev det tydligt att metaller huvudsakligen hamnar i kolfraktionen förutsatt att de inte bildar något komplex under alkaliska förhållanden då de istället följer med i vattenfasen. Alkaliska förhållanden kan därför vara nyckeln till att erhålla ett kol fritt från metaller. POPs bildas/ finns kvar under 200 °C men verkar förstöras vid högre temperaturer. På grund av för små mängder av oljefraktionerna kunde det dock inte bekräftas att HTL och långsam pyrolys förstörde alla POPs.

4.2 Tillämpbarhet i full skala

Experimenten som genomförts i denna studie visar att det är möjligt att producera gas, olja och kol genom HTL, HTC och långsam pyrolys även med ett fiberbanksmaterial med hög halt mineraliskt sediment som råmaterial. Oss veterligen är detta den första studie som testar fiberbankar som utgångsmaterial men finns det forskning på termokemisk rening av andra typer av förorenad biomassa som visar att organiska gifter kan brytas ned och oorganiska föreningar kan avlägsnas i processen (Weiner, Baskyr et al. 2013, Raheem, Sikarwar et al. 2018, Dastyar, Raheem et al. 2019). På grund av låg avkastning för olja och gas samt förekomst av föroreningar i samtliga material krävs det mer forskning för att optimera processen. I våra försök var kol från HTL, den produkt som var mest lovande då den låg närmst målet att få fram en produkt utan föroreningar. Om nya försök visar att kol kan erhållas i marknadsekonomiska intressanta mängder kan HTL visa sig vara en konkurrenskraftig efterbehandlingsmetod jämfört med metoder som inte producerar någon kommersialiserbar produkt.

Hög inblandning av sediment försvårar hanteringen och påverkar utbytet av de önskade produkterna negativt men försöken visar att det är tekniskt möjligt att producera såväl kol som flytande bränsle och gas även från fiberrika sediment. Jämfört med t.ex skogsflis som är ett vanligt råmaterial i hydrotermiska metoder var fiberbankarna i Hallstanäs och Svanö mycket olönsamma som råmaterial. Med rena fiberbankar kan den kalkylen se helt annorlunda ut och det är lämpligt att i kommande försök koncentrera sig på fiberbanksmaterial utan inblandning av mineraliskt sediment.

De metoder som vi har testat i studien bygger i stor utsträckning på nya kombinationer av befintlig teknik och inkrementell innovation av redan fungerande lösningar både när det gäller förbättringar av upptagningen och saneringen. Detta gör det troligt att metoderna går att tillämpa i full skala i hela Östersjön och andra svenska vattendrag efter en viss teknikoptimering. Relativt rena fiberbankar med lägre förekomst av föroreningar och sedimentinblandning är lämpliga att börja med. Metoderna behöver anpassas till specifika förutsättningar för varje enskild fiberbank. De termokemiska metoder vi har testat är relativt enkla och kan tillämpas i mobila enheter som kan behandla materialet i nära anslutning till källan. Det är både av kostnadsmässiga och av miljöskäl som vi har valt att fokusera på mobila enheter i stället för storskalig upptagning och central sanering. Mindre mobila enheter kan vara mer följsamma vid upptagningen av materialet vilket reducerar risken för läckage till havet. Eftersom avvattnings-, rening av rejektvatten och sanering kan ske i anslutning till källan minskas behovet av transporter. I mobila enheter kan den termokemiska saneringsprocessen även optimeras för de specifika förhållanden som råder vid varje enskild plats. De avvattningsmetoder vi använde var tillräckliga för att få bort det fria vattnet vilket i princip är tillräckligt för HTL och HTL. För pyrolys och förgasning krävs centrifugering och/eller torkning vilket fördyrar processen.

Konvertering av biomassa till kol, gas och flytande bränsle genom HTC, HTL, pyrolys och förgasning är redan idag kommersiellt gångbara metoder. Då metoden i stor utsträckning bygger på inkrementell innovation ligger den relativt nära kommersiell mognad. Genom att punktmarkera och optimera den termokemiska metoden (val av metod, uppehållstid och temperatur) mot de koncentrationer av föroreningar som förekommer i varje enskild bank kan en effektivare rening uppnås och onödigt dyra reningsmetoder undvikas där de inte behövs. Utmaningarna med att använda ett förorenat material som råvara är flera och detta kommer naturligtvis att fördyra processen. De metoder vi föreslår bör dock ses som ett alternativ till saneringsmetoder som enbart innebär kostnader. Då blir det faktum att det även produceras kommersialiserbara produkter en påtaglig konkurrensfördel. Eftersom utgångspunkten är att se det renade materialet som en resurs som kan exploateras kommersiellt är metoden avsevärt mer kostnadseffektiv än rena saneringsmetoder som dessutom ofta är beroende av långa och tunga transporter

Det huvudsakliga produkterna från de föreslagna teknikerna är: olika typer av flytande drivmedel, syntesgas samt biokol. Endast när det gäller biokol från HTL upplevde vi att vi var i närheten av att kunna producera en produkt som var fri från föroreningar under kommersiellt försvarbara villkor. Även om det genom att skruva på parametrar som

residenstid, temperatur pH etc. går att producera flytande bränsle och syntesgas utan föroreningar tyder våra experiment på att utbytet kommer att vara avsevärt lägre än vid kommersiell konvertering av icke förorenad biomassa. Det är möjligt att fiberbanksmaterial med mindre sedimentinblandning ger en mycket högre avkastning. En stor svårighet när det gäller att optimera både rening och produktion är att fiberbankarna innehåller så många olika föroreningar. Biokol bör dock gå att erhålla i kommersiellt intressanta mängder. Om fler tester med HTL med alkalisk blandning företas är det kanske möjligt att få fram ett kol med tillräcklig låga halter av metaller för att kunna användas som jordförbättrare. Det finns dock även en marknadsnisch för lätt förorenad biokol för användning på deponier. Om biokolen används för att filtrera och fånga andra föroreningar från lakvatten på deponier är kravet på renhet inte lika högt.

4.3 Hållbarhetsaspekter

Den miljömässiga framgången av saneringsprojekt av fiberbankar är helt beroende av att upptagningen av materialet utförs på ett säkert sätt. En dåligt utförd upptagning riskerar att orsaka mer skada än nytta om föroreningar läcker ut i havet men att eftersom observationer har konstaterat att materialet inte ligger still utan påverkas av gasavgångar, landhöjning etc. och dessutom släpper ut vätesulfid och metan är det inte heller långsiktigt hållbart att låta dem ligga kvar på havsbotten. Upptagningstekniker för sediment utvecklas i snabb takt (bland annat inom detta projekt) och den senaste tekniken för att undvika att omrörning och läckage av gifter böra alltid användas. Eftersom sedimenten innehåller metangas måste detta hanteras vid upptagningen. Det är osannolikt att själva upptaget ska leda till högre metangasutsläpp på lång sikt än att låta sedimentet ligga kvar. Även om upptagningen på kort sikt kan öka avgången av den metan som redan har producerats så avstannat ju metanproduktionen när materialet förs till en aerob miljö.

Baserat på erfarenheter i projektet, konstaterar vi att framförallt biokol kan produceras på ett hållbart sätt. Produktion av syntesgas och flytande bränsle är också möjligt men det är tveksamt om det är försvarbart ur ett ekonomiskt perspektiv. Organiska föroreningar kan brytas ner under tillverkningsprocessen men det verkar vara svårt att få fram mer än en fraktion som är fri från tungmetaller. Det är därför inte troligt att det går att få fram kommersiellt försvarbara mängder av mer än en ren produkt (fast, flytande eller gasformig från varje process. Biokol verkar vara den produkt som går att framställas i störst mängd. De föreslagna teknikerna kan vara ses som hållbara om de förorenade fraktioner tas om hand om på ett lämpligt sätt. Den flytande fraktionen kan enkelt tas om hand om och deponeras som miljöfarligt avfall men gasfasen kan vara mer problematiskt. Kvicksilver och dioxiner och furaner kan läcka ut via gasfasen och en reaktor i kommersiell ska måste förses med en apparatur som kan samla in eventuella föroreningar i gasfasen.

4.4 Kunskapsuppbyggnad

Även om vi stötte på en del svårigheter med experimenten bedömer vi att den kunskap som genereras inom projektet är viktig för att inom ett par år kunna utveckla termokemiska metoder för effektiv, hållbar, säker och kostandeffektiv sanering av fiberbankar på Östersjöns

botten och i svenska älvar och sjöar. De flesta tekniska problemen härrörde från det faktum att fiberbanksmaterialet hade en relativt hög askhalt. Det gjorde den termokemiska processen mindre effektiv och genererade mängder gas och olja som i vissa fall var så små att de inte gick att analysera för förekomst av föroreningar. Samtidigt är det en viktig vetskap att det är tekniskt möjligt att använda termokemiska metoder även vid hög inblandning av mineraliska sediment även om avkastningen är avsevärt sämre. Fiberrika sediment utgör trots allt volymmässigt en avsevärt större andel än rena fiberbankar i Sverige.

Eftersom vi kunde bekräfta att metaller huvudsakligen hamnar i den fasta fraktionen kan det vara kommersiellt mer attraktivt att satsa på utveckling av metoder som HTL där den flytande fraktionen är den önskade produkten. Det var hoppgivande att se att många POPs förstördes redan vid temperaturer en bit över 200°C men det krävs mer experiment för att säkerställa att inga organiska föroreningar hamnar i oljefraktionerna med HTL och långsam pyrolys. Det var väntat att högre temperatur och längre uppehållstid skulle krävas för att främja termisk nedbrytning av organiska gifter. Den mindre mängd biokol som genereras vid sådana processer kan dock kompenseras av att högre temperaturer i gengäld ger syntesgas i större mängd och av högre kvalitet (Chen, Andries et al. 2003, Kan, Strezov et al. 2016). Ett mycket intressant resultat var den påverkan som pH-värdet hade på huruvida metaller hamnade i den fasta fasen eller följer med i vattenfasen. Flera kunskapsluckor kvarstår men tack vare denna studie har kunskapsnivån höjts och flera områden som behövs utreda vidare har identifierats. Till de områden som vi rekommenderar fortsatt forskning på hör:

- Ekonomiska kalkyler av produktion av t.ex biokol i lite större skala.
- Fler tester med fiberbankar utan inblandning av sediment samt lägre koncentrationer av föroreningar.
- Skruva mer på pH-värdet i blandningen i HTL för att renare kol/flytande bärnsle
- Fysiska, kemiska, biologisk-enzymatiska förbehandlingsmetoder av fiberbanksmaterial för att kunna erhålla renare råmaterial för hydrotermiska metoder.
- Förgasning bör testas (framförallt på ren fiberbank)

5 Slutsatser

Experimenten som genomförts i denna studie visar att det är möjligt att producera gas, olja och kol genom HTL, HTC och långsam pyrolys även med ett fiberbanksmaterial med hög halt mineraliskt sediment som råmaterial. Avkastningen för olja och gas var låg och vi fann förekomst av föroreningar i samtliga material. Det krävs alltså fler studier för att målet att skapa rena slutprodukter kan uppnås. Projektet generade en hel del viktigt kunskap som kan ligga till grund för kommande försök. Om nya försök visar att kol kan erhållas i marknadsekonomiska intressanta mängder kan HTL vara en ekonomiskt försvarbar efterbehandlingsmetod som skapar incitament för att saneringen av fiberbankar verkligen kan äga rum. Den höga inblandningen av sediment försvårade hanteringen och påverkade utbytet av de önskade produkterna negativt men försöken visar att det är tekniskt möjligt att producera biokol, gas och flytande bränsle även från detta besvärliga råmaterial. Avkastningen av bränslen (flytande och gas) var dock låg. Jämfört med t.ex skogsflis som ofta används i hydrotermiska metoder var fiberbankarna i Hallstanäs och Svanö mycket olönsamma som råmaterial. Med rena fiberbankar kan den kalkylen se helt annorlunda ut och det är lämpligt att i kommande försök koncentrera sig på fiberbanksmaterial utan inblandning av mineraliskt sediment.

Metallerna hamnade huvudsakligen i kolfraktionen förutsatt att de inte bildar något komplex under alkaliska förhållanden då de istället följer med i vattenfasen. Spår av metaller återfanns i kolfraktionen av alla de testade metoderna med undantag av kvicksilver. Alkaliska förhållanden kan därför vara nyckeln till att erhålla ett kol fritt från metaller. POPs bildades/fanns kvar under 200 °C men verkar förstöras vid högre temperaturer. Pyrolys och HTL förstörde de flesta typer av PCB medan HTC-processen däremot inte ledde till någon minskning av PCB-innehållet. HTL var den teknik med vilken vi kom närmst målet att få fram en produkt utan föroreningar eftersom vi tack vare en alkalisk blandning kunde leda över metallerna i vattenfasen. För vissa starkt förorenade fiberbankar kan det vara lämpligt att testa olika typer av förbehandling av fibermaterialet behövas för att en giftfri slutprodukt ska kunna erhållas. Mer forskning behövs för att kunna använda fiberbanksmaterial i hydrotermiska metoder på ett kommersiellt försvarbart och hållbart sätt. Några områden som bör beforskas är: 1) ekonomiska kalkyler av produktion av t.ex. biokol i större skala; 2) testkörningar på fiberbankar utan inblandning av sediment samt lägre koncentrationer av föroreningar, 3) fler försök med stark alkalisk blandning i HTL för att producera ett renare kol; 4) fysiska, kemiska, biologisk-enzymatiska förbehandlingsmetoder av fiberbanksmaterial för att kunna erhålla renare råmaterial för hydrotermiska metoder.

Referenser

- Chen, G., J. Andries, Z. Luo and H. Spliethoff (2003). "Biomass pyrolysis/gasification for product gas production: the overall investigation of parametric effects." Energy Conversion and Management **44**(11): 1875-1884.
- Dastyar, W., A. Raheem, J. He and M. Zhao (2019). "Biofuel production using thermochemical conversion of heavy metal-contaminated biomass (HMCB) harvested from phytoextraction process." Chemical Engineering Journal **358**: 759-785.
- Haller, H., G. Paladino, G. Dupaul, S. Gamage, B. Hadzhaoglu, S. Norström, A. Eivazi, S. Holm, E. Hedenström and A. Jonsson (2021). "Polluted lignocellulose-bearing sediments as a resource for marketable goods—a review of potential technologies for biochemical and thermochemical processing and remediation." Clean Technologies and Environmental Policy: 1-17.
- Haller, H., G. Paladino, G. Dupaul, S. Gamage, B. Hadzhaoglu, S. Norström, A. Eivazi, S. Holm, E. Hedenström and A. Jonsson (2021). "Polluted lignocellulose-bearing sediments as a resource for marketable goods—a review of potential technologies for biochemical and thermochemical processing and remediation." Clean Technologies and Environmental Policy.
- Kan, T., V. Strezov and T. J. Evans (2016). "Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters." Renewable and Sustainable Energy Reviews **57**: 1126-1140.
- Keller, C., C. Ludwig, F. Davoli and J. Wochele (2005). "Thermal treatment of metal-enriched biomass produced from heavy metal phytoextraction." Environmental science & technology **39**(9): 3359.
- Norrlin, J., S. Josefsson, O. Larsson and L. Gottby (2016). Mapping and Risk Classification of Fiberbanks in Northern Sweden. Report 2016:21 (in Swedish). SGU. Uppsala, Swedish Geological Survey. **21**: 177.
- Raheem, A., V. S. Sikarwar, J. He, W. Dastyar, D. D. Dionysiou, W. Wang and M. Zhao (2018). "Opportunities and challenges in sustainable treatment and resource reuse of sewage sludge: A review." Chemical Engineering Journal **337**: 616-641.
- Weiner, B., I. Baskyr, J. Poerschmann and F.-D. Kopinke (2013). "Potential of the hydrothermal carbonization process for the degradation of organic pollutants." Chemosphere **92**(6): 674-680.