



Referencelaboratoriet for måling af emissioner til luften

Titel Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

Undertitel

Forfatter(e) Ole Schleicher

Kvalitetssikring Lars Gram

Arbejdet udført, år 2022-23

Udgivelsesdato September 2024

Revideret, dato -

Referencelaboratoriets rapporter er udarbejdet som baggrundsrapporter for Miljøstyrelsen eller som fagligt input til en problemstilling inden for Referencelaboratoriets fagområde.

Kun hvis det specifikt fremgår af rapporten, er indholdet udtryk for Miljøstyrelsens holdning.

Miljøstyrelsen beslutter på baggrund af rapportens indhold, om det er påkrævet med ændringer i vejledninger og bekendtgørelser.

Indholdsfortegnelse

1	Indledning	3
1.1	Formål.....	3
1.2	Baggrund.....	3
2	Pyrolyse og forgasning.....	4
2.1	Definition af forgasning og pyrolyse.....	4
2.2	Pyrolyse er en del af en almindelig forbrænding	5
2.3	Pyrolyseteknologier og produkter	5
3	Pyrolyse- og forgasningsanlæg.....	7
3.1	Forbehandling af pyrolysematerialet	8
3.2	Styring af pyrolyseprocessen.....	8
3.3	Anlæg og affaldstyper	8
3.3.1	Kildesorteret plastaffald	9
3.3.1.1	Grundstoffer i plastfraktion til pyrolyse.....	10
3.3.2	Gummigranulat fra brugte dæk	11
3.3.3	Slam fra spildevandsrensning.....	12
4	Luftforurenende stoffer ved forbrænding af pyrolysegas	14
4.1	Gennemgang af forventede komponenter i pyrolysegas	14



Rapport nr.: 96 september 2024

4.2	Måling af sammensætning af plastpyrolysegas	19
5	Rensning af pyrolysegas	21
6	Konklusion	22
6.1	Spildevandsslam.....	23
6.2	Kildesorteret plastaffald	24
6.3	Gummigranulat fra brugte dæk	25
Bilag A	Analyse af sammensætningen af gas fra pyrolyse af dækgummi.....	27
Bilag B	Analyse af sammensætningen af olie fra pyrolyse af dækgummi.....	28
Bilag C	Analyse af metaller i Carbon Black fra pyrolyse af dækgummi.....	30
Bilag D	Analyse af sammensætningen af olie fra pyrolyse af plastaffald	31
Bilag E	Teknisk datablad for grov gummigranulat fra Genan	32

1 Indledning

Der er i de senere år startet flere projekter med genanvendelse/nyttiggørelse af organiske affaldsstrømme, fx dækgranulat, plastaffald og spildevandsslam ved pyrolyse- eller forgasning, hvorved de organiske forbindelser nedbrydes til en pyrolysegas og en fast rest af aske og kulstof. Pyrolysegassen brændes enten direkte eller kondenseres til olie og gas, hvor olien kan anvendes i stedet for råolie i nogle produktioner i den kemiske industri, mens gassen brændes på stedet og energien udnyttes i processen.

Pyrolyse- og forgasningsanlæg, der behandler affald, fx dækgranulat, plastaffald og spildevandsslam, er ikke omfattet af affaldsforbrændingsbekendtgørelsen, hvis gasserne fra denne varmebehandling af affald renses i en sådan grad, at de ikke længere udgør affald forud for forbrændingen, og de ikke kan medføre større emissioner end dem, der skyldes fyring med naturgas.

I den kommende reviderede luftvejledning har Miljøstyrelsen indsat nyt afsnit med retningslinjer for regulering af pyrolyse- og forgasningsanlæg, der behandler affald. Retningslinjerne er baseret på et Non-paper fra EU om Gasification of waste¹.

Ved pyrolyse og forgasning af affald dannes pyrolyse- og forgasningsgas, som ved forbrænding og afhængigt af renheden, kan medføre dannelse og/eller udledning af luftforurenede stoffer som fx NO_x, CO, SO₂, HF, HCl, TVOC, tungmetaller, samt dioxiner & furaner. Affaldstypen og pyrolyse- og forgasningsprocessen mv. er bestemmende for, hvilke stoffer der dannes og kan forekomme i pyrolysegassen.

Der er således behov for en afklaring af, hvilke stoffer fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgasser, der skal reguleres af emissionsgrænseværdier og B-værdier, når der er tale om pyrolyse- og forgasningsanlæg, som ikke er omfattet af affaldsforbrændingsbekendtgørelsen.

1.1 Formål

Formålet med projektet er at afklare:

- Hvilke luftforurenende stoffer der potentielt dannes ved forbrænding af gas fra forgasning og pyrolyse af forskellige typer affald, fx plastaffald, dækgranulat og spildevandsslam.
- Hvordan gassen kan renses for de stoffer i gassen, som ved forbrænding kan give uønskede emissioner.

Projektet skal ses i sammenhæng med og supplere det nye afsnit om pyrolyse- og forgasningsanlæg i den kommende reviderede Luftvejledning.

1.2 Baggrund

Pyrolyse og forgasning er velkendte teknologier, der har været anvendt i mange år, og kendes bl.a. fra:

- Produktion af bygas ved forgasning af kul (som i dag er erstattet af naturgas).

¹ Non-paper – Gasification of waste under IED. Ref. Ares (2018)1326737 - 09/03/2018.

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

- Produktion af forgasningsgas til køretøjer under 2. verdenskrig i en beholder monteret på bilen, hvor træstykker blev forgasset og udnyttet i stedet for benzin i bilens motor.
- Fremstilling af trækul, som i mange århundreder er sket ved en kontrolleret forbrænding af træ i miler med meget lidt lufttilførsel, som efterlader rent kulstof.

Der er også i mange år blevet arbejdet med forgasning af træ, hvor træet forgasses i en forgasser, og syngassen brændes i en separat kedel efter en forudgående rensning. Teknologien er dog aldrig slået kommercielt igennem, formentlig fordi teknologien ikke er konkurrencedygtig i forhold til almindelige fyringsanlæg til forbrænding af træ, i form af flis, skovflis, savsmuld og pudsestrøv.

Et almindeligt fyringsanlæg til faste brændsler, herunder træ, er reelt en kombination af en forgasning og forbrænding af gassen, idet der sker en forgasning af træet på risten og en flammeforbrænding af gasserne over brændselslaget.

Der er etableret flere anlæg til pyrolyse af plast og/eller gummi, og til forgasning af slam fra spildevandsrensning, og der er flere på vej. Flere af dem er dog stadig i en testfase, da de anvendte teknologier og procesenheder ikke er færdigudviklede.

Der er en stor interesse for teknologien, så der forventes flere anlæg fremover, både testanlæg og egentlige produktionsanlæg. Teknologien forventes at blive en vigtig del af udviklingen mod mindre forbrænding af affald ved at genanvende og nyttiggøre en større del af affaldet.

Da teknologien stadig er under udvikling, må de anlæg der er etableret og i drift, anses for at være forsøgsanlæg. Det afspejles også i den relativt lave kapacitet anlæggene har, som er på højst nogle hundrede kg affald per time. Produktion af pyrolysegas er derfor også begrænset, så den indfyrede effekt af gasbrænderen på de første anlæg højst er nogle få hundrede kW. Der er dog etableret et større anlæg, som har en kapacitet på op til 50 t/dag plastaffald, som har en installeret effekt for pyrolysegassen på nogle MW.

Når der er opnået mere driftserfaring og teknologien er mere udviklet, forventes der etableret 10- 20 gange større anlæg, så pyrolysegassen måske svarer til en indfyret effekt i størrelsen 20 MW. Det er dog muligt, at der slet ikke vil være nogen pyrolysegas der skal brændes, fordi der også arbejdes på at oparbejde gassen til salgbare flydende produkter, fx olie og/eller methanol.

2 Pyrolyse og forgasning

2.1 Definition af forgasning og pyrolyse

Der kan findes lidt forskellige definitioner af forgasning og pyrolyse, men den generelle definition er at:

- ved pyrolyse er der ingen tilførsel af luft/ilt til processen
- ved forgasning tilføres der luft/ilt og evt. vanddamp for at få hovedparten af råvaren omsat til forgasningsgas.

Den vigtigste forskel på forgasning og pyrolyse er mængden af oxidationsmiddel, dvs. O_2 , der er til stede i processen i forhold til den nødvendige støkiometriske værdi, dvs. den mængde der vil give en fuldstændig forgasning af alt kulstof.

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

OBS: Da pyrolyse og forgasning i princippet er meget ens processer, hvor kun tilførslen af luft/ilt adskiller dem væsentligt, anvendes termen pyrolyse for både pyrolyse og forgasning i denne rapport.

Ved pyrolyse opvarmes materialet til mellem 300° og 700°C, hvorved det omdannes til en syngas (syntetisk gas) og en fast remanens, som hovedsageligt består af kulstof og lidt aske. Syngassen består af en blanding af gasser og olie på dampform, som ved afkøling kan kondenseres til en flydende synolie (syntetisk olie).

Faste brændsler som stenkul, brunkul, tørv og træ kan forgasses fuldstændigt, dvs. at kun brændslets aske bliver tilbage, hvis der tilføres ilt og evt. vanddamp. Hvis disse brændsler i stedet opvarmes uden lufttilgang, sker der en pyrolyse, hvorved tjærestoffer og gas drives ud, og koks (eller trækul) bliver tilbage. Gasudbyttet kan øges ved at sende vanddamp og lidt luft igennem det glødende lag, hvorved en større del af kulstofet oxideres til CO.

2.2 Pyrolyse er en del af en almindelig forbrænding

Ved forbrænding af alle typer faste brændsler, uanset om det sker på en rist i en kedel eller i luften i form af støv (kulstøv, træstøv etc.), så er der tre faser af forbrændingen:

1. Fordampning af vand (dog kun hvis brændslet indeholder vand)
2. Pyrolyse af faststoffet, hvor den fordampede syngas brænder med flammer (over ristlaget eller i luften omkring partiklerne).
3. Glødning af det tilbageværende kulstof ved fortsat tilførsel af forbrændingsluft, hvorved det først oxideres til CO og derefter videre til CO₂ i en flammeforbrænding.

En pyrolyseproces separerer de to første trin fra det tredje, hvilket giver mulighed for at udnytte/behandle de tre faktorer, syngas, synolie og kulstof hver for sig, i stedet for at det hele bliver brændt.

Med denne analogi er det også klart, at der i en pyrolyseproces, hvor kun syngassen bliver brændt, vil være en mindre emission af forbrændingsprodukter og askepartikler, end der vil være ved en forbrænding i en almindelig ovn eller kedel. Ved en gasforbrænding er det også meget nemmere at opnå en optimal og fuldstændig forbrænding. Gas og forbrændingsluft kan nemt styres til at blive blandet fuldstændigt, så der ikke er nogen iltfrie områder i forbrændingen, hvilket er nærmest umuligt at opnå ved forbrænding af faste brændsler på en rist.

2.3 Pyrolyseteknologier og produkter

Der er udviklet flere forskellige teknologier til pyrolyse, dvs. varianter af størrelse og udformning af selve pyrolysetryktanken, indfødningsystem, udmadningssystem for den faste remanens, opvarmingsmetode, og ikke mindst metoder til at reducere eller helt undgå at der kommer luft med ind i pyrolyseprocessen. Her anvendes forskellige metoder til at presseluften ud, kombineret med tilsætning af N₂ gas. Anvendes plastaffald er det også muligt nærmest helt at undgå luftindtrængning, ved at opvarme den til over smeltepunktet, inden indfødningsen til pyrolysereaktoren.

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

Kvalitet og sammensætning af pyrolysegassen (og -olien) afhænger primært af procesbetingelserne, dvs. temperatur og opholdstid, og kun i mindre grad af de anvendte teknologier i processen, så de forskellige teknologier beskrives derfor ikke nærmere, bortset fra gasrensningen.

Der er en stigende interesse for pyrolyse på grund af deres anvendelighed i genanvendelse af plast, som omdannes til en olie, som oparbejdes til at producere ny plast. Et pyrolyseanlæg designet til kemiske genanvendelse vil producere en blanding af flydende kulbrinte med en sammensætning, der kan være egnet til at producere ny plast.

Syngassen er en blanding af forskellige komponenter, og det typiske indhold er vist i Tabel 1. Den aktuelle sammensætning afhænger stærkt af det anvendte råmateriale og procesbetingelserne foer pyrolysen.

Tabel 1. Typisk sammensætningsområder for syngas fra pyrolyseanlæg²

Komponent	Masseprocent
CO – Carbonmonoxid	0 – 50%
CO ₂ – Carbondioxid	10 – 40%
Methan	1 – 25%
H ₂ – Hydrogen	0 – 30%
H ₂ O – Vand	0 – 25%
Andet	Resten op til 100%

Den typiske sammensætning af syngas i Tabel 1 dækker over en meget varierende sammensætning, som både afhænger af sammensætningen af det materiale der forgasses, og de procesbetingelser der sker ved.

Gruppen "Andet" i tabellen er primært andre ukondenserbare kulbrinter end methan, fx ethan, butan, propan, samt H₂S ved forgasnings af svovlholdige materialer, fx dækgranulat.

Ved pyrolyse af plast og gummi tilstræber flere anlæg at materielt er helt tørt inden pyrolysen, da vand har en uønsket indvirkning på synoliens kvalitet og mængden af syngas.

Synolien består af olier og voks, som ved stuetemperatur er en flydende blanding af kulbrinter, der kan raffineres yderligere og anvendes i petrokemiske processer. Som med syngassen er oliesammensætningen stærkt afhængige af råmaterialet og den anvendte pyrolyseteknologi.

Typiske sammensætningsintervaller for synolier er vist i Tabel 2.

² Impact of the biogas plants and of gasification, liquefaction and pyrolysis of wastes on the environment. Service Request 3 under Framework Contract. FRA/C.4/ENV/2019/OP/0018. Report for European Commission.

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

Tabel 2. Typisk sammensætning af pyrolyse olie²

Stof(fer)	Vægt%
Organiske syrer	5 – 10%
Aldehyder og Hydroxyaldehyder	5 – 20%
Ketoner og Hydroxyketoner	0 – 10%
Fenoler	20 – 35 %
Vand	15 – 30%
Askerest	0,01 – 1%

Den typiske sammensætning af syngas i Tabel 2 dækker over en meget varierende sammensætning, som både afhænger af sammensætningen af det materiel der forgasses, og de procesbetingelser der sker ved.

Den faste remanens efter pyrolysen udtages fra bunden af pyrolysereaktoren, og en mindre del udskilles fra synolien, da en mindre del rives med ud af reaktoren, sammen med syngassen.

Afhængigt af råmaterialet og procesbetingelserne vil den faste remanens hovedsageligt bestå af kulstof, og enten være produktet biochar, der kan spredes på landbrugsjord, eller carbon black, der angiveligt kan genanvendes, fx ved fremstilling af dæk eller indfarvning af sort plast.

3 Pyrolyse- og forgasningsanlæg

I Danmark anvendes pyrolyseanlæg primært til behandling af plast, gummigranulat og spildevandsslam. Der er opført flere anlæg i de seneste år, men flere af dem er stadig på udviklingsstadiet, da ikke alle dele af teknologierne/processerne er færdigudviklet.

Nogle af de første anlæg til pyrolyse af affald i Danmark, ud over en lang række anlæg til forgasnings af biomasse, har været pyrolyse af dækgranulat og udsorteret plastik. Flere anlæg arbejdede med batch processer, hvor en forholdsvis stor tryktank blev fyldt op med materialet, hvor det blev opvarmet til pyrolysetemperatur, hvor pyrolysegassen blev udrevet, og olien blev kondenseret ved afkøling, og gassen blev typisk anvendt til opvarmning af tryktanken. Efter nogle ulykker med eksplosioner er den type med en stor pyrolysetank formentlig helt udfaset, og erstattet af enten en kontinuert pyrolyse i en tryktank, hvor det findelte affald doseres ind med en tryktæt snegl, eller et system af flere mindre tanke der kører batchvist, hvor luften i materialet er fjernet ved komprimering og/eller skylning med N₂. Jo mindre pyrolysetank, jo mindre mængde pyrolysegas og pyrolyseolie, som kan eksplodere og/eller brænde, vil der være i anlægget.

Varme fra forbrænding af pyrolysegassen i en kedel kan anvendes til dampproduktion eller til opvarmning af hedtolie eller saltsmelte, der igen kan anvendes til opvarmning af pyrolyseprocessen.

I en anlægstype anvendes en kombination af gasopvarmning og opvarmning med mikrobølger, mens en anden udelukkende opvarmer med friktion i en form for hammermølle. Udelukkende elektrisk opvarmning anvendes også på et anlæg til pyrolyse af gummi, hvor syngassen forventes rensat for bl.a. H₂S, så det kan anvendes i en turbine eller gasmotor, til elproduktion.

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

3.1 Forbehandling af pyrolysematerialet

Inden behandling i en pyrolyseproces vil der være en forudgående behandling af materialet, så der opnås en ensartet kvalitet, primært i form af partikelstørrelse, indhold af urenheder/fremmedstoffer og vandindhold. Ligeledes søges indholdet af luft/ilt i materialet minimeret inden indføringen i pyrolysereaktoren. Den nødvendige forbehandling afhænger af materialets beskaffenhed ved leveringen, og da rensning af pyrolysegassen ikke påvirkes af, om forbehandlingen sker på anlægget eller hos leverandøren, omtales det ikke i detaljer. Her nævnes kun, at:

- Plast typisk neddeles og urenheder sorteres fra (shredderplast) og tørres, medmindre der anvendes en plastfraktion fra et sorteringsanlæg, som effektivt har neddelt, rensat og tørret plasten.
- Hele dæk kan neddeles og oprenses for sten og grus, samt metaltråde og lærred på pyrolyseanlægget, men der kan også anvendes dækgranulat fra et neddelingsanlæg, som leverer oprenset gummi-granulat i big bags eller i bulk.
- Spildevandsslam skal og kan ikke oprenses, men da det typisk har et højt vandindhold (65–75%), vil der normalt være en forøgelse på pyrolyseanlægget til at reducere vandindholdet.

3.2 Styring af pyrolyseprocessen

Ved at styre mængden af luft/ilt, temperatur, opvarmningshastighed og opholdstid i pyrolyseprocessen, kan fordelingen mellem gas, olie og den faste rest, samt sammensætningen af olien og pyrolysegassen, til en vis grad styres:

- Langsom opvarmningshastighed ($<0,01-2,0$ °C/s), lav sluttemperatur og en lang gasopholdstid, maksimerer biocharproduktion.
- Hurtig opvarmningshastighed, moderat sluttemperatur (450 – 600°C) og en kort gasopholdstid, maksimerer olieudbyttet.
- Langsom opvarmningshastighed, høj sluttemperatur (700 – 900°C) og en lang gasopholdstid, maksimerer gasproduktionen. Ved styret tilførsel af luft og vanddamp, kan der opnås en fuldstændig forgasning, dvs. maksimal forgasning, så der kun bliver ubrændbart aske tilbage.

3.3 Anlæg og affaldstyper

De typer affald der pt. anvendes som råstof i danske anlæg til pyrolyse/forgasning er:

- Plastaffald
- Gummigranulat fra brugte dæk
- Slam fra spildevandsrensning

Formålet med behandlingen af de tre typer affald er forskellige, og derfor er procesbetingelserne og de produkter der produceres også forskellige.

- Anlæg til behandling af plastaffald har til formål at producere så meget synolie som muligt. Synolien kan anvendes i den kemiske industri, herunder til produktion af ny plastic, og derved erstatte anvendelse af råolie. Procesbetingelserne tilpasses til størst muligt udbytte af synolie og dermed lavest mulig andel af syngas. Den rå syngas afkøles til 20 - 60°C i skrubber, hvorved synolien (og vand) kondenseres, og den ukondenserbare syngas renses for oliedråber i en eller flere dråbeudskillere inden forbrænding. Gassen kan renses yderligere, hvis påkrævet.

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

- Anlæg til behandling af gummi har til formål at producere mest muligt kulstof (black carbon), som bl.a. kan anvendes som farvestof i sort plast, og sekundært en synolie, som kan anvendes i den kemiske industri. Den rå syngas afkøles til 20 - 60°C i skrubber, hvorved synolien (og vand) kondenseres, og den ukondenserbare syngas renses for oliedråber, og kan renses yderligere i en basisk skrubber eller med imprægneret aktivt kul, for at fjerne H₂S, HCl og andre sure gasser, inden forbrændingen.
- Anlæg til behandling af slam fra spildevandsrensning, har primært til formål at producere en biochar (kulstof), som indeholder fosfor, og kan spredes på landbrugsjord, samt energi i form af syngas til at drive processen. Biochar er jordforbedrende og oxideres så langsomt, at det er en effektiv måde at reducere den CO₂-udledning der vil være ved en almindelig forbrænding. Pyrolysen forgår ved ca. 450°C, hvorved fosfor forbliver på tilgængelig for plantevækst, og noget af et eventuelt indhold af Cd (kogepunkt 768°C) og As (kogepunkt 614°C) kan fordampe. Den varme pyrolysegas forbrændes direkte uden forudgående rensning, og varmen udnyttes til at drive pyrolyseprocessen.

3.3.1 Kildesorteret plastaffald

De plast- eller polymertyper, der anvendes som råmateriale i pyrolyseanlæg, er primært polyolefiner (PO), som omfatter højdensitetspolyethylen (HDPE), lavdensitetspolyethylen (LDPE) og polypropylen (PP), som udelukkende består af C, H og O.

Der kan forekomme små mængder af andre plasttyper, fx polystyren (PS), polyethylenterephthalat (PET), polyurethanskum (PUR) og skumgummi, men hovedparten af urenhederne vil sandsynligvis være papirstumper og træ-partikler, der ender i samme fraktion som PO i en vådseparering, fordi det har en densitet der er lavere end 1 kg/l, ligesom PO plasttyperne.

På grund af uønskede kemiske egenskaber frasorteres og minimeres plasttyper som polyvinylchlorid (PVC), acrylonitrilbutadienstyren (ABS), polyamid (PA) og andre mindre brugte polymertyper og kombinationer, men der er altid risiko for, at det ikke bliver 100% frasorteret, så der kan forekomme meget små mængder af de plasttyper.

Den sorterede plast kan indeholde urenheder, som ikke er plast. Det kan være træstykker, papir, kompositmaterialer, plast med "termolimet" etiketter, som ikke er vandopløseligt, og derfor ikke kan fjernes i plastvaskeriet i sorteringsanlægget, samt farvestoffer og trykfarver. Fx skyldes den sorte farve i sort plast et indhold af black carbon. Den slags urenheder vil ikke umiddelbart give problemer i en pyrolyseproces, men kan påvirke kvaliteten af den synolie og det Carbon Black der produceres.

Genbrugsplast er generelt en jungle, og kvaliteten er meget varierende, fordi der er så mange forskellige plasttyper med en meget varierende grad af forurening med madrester og fejlsortering. Det anbefales generelt at husholdninger ikke rengør platten inden den lægges i beholderen til plastaffald, for at undgå den miljøbelastning, som forbruget af koldt/varmt vand og sæbe til rengøringen vil medføre. Den dårligste plastfraktion fra en sortering af husstandsindsamlet plast, kan indeholde små mængder madrester, men da den type plast pt sorteres på anlæg i udlandet, specielt Tyskland, så er det pga. transportomkostningerne sandsynligvis ikke denne fraktion der anvendes i de danske plastpyrolyseanlæg. Dette kan dog ændre sig, hvis/når et planlagt plastsorteringsanlæg til 160.000 t/år i Esbjerg kommer i drift.

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

Alt indsamlet plast, bortset fra visse "rene" fraktioner fra industri og landbrug, sendes til sortering på store anlæg i udlandet (Tyskland), som udsorterer genanvendeligt hård plast, og sigter og findeler, vasker og sorterer resten i flere fraktioner, bl.a. efter densitet i vindsigter eller vandbade.

PVC er fx relativt nemt at sortere fra, pga. den høje vægtfylde, men mindre små tynde former, der ikke så nemt sedimenterer, kan være vanskelige at udsortere effektivt.

Der er dog andre plastaffaldsfraktioner, fx shredderaffald, som efter en neddeling og oprensning (hvilket kan gøres på anlæg i Danmark) kan anvendes i pyrolyseanlæg, og det anvendes i mindst et af de nuværende danske anlæg.

3.3.1.1 Grundstoffer i plastfraktion til pyrolyse

Plast til pyrolyse består hovedsageligt af PO (dvs. PE og PP), som udelukkende består af C, H og O, hvilket også gælder for hovedparten af de blødgørere, der kan være anvendt i plasten.

Da der kan være meget små mængder af andre plasttyper, som kan indeholde N og det kan heller ikke afvises, at der kan være meget små mængde Cl fra PVC, men der vil nok kunne forekomme Cl fra andre kilder end PVC, da saltet NaCl anvendes og findes mange steder, herunder i de madrester plasten kan være forurenede med. Sortering af plast efter vægtfylde i vandbad, som samtidigt vil fjerne vandopløselige forurenninger, kan muligvis indeholde klorid fra regulering af vandets densitet med salt (NaCl), men det har ikke været muligt at verificere om det forekommer.

Urenheder i form af træ-partikler og papirstykker består næsten udelukkende af C, H og O.

Der kan formentlig også være en smule Al, idet små stykker alufolie eller Al-kompositmaterialer kan være vanskelige at udsortere. Der er ikke metaller i de typer plast der skal behandles, bortset fra et eventuelt meget lille indhold af metal i tryk på plasten, eller i den forureninger/fremmedstoffer der er i den anvendte plastsorteringsfraktion.

Da farvestoffer baseret på farlige metaller er blevet udfaset/forbudt for mange år siden, ses der bort fra denne kilde.

I pyrolyseprocessen er der således ikke basis for at der vil forekomme problematiske grundstoffer i hverken pyrolysegassen eller pyrolyseolien. Pyrolysen vil dog udvikle den giftige CO, ligesom der kan dannes kræftfremkaldende PAH-stoffer, og meget små mængder NH₃ og HCN fra forureninger eller et eventuelt lille indhold af N-holdige plasttyper, som melamin. PAH vil kondensere sammen med pyrolyseolien, og CO vil brænde til CO₂ i gasflammen, mens hovedparten (80-90%) af NH₃ og HCN vil brænde til N₂ og kun en mindre del (10-20%) brænder til NO og NO₂.

Den plast der kan anvendes i pyrolyseanlæg, er generelt en homogen affaldsfraktion, med et lavt indhold af andre grundstoffer end C, H og O. Der kan dog være meget store variationer i type og mængde af andre grundstoffer, fx S, N, Cl, F og forskellige tungmetaller.

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

3.3.2 Gummigranulat fra brugte dæk

Sammensætningen og renheden af gummigranulat fra dæk er mere homogen end plast, fordi hovedparten af gummiet stort set er det samme, uanset hvor dækkene kommer fra.

De vigtigste råvarer til fremstilling af dæk er naturgummi, syntetisk gummi, kulstof (black carbon) og olie. I Tabel 3 er vist et eksempel på en generel sammensætning af dæk,

Tabel 3. Eksempel på generel sammensætning af dæk³

Grundstof	Enhed	Indhold
Carbon	wt %	Ca. 70
Jern	wt %	16
Hydrogen	wt %	7
Oxygen	wt %	4
Zink oxid	wt %	1
Svovl	wt %	1
Nitrogen	wt %	0,5
Stearinsyre	wt %	0,3
Halogener (primært Cl)	wt %	0,1
Kobber forbindelser	mg/kg	200
Cadmium	mg/kg	10
Chrom	mg/kg	90
Nikkel	mg/kg	80
Bly	mg/kg	50

Ca. halvdelen af gummiet i dæk er fra naturgummi fra gummitræer og resten er syntetisk gummi. Ca. en tredjedel af dækmassen består af fyldstoffer. Den vigtigste af disse er carbon black, som gør dækkene sorte i farven. Et andet vigtigt fyldstof er olie, der anvendes som blødgører i forbindelsen. Desuden hårdheds- eller vulkaniseringsmidler, der booster forskellige kemikalier, og beskyttende midler der anvendes i gummiblandingen. Den gummiblanding der anvendes i sommerdæk til personbiler, er også lidt forskellig fra den der bruges til vinterdæk.

Der har tidligere været en del PAH i dæk, fordi den anvendte olie har indeholdt PAH, men fra 1. januar 2010⁴ har det været forbudt at importere, sælge og anvende blødgøringsolier til dæk og slidbaner, hvis olierne indeholder mere end:

- 1 mg/kg benzo[a]pyren
- 10 mg/kg for summen af 8 specifikke PAH'er

Der kan dog stadig være ældre dæk fra før 1. januar 2010 med højere indhold af PAH i omløb, som kan medføre et højere indhold af PAH i gummigranulat fra brugte dæk, men antallet er pga. forbuddet støt fallende, og påvirkningen på indholdet af PAH fra den kilde anses umiddelbart for at være negligibelt.

³ Alexandra Pehlken. A closer look at waste tyre recycling: Electron-microscope surface analysis of the rubber-material flow from mechanical processing. Aufbereitungs-Technik/Mineral Processing. April 2006.

⁴ Miljøstyrelsens Faktaark: PAH i blødgøringsolier til dæk. <https://mst.dk/kemi/kemikalier/regler-handlingsplaner/faktaark-om-kemikalierereglerne/pah-i-daek/>

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

Der er ca. 1 % svovl i dæk, som kommer fra vulkanisering af gummet, se tabel 3. Det svarer til ca. 1,25% svovl i gummet, som udgør ca. 80% af dæk. I pyrolyseprocessen ender en stor del af svovlet i den faste carbon black, som ifølge analysen i Bilag C indeholder 2,7% S. En del af svovlet kondenserer i synolien (0,7% ifølge Bilag B) og syngassen indeholder 2,17% S som H₂S ifølge Bilag A). H₂S og eventuelle andre svovlforbindelser i syngassen vil brænde til SO₂ i gasflammen.

Teknisk datablad for grov gummigranulat er vedlagt i Bilag E.

Indholdet af de væsentligste metaller i Carbon Black fra pyrolyse af dækgummi Bilag C, er vist i Tabel 4.

Tabel 4. Indhold af metaller i Carbon Black fra pyrolyse af dækgummi

Metal	Indhold i Carbon Black (Bilag C) mg/kg
As – Arsen	1,27
Cd – Cadmium	3,09
Ni – Nikkel	107
Hg – Kviksølv	<0,05
Co - Kobolt	216
Pb – Bly	69,3
V – Vanadium	10,8
Cr – Krom	225
Cu – Kobber	362
Zn – Zink	38.000

Gummi fra brugte dæk, som kan anvendes i pyrolyseanlæg, er generelt en meget homogen affaldsfraktion, som i en pyrolyseproces forventes at kunne give en ensartet kvalitet synolie. Syngassen vil dog indeholde forbindelser af S, Cl og N, som ved forbrænding vil give emissioner af SO₂, HCl og NO_x. Det kan derfor være nødvendigt enten at reducere gassens indhold af S (H₂S) og Cl (HCl), eller foretages en rensning af røggassens indhold af SO₂ og HCl.

3.3.3 Slam fra spildevandsrensning

Ud over de stoffer der indgår i bakteriernes opbygning og stofskifte, indeholder slam en varierende mængde af metaller og miljøfremmede stoffer, hvor sammensætning og koncentration primært afhænger af type og mængde af virksomheder/produktioner, der leverer spildevand til rensning. Rensning der udelukkende behandler husstandsspildevand, vil derfor have et lavere indhold af miljøfremmede stoffer og tungmetaller, og anlæg med mange industrier tilsluttet vil have et større indhold.

Slam er meget homogent og vil ved både pyrolyse og almindelig forbrænding give meget konstante emissioner, idet det forudsættes at anlæggene har konstant stabil drift.

For at illustrere sammensætningen er der i Tabel 5 vist grundstofsammensætningen af udrådnet slam fra HOFOR's rensning på Lynetten i København, som ud over husholdningsspildevand renses spildevand fra mange forskellige industrier. Datagrundlaget er 65 analyse på prøver jævnt fordelt over perioden fra oktober 2015 til og med 2022.

Tabel 5. Sammensætning af udrådnet slam fra Lynetten renseanlæg

Grundstof	Enhed	Middel	Maximum	Minimum
C	% TS	35,7	36,3	35,2
O	% TS	16,9	18,6	13,3
H	% TS	4,7	4,9	4,5
S	% TS	1,62	1,90	1,46
Cl	% TS	0,17	0,24	0,13
N	% TS	5,2	5,47	4,83
P	% TS	3,8	4,60	3,00
Aske	% TS	35,8	40,0	34,1

I Tabel 6 vises indholdet af relevante tungmetaller og miljøfremmede stoffer i det samme slam som i Tabel 5.

Tabel 6. Indhold af metaller og miljøfremmede stoffer i slammet i Tabel 5

Stof	Enhed	Middel	Maximum	Minimum
Pb	mg/kg TS	48	61	41
Cd	mg/kg TS	0,8	1,1	0,2
Cr	mg/kg TS	24	30	19
Cu	mg/kg TS	326	360	300
Hg	mg/kg TS	0,9	1,30	0,7
Ni	mg/kg TS	37	210	20
Zn	mg/kg TS	1.185	1.400	1.100
LAS	mg/kg TS	234	540	70
PAH	mg/kg TS	3,0	6,1	1,7
NPE	mg/kg TS	1,9	3,9	0,8
DEHP	mg/kg TS	9,8	18	6,4

Ved pyrolyse af slam vil de miljøfremmede stoffer LAS, PAH, NPE og DEHP blive pyrolyseret ligesom de øvrige organiske stoffer i slammet. Selvom små mængder skulle slippe ud sammen med syngassen og videre til forbrændingen, så vil de effektivt blive destrueret i gasflammen.

Spildevandsslam er generelt en meget homogen affaldsfraktion, hvor den største variation i forhold til forbrændingstekniske egenskaber, er indholdet af vand, som reduceres i en fortørring inden en pyrolyseproces.

Ved pyrolysen vil en del af grundstofferne N, S og Cl ende i pyrolysegassen, og ved forbrændingen give emission af NO_x, SO₂ og HCl, hvor HCl kan, medvirke til dannelsen af dioxiner og furaner, hvilket dog vurderes at være i koncentration langt under emissionsgrænseværdien på 0,1 ng I-TEQ/normal-m³.

Forbrænding af pyrolysegassen vil give væsentlige koncentrationer af partikler, NO_x, SO₂, HCl og en ukendt mængde tungmetaller, som skal renses fra røggassen, for at overholde relevante emissionsgrænseværdier.

Røggassen fra forbrændingen kan renses i et filter med kalkdosering eller en skrubber med vand og base, som kan fjerne partikler, tungmetaller, SO₂ og HCl, inden udledning til atmosfæren. Om nødvendigt kan der tilsættes aktivt kul, for at reducere Hg og/eller dioxiner og furaner.

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

Hvis pyrolyseanlæg til spildevandsslam forsynes med kondensering, for at udnytte olien, så kan det være nødvendigt at supplere med en yderligere rensning af røggassen, for at fjerne SO₂ og HCl, samt eventuelt også partikler og tungmetaller, hvis emissionskrav skal kunne overholdes.

4 Luftforurenende stoffer ved forbrænding af pyrolysegas

Der er fundet mange reference på analyser af sammensætningen af pyrolysegas, men med fokus på indholdet af brændbare gasser, herunder svovlforbindelser, samt indholdet af CO₂, og N₂. Det er ikke lykkedes at finde referencer med analyser af andre komponenter, herunder partikler, oliedråber, PAH, dioxiner og furaner, N-holdige gasser, fx NH₃ og HCN, samt uorganiske gasser, fx HCl og HF. Der er også forgæves søgt efter referencer på målinger af emission ved forbrænding af gas fra pyrolyse af primært plast og dækgranulat. Der er også søgt efter oplysninger fra de eksisterende pyrolyseanlæg i Danmark. Det lykkedes kun at få kontakt til nogle af dem, og ingen af dem havde fået udført målinger på røggassen fra forbrænding af pyrolysegassen. Årsagen var primært, at anlæggene ikke var indkørt og i stabil drift, hvilket er en forudsætning for at lave valide emissionsmålinger.

I forbindelse med en senere opdatering af rapporten, er det lykkedes at opspore en enkelt måling af sammensætning af pyrolysegas fra et plastpyrolyseanlæg, som også indeholder nogle målinger af uorganiske komponenter, som præsenteres i afsnit 4.2.

Følgende er derfor en teoretisk gennemgang af de stoffer der antages at kunne forekomme i syngassen fra pyrolyseprocesser, samt de stoffer der kan forekomme i røggassen fra forbrænding af syngas.

4.1 Gennemgang af forventede komponenter i pyrolysegas

Den rå syngas, der produceres fra en forgasnings- eller pyrolysereaktor, indeholder afhængigt af sammensætningen af råvaren, hovedsageligt følgende elementer:

1. Ønskede/uønskede gasser er: CO₂, vanddamp, H₂, CO, CH₄ og andre lette kulbrinter
2. Uønskede gasser: Svovlforbindelser (fx H₂S, sulfider, mercaptaner), Cl- og F-forbindelser (HCl og HF), samt N-holdige forbindelser (fx NH₃ og HCN).
3. Uønskede kulbrinter: Tjærestoffer, herunder PAH og små mængder udefinerbare kulbrintefraktioner
4. Inerte gasser: N₂ (fra luft i råvaren og fra tilsat N₂ til at fordrive luft/O₂)
5. Urenheder: Støv, partikler, metaller, fine oliedråber

Hydrogen (H₂) dannes altid i varierende mængde i pyrolyseprocessen, dels ved krakning af kulbrinter, og dels ved reaktioner mellem vanddamp og fx CO eller CH₄. Brint er meget brandfarligt og bidrager betydeligt til gassens brændværdi.

Metan (CH₄) og andre lette kulbrinter, vil være til stede i gassen og øger gassens brændværdi betydeligt. Derudover kan metan om nødvendigt omdannes til andre kulbrinter eller brint i nogle processer. Lette kulbrinter, såsom C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆ og C₄s (iso-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀), er til stede i gasform på grund af depolymerisering af lange kulstofkæder og/eller rekombination af molekyler under processen. Ligesom metan øger lette kulbrinter gassens brændværdi betydeligt, hvilket resulterer i en højere brændværdi for gassen.

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

CO: Pyrolysegas indeholder ofte en stor andel CO. I Bilag A er vist et eksempel på analyse af en dækpyrolysegas, hvor der er knapt 10% CO i gassen. CO er en gas, så den vil udelukkende forekomme i pyrolysegasen, men bliver brændt til CO₂ i gasflammen. CO har dog et højt flammepunkt, så der er risiko for at noget CO slipper uforbrændt gennem forbrændingen, og giver CO emission, hvis gasflammetemperaturen er for lav, eller opholdstiden ved høj temperatur er for kort. Da der også dannes CO i forbrændingen, vil man ikke kunne skelne de to kilder til CO emission fra hinanden i røggassen. CO er et godt og anerkendt mål for forbrændingens effektivitet.

N-forbindelser (NO_x, NH₃, HCN):

De plasttyper der anvendes i pyrolyseanlæg, indeholder normalt ikke N, men der findes plasttyper der indeholder kvælstof (N), fx melamin, så det kan ligesom PVC forekomme som forureninger i den sorterede plast. Melamin har dog en højere densitet end PVC, så det vil blive udsorteret mere effektivt end PVC.

Dækgummi indeholder nitrogen-aromater og nitrogen-svovlholdige komponenter, og ved pyrolyse ender disse komponenter primært i olien. Analysen af dækpyrolyseolie i Bilag B viser et N-indhold på 4,6 g/kg.

Noget af N-indholdet omdannes formentlig til HCN og NH₃ i pyrolyseprocessen, ligesom det sker i pyrolysen i ristelaget i fastbrændselskedler. Både HCN og NH₃ vil effektivt blive forbrændt i gasflammen.

Når N-holdige komponenter i gassen forbrændes, bliver kun en mindre del, i størrelsen 10 – 20% oxideret til NO og lidt NO₂, og resten bliver til N₂.

Støv / partikler

Den rå syngas kan indeholde partikler, hovedsageligt sammensat af uforbrændt kulstof, fine agglomerater af kul og flygtige metaller. Partikkelkoncentrationen i en syngas og partikelmorfologien afhænger af reaktortypen og brændsegenskaberne. Partikkelkoncentrationen er til en vis grad temperaturafhængig, da nogle uorganiske og tunge tjærearter kan være i dampfasen ved forgasningsbetingelser, men kondenserer, når gastemperaturen reduceres.

Hvis dråbeudskillelsen ikke er effektiv, så kan der også være en lille mængde olietåge i gassen efter kondenseringen, som kommer med til forbrændingen i gasbrænderen. Olietåge i gassen kan derfor medføre en lille støvemission. Det bør sikres, at dråbeudskillelsen er så effektiv som muligt, så der slipper så lidt olie med som muligt.

Hvis gasbrænderen er indreguleret korrekt og serviceres regelmæssigt, vil forbrændingen være effektiv uden betydelig soddannelse.

Metaller

Brændstoffets råmateriale indeholder yderligere elementer, såsom metalforbindelser, der kan fordampe (specielt Hg, Pb, Cd og As) og derfor ender i syngassen fra pyrolyseprocessen. Hvis syngassen brændes direkte uden nogen rensning, som ved pyrolyse af spildevandsslam, så ender disse metaller i røggassen fra forbrændingen. Hvis synolien kondenserer, som ved pyrolyse af plast og gummi, kondenserer metallerne i synolien, bortset fra Hg, som stadig vil være på dampform ved kondenseringstemperaturen, og derfor primært vil være i syngassen. Da der normalt ikke forekommer Hg i hverken plast eller gummi, antages det derfor, at Hg ikke er noget emissionsproblem fra anlæg til pyrolyse af plast og gummi.

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

Der er metaller i dækgummi, bl.a. fordi der tilsættes zink i produktionen, og der vil også være rester/fragmenter af metaltråde fra dækkene, efter neddeling og sortering i et shredderanlæg, som bl.a. indeholder Fe, Ni, Cr og Mo.

Hovedparten af metallerne ender i den faste carbon black, mens dem med lavere kogepunkter, primært Hg, Cd og As kan fordampe, men vil kondensere og ende i synolien. Medrevne carbon black partikler kan give anledning til et (meget) lavt indhold af metaller i røggassen. Alle metallerne er på fast form ved den temperatur der er efter kondenseringen (20 - 60°C), bortset fra Hg og vil derfor ikke forekomme i syngassen. Hg indgår ikke i produktionen af hverken dæk eller plast, men der er altid risiko for at det kan forekomme som en forurening.

Svovl og halogener

Afhængigt af indholdet af svovl og halogener i det affald der pyrolyseres, vil en del af det forekomme i den rå syngas, i form af:

Svovlafledte komponenter:

- Svovlbrienter (H₂S)
- Carbonylsulfider (COS)
- Mercaptaner

Halogenerede komponenter:

- Saltsyre (HCl)
- Hydrogenfluorid (HF)
- Hydrogenbromid (HBr)

SO₂, H₂S og COS (carbonylsulfid):

Ved pyrolyse af dækgummi, som altid indeholder en hel del svovl fra vulkanisering af gummi, dannes der ikke SO₂ i pyrolyseprocessen, da det forudsætter overskud af O₂. Den del af svovlet i dækgummi der frigives i pyrolysegassen, vil være i form af H₂S, disulfider, carbonylsulfid og mercaptaner.

Der indgår til gengæld ikke svovl i plast, ud over evt. meget små mængder som forurening af plasten, så her vil der ikke være nogen væsentlig kilde til dannelse af hverken SO₂, H₂S eller andre svovlforbindelser.

Ifølge Miljøstyrelsens analyse af den danske dækordning er der ca. 1 % svovl i dæk, men hovedparten vil ende i black carbon fraktionen, som indeholder 2,7% S ifølge Bilag C, og i olien, som indeholder 0,7% S ifølge Bilag B. Kun en mindre del ender i gassen, primært i form af H₂S. Der er ifølge Bilag A målt et indhold af H₂S i gas fra pyrolyse af dæk på omkring 2%. Alle svovlforbindelser i pyrolysegassen brændes til SO₂ i gasflammen, og her bliver 1 g svovl til 2 g SO₂.

HCl og HF (Cl og F):

Anvendes ikke i fremstillingen af hverken dæk eller i plast, bortset fra Cl i PVC. Da Cl indgår i mange andre stoffer (fx vejsalt og mad-salt) og derfor findes alle vegne, så kan der også være små mængder i både dæk og plastaffald. Risikoen for indhold af F er dog lille, da det har en meget begrænset anvendelse.

Fluorforbindelser kan forekomme i de slipmidler der anvendes ved støbning af dæk, og meget små mængder kan derfor forekomme på nye dæk, som dog formodes at være slidt af, når dækkene kasseres og evt. genanvendes i pyrolyseprocesser.

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

Cl findes i PVC plast og F i teflon plast (ePTFE), men de vil ikke forekomme i de plasttyper der anvendes til pyrolyse.

Analysen af dæk pyrolyseolie i Bilag B viser et total Cl-indhold på 426 mg/kg, hvoraf indholdet af klorider udgør 54 mg/kg. Det er derfor muligt, at der kan forekomme lave koncentrationer af HCl og endnu lavere koncentration af HF i pyrolysegassen. Både HCl og HF er gasser, så de vil ikke kondenseres sammen med olien, men forblive i pyrolysegassen, og formentlig passere gennem gasflammen og emitteres i røggassen, som HCl og HF.

Cl er uønsket i synolien, uanset hvad olien skal bruges til, for det reducerer oliens anvendelsesmuligheder, hvis det er for højt. Cl kan ikke fjernes ved destillering, men ved udnyttelsen af olien på raffinaderier, kan et evt. lidt for højt Cl-indhold måske accepteres, da det vil blive fortyndet i anlægget. Pyrolyseanlæg der producerer en olie, vil derfor have et stort incitament til at undgå/minimere Cl (og F) kilder i plasten, dvs. primært PVC og teflon.

PAH: Der kan altid dannes PAH ved pyrolyse af både dæk og plast, men formentlig i højere grad ved pyrolyse af dæk, da gummi i modsætning til plast indeholder cykliske organiske forbindelser, som derfor nemmere danner PAH.

Hvis gummi indeholder noget PAH, evt. fra før reguleringen af PAH i dæk, så vil det blive pyrolyseret ligesom de andre kulbrinter gummi består af, og det vil derfor ikke direkte bidrage til PAH i den rå pyrolysegas.

PAH-forbindelserne har høje kogepunkter, dvs. større end ca. 300°C, så de vil hovedsageligt kondensere og ende i olien. Kun en meget lille koncentration kan være på dampform i pyrolysegassen, og de vil blive forbrændt i gasflammen.

PAH kan også dannes i enhver forbrændingsproces, men litteraturen viser, at det kun sker i væsentligt omfang hvis forbrændingen er så dårlig, at CO er meget høj.

Den rå syngas indeholder olier, tjærestoffer, herunder PAH. Tjærestofferne kan give problemer med håndtering af syngassen, når temperaturen falder, så disse skal enten fjernes, eller også skal temperaturen holdes over tjærestofferne dugpunkt. I anlæg til pyrolyse af plast og gummi, fjernes tjærestofferne sammen med synolien ved kondenseringen. I anlæg til pyrolyse af slam, hvor der ikke produceres synolie, holdes syngassen opvarmet frem til forbrændingen, hvor også forbrændingsluften er forvarmet til så høj temperatur, at tjærestofferne ikke kondenserer i gasbrænderen.

Ifølge luftvejledningen omfatter PAH samlet 15-PAH forbindelser, som hører til hovedgruppe 1. Her gælder der en massestrømsgrænse for PAH på 25 mg benz[*a*]pyren-ækvivalenter/h, og hvis den overskrides, skal emissionsgrænseværdien på 0,005 mg benz[*a*]pyren-ækvivalenter/m³ overholdes.

Det anses for meget usandsynligt, at massestrømsgrænsen kan være overskredet for syngassen fra pyrolyseanlæg, uanset om der anvendes plast, gummi eller slam. Selvom massestrømsgrænsen skulle overskrides, så vil emissionsgrænseværdien med stor sandsynlig ikke være overskredet, fordi PAH vil blive forbrændt effektivt i gasforbrændingen.

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

På den baggrund anses det for usandsynligt, at der vil forekomme nogen væsentlig emission af PAH fra forbrænding af syngas fra pyrolyseanlæg til dækgummi, plast eller slam. Analyser af PAH i synolien kan bruges som indikator for indholdet af PAH i syngassen. Indholdet af PAH i syngassen fra slampyrolyse, hvor olien ikke kondenseres ud, er vanskelig at måle, da gassen er 4 – 500°C varm, og den er giftig, brandfarlig og potentielt eksplosiv. Det er muligt at udtage en gasprøve i en speciel gasprøvepose til analyse på et laboratorium, men der er risiko for at underestimere PAH-indholdet, da PAH-stofferne sandsynligvis vil kondensere på indersiden af gasprøveposen når den køles til omgivelsestemperaturen. Kondenseret PAH bliver ikke målt med i gasanalysen.

Dioxiner og furaner

Polychlorerede-di-benzo-dioxiner og -furaner (PCDD/PCDF) dannes normalt i forbrændinger og specielt ved forbrænding af affald, som altid indeholder stoffer og forhold, der favoriserer dannelsen. Dannelsen kan både ske ved homogen dannelse i temperaturområdet 500 – 800°C, og ved heterogen dannelse i området 200 – 400°C, ud fra gasformige prekursorer, fx chlorbenzener eller phenoler. Heterogen dannelse sker via en katalytisk mekanisme på overfladen af sod/askepartikler.

Der kan også dannes meget små mængder dioxiner og furaner ved forbrænding af naturgas ligesom ved forbrænding af alle andre brændsler, men det er så langt under grænseværdien på 0,1 ng ITEQ/normal m³, at det ikke er relevant at stille krav til emissionen.

Flere undersøgelser har vist, at i forbrændinger med iltunderskud, dannes der mindre PCDD/F end ved forbrænding med iltoverskud af samme brændsel, hvilket også underbygges af, at der indgår ilt i bindingen mellem de to benzenringe der er i PCDD/F molekylerne. Til gengæld favoriserer iltfattige forhold dannelsen af PAH-stoffer, som ikke indeholder ilt i bindingerne mellem de benzenringe der indgår i PAH-molekylerne.

Kemikalier som calciumoxid (CaO), nitrogenforbindelser og specielt svovl kan også hæmme dannelsen af PCDD/F, ved at indgå i molekylerne i stedet for Cl, hvor der så er tale om helt andre stoffer med andre egenskaber.

Ved pyrolyse af dækgummi, er det sandsynligt, at indholdet af svovl- og nitrogenforbindelser i gummi, bidrager til at undertrykke dannelse af PCDD/F.

Ved pyrolyse af PO plast, vil dannelse af PCDD/F også være begrænset af, at plasten består af ligekædede kulbrinter og ikke indeholder cykliske forbindelser (benzenringe), som nemmere danner de cykliske prekursorer der indgår i dannelsen af PCDD/F.

PCDD/F har kogepunkter op omkring 400°C, samt stor opløselighed i olie, så hovedparten vil ende i olien ved kondenseringen. Hvis der skulle være en lille mængde tilbage i gassen, så vil hovedparten blive destrueret under forbrændingen i gasflammen.

Det forventes umiddelbart, at dannelsen af dioxiner og furaner ved forbrænding af pyrolysegas i en effektiv gasbrænder vil være meget lav og langt under emissionsgrænseværdien, selvom der er lidt HCl i gassen.

Benzen: Kan formentlig findes i meget lav koncentration i pyrolysegassen fra både dæk og plast, men primært fra dæk, da gummi indeholder cykliske organiske forbindelser, hvor kernen er en benzenring. Benzen

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

har et kogepunkt på 80°C, så hovedparten vil kondensere og ende i olien. Eventuelle rester på dampform i gassen vil effektivt blive brændt i gasflammen.

4.2 Måling af sammensætning af plastpyrolysegas

Som nævnt i indledningen til kapitel 4, er det ikke lykkedes at finde referencer med detaljerede analyser af pyrolysegassens indhold af grundstoffer og forbindelser, som ved forbrænding kan medføre væsentligt større emissioner af uønskede komponenter i forhold til forbrænding af naturgas.

I forbindelse med en senere opdatering af rapporten, er det lykkedes at opspore en enkelt måling af sammensætning af pyrolysegas fra et plastpyrolyseanlæg, som også indeholder nogle målinger af uorganiske komponenter, som præsenteres her. Det skal dog pointeres, at målingerne er udført af anlæggets personale, så der er ikke tale om akkrediterede målinger. Der er også kun tale om en måling fra en testkørsel, som derfor ingen måde kan anses for at være repræsentativ for plastpyrolysegas.

Målingen er udført med en transportabel FTIR multikomponentmåler, og der er målt på pyrolysegassen inden afbrænding i en flare (gasfakkel). Anlægget er et mindre pilotanlæg, som kører diskontinuert test og forsøg, som forløber til normal drift og produktion på et planlagt fuld skalaanlæg. Pyrolysegassen udnyttes derfor ikke, men den renses på samme måde som i fuld skalaanlægget, med kondensering af pyrolyseolie og vand, samt dråbeudskillelse i knock out drums.

Det er oplyst fra anlægget: "Vi forbedrer kontinuert vores resultater på FTIR-målingen efterhånden som vi bruger mere og mere tid på analyserne, og resultaterne derfor skal tages med et gran salt. Resultaterne giver et overblik over hovedkomponenterne, men der kan godt være mindre analysefejl – især på de komponenter med lavt indhold hvor peak-overlap kan blive et stort problem."

Plastblandingen der blev pyrolyseret under målingen, bestod af ca. 90% "simpel" plast (PE/PP/PS), mens de resterende 10% var fordelt over en række forskellige mere komplekse typer plast, herunder ca. 2% PVC. De resterende 8% er ikke specificeret, men en del af det kan godt være melaminplast, som indeholder 67% N.

Resultaterne af FTIR-målingen er vist i Tabel 7.

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

Tabel 7 FTIR-måling af sammensætning af plastpyrolysegas på forsøgsanlæg

Navn	Formel	Vol. %	Navn	Formel	Vol. %
Propen	C3H6	16,02	Cyclohexan	C6H12	0,18
Ethan	C2H6	14,79	1,2,3-Trimetylbenzen	C9H12	0,16
Etylen	C2H4	9,31	Cyanid	HCN	0,12
Pentan	C5H12	8,99	Lattergas	N ₂ O	0,06
Methan	CH ₄	8,90	Kuldioxid	CO ₂	0,00
1-Buten	C4H8	6,53	Nitrogenmonoxid	NO	0,00
Propan	C3H8	6,00	Nitrogendioxid	NO ₂	0,00
Vand	H ₂ O	5,46	Ammoniak	NH ₃	0,00
Heptan	C7H16	4,67	Svovldioxid	SO ₂	0,00
Isopenten	C5H10	4,06	Carbon disulfid	CS ₂	0,00
Butan	C4H10	3,84	Saltsyre	HCl	0,00
1-Penten	C5H10	2,65	Hydrogenfluoride	HF	0,00
Isobuten	C4H8	2,38	Formaldehyd	CHOH	0,00
Benzen	C6H6	2,15	Acetylen	C2H2	0,00
Isohexan	C6H14	1,55	Hexan	C6H14	0,00
Kulmonoxid	CO	0,68	Octan	C8H18	0,00
Isopentan	C5H12	0,52	Toluen	C7H8	0,00
Iso-octan	C8H18	0,35	Ethylbenzen	C8H10	0,00
Isobutan	C4H10	0,32	Styren	C8H18	0,00
1,3,5-Trimetylbenzen	C9H12	0,31	1,2,4-Trimetylbenzen	C9H12	0,00

Målingen viser at der dannes mange forskellige kulbrinter i pyrolyseprocessen, hvor methan kun udgør 8,9 %, mens summen af propen og ethan udgør knapt 31 %.

Det mest interessante i forhold til emissioner ved forbrænding af pyrolysegassen er, at der ikke er noget måleligt indhold af svovlforbindelser, HCl, HF, som ved forbrænding vil give SO₂-, HCl- og HF-emission. Måleresultaterne på 0,00% antages dog at være afrundede værdier, så alle værdier på 0,0049 og lavere, afrundes til 0,00. Da 0,0049% svarer 49 ppm, så kan der være lave koncentrationer, som giver emissioner af SO₂, HCl og HF. Der er ikke noget analyseresultat for H₂S, fordi FTIR-måleren ikke kan måle H₂S, som også vil brænde til SO₂. Alle målinger i det lave område er dog forbundet med en forhøjet usikkerhed, pga. overlap af signalet fra forskellige stoffer. Desuden er målingerne udført med en meget stor fortynding, pga. det høje indhold af organiske stoffer, hvilket medfører forhøjet detektionsgrænser og dermed ingen værdier mindre end 0,00%.

Det målte indhold af HCN på 0,12 %, som er en usikker bestemmelse, vil bidrage til dannelse af NO_x i forbrændingen, men hovedparten vil reagere til N₂ og kun i størrelsen 10-20 % bliver til NO_x. De 0,12 % svarer til 1.200 ppm, og hvis 10 – 20 % af det brænder til NO_x, så svarer det til 120 – 240 ppm i gassen. Forbrændingen sker med lufttilførsel, som giver en fortynding af gassen, så røggassen er i størrelsen 10 gange større. HCN-indholdet kan derfor give en NO_x koncentration i røggassen i størrelsen 10 – 20 ppm, som svarer til 20 – 40 mg/normal m³. Hvis det målte indhold af HCN er korrekt, så kan det give en væsentlig forøgelse af NO_x emissionen i forhold til forbrænding af naturgas.

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

Her er der dog tale om en testkørsel, hvor der må være en N-holdig plasttype, eller en N-holdig forurening af plasten, for der er normalt ikke N i de typer plast der normalt anvendes i plastpyrolyseanlæg. HCN-indholdet i pyrolysegas fra et fuld skalanlæg vil antageligt være meget lavere, og evt. under detektionsgrænsen.

5 Rensning af pyrolysegas

Anlæg til pyrolyse af homogene affaldsstrømme er en ny teknologi der er under udvikling, hvilket afspejles i, at der endnu ikke findes færdigudviklede anlæg, som kører normal produktion. Anlæggene har fokus på at lave et brugbart/salgbart produkt, i form af pyrolyseolie og/eller black carbon/biochar, hvor kvaliteten af pyrolysegassen er uden betydning. For anlæggene, er det primære formål med "rensning af pyrolysegassen", at kondensere mest muligt olie ud af den rå pyrolysegas og sekundært at beskytte gasbrænderen mod urenheder, som kan give belægninger/tilstopninger og korrosion, og dermed problemer med driften af forbrændingen.

Pyrolyseanlæggene har således ikke arbejdet med at rense pyrolysegassen for at reducere emissionen af bestemte stoffer, og de har derfor kun begrænset viden om de tekniske mulighederne for at gøre det. De renseteknologier der beskrives i dette afsnit, er derfor de teknologier der generelt anvendes til rensning af luft og røggas, hvor der dog forudsættes specielle forholdsregler for at anvende dem på en brand- og eksplosionsfarlig gasstrøm.

Ved valg af renseteknologi til at minimere emissionen af et eller flere stoffer, som stammer fra en proces i flere trin, som her er pyrolyse og forbrænding, vil man normalt undersøge, hvor rensningen skal foretages, for at få den mest kost effektive og mest miljørigtige løsning. Er det bedst at fjerne uønskede stoffer fra det materiale der anvendes i pyrolysen, at rense gassen inden forbrænding, eller at rense røggassen efter forbrændingen?

For pyrolyseanlæg, der anvender plastaffald eller dækgummi, vil rensning af røggassen formentlig være den mest kost/effektivt og mest miljørigtige måde til at reducere emissionerne på, bl.a. fordi det er vanskeligere at rense pyrolysegas, som er brand- og eksplosionsfarlig. Desuden dannes flere af de relevante emissionsparametre, specielt NO_x, SO₂, dioxiner og furaner og til dels HCl og HF, først i eller efter forbrændingen, og så er det nogle andre stoffer (grundstoffer) der skal fjernes fra pyrolysegassen. Derfor kan det i nogle tilfælde være nødvendigt at supplere en rensning af pyrolysegassen med røggasrensning, for at kunne overholde specifikke emissionsgrænseværdier.

Pyrolyse foregår ved høj temperatur, og de dannede pyrolyseprodukter skal derfor afkøles, for at adskille dem i olie og gas. Det sker normalt ved en afkøling i en dyseskrubber, hvor der cirkuleres pyrolyseolie der køles til en fastsat temperatur i en varmeveksler. Derved kondenserer pyrolysegassens indhold af vand og alle oliefraktioner, som har et kogepunkt der er større end den fastsatte temperatur, som typisk er i området 20 – 60°C. Nogle anlæg kan have to eller flere kondenseringstrin, der kører med faldende temperatur, for at fraktionere pyrolyseolien efter kogepunktinterval. Det kondenserede vand er ikke blandbar med olien og skilles fra olien i en "olieudskiller". Der kendes dog til et anlæg, som har en trinvis pyrolyseproces, hvor vandet tages ud fra første trin.

Pyrolyseanlæg til spildevandsslam, som ikke producerer en synolie, har ikke nogen kondensering, men holder den rå syngas varm frem til gasbrænderen, og har derfor ikke nogen rensning af gassen. Her vil der typisk være en rensning af røggassen i en skrubber eller et filter med kalkdosering, for at reducere emissionen

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

af partikler, SO_2 og HCl, samt evt. aktivt kul, for at reducere emissionen af metaller (Hg), hvilket også vil reducere et eventuelt indhold af dioxiner og furaner.

I kondenseringen vil tjærestoffer, PAH og andre olieopløselige stoffer kondensere og blive opløst i oliefraktionen, ligesom hovedparten af partikler og partikelbundne stoffer (metaller) vil blive fanget i olien. Hvis der mod forventning bliver dannet lidt dioxiner og furaner i pyrolyseprocessen, så vil hovedparten af dem ende i oliefasen, da det er olie/fedt opløselige stoffer med kogepunkter omkring $400^\circ C$.

Ved afkølingen kondenserer de organiske stoffer til meget små/fine partikler/dråber, som ved agglomering vokser til større dråber. Det er vigtigt for effektiviteten, at skrubberen er forsynet med en effektiv dråbeudskiller/demister, som kan tilbageholde de små partikler/dråber, som ellers vil ende i syngassen. Dråber vil også stamme fra de dyser der cirkulerer den afkølede synolie, der skal afkøle den rå pyrolyseolie, og de dråber vil indeholde carbon black partikler, som derved også kan risikere at ende i syngassen, hvis de ikke tilbageholdes effektivt. Det er ikke muligt at give generelle retningslinjer for at opnå en effektiv udskillelse af de små partikler/dråber, dels fordi mængden og størrelsen af dem varierer med anlæggets opbygning og procesbetingelser i øvrigt. Det kan dog påpeges, at en almindelig labyrint dråbeudskiller skal køre med en gashastighed indenfor et snævert område for at være effektiv, og så er den endda ikke effektiv overfor de mindste partikler/dråber. Dette kan give ekstra problemer i opstarts- og indkøringsfasen, hvor anlægget normalt vil køre med reduceret belastning, og dermed væsentligt lavere gasflow, og dårligere dråbeudskiller effektivitet. Til de mindre dråber er en demister mere velegnet, men den har større risiko for at blive tilstoppet, specielt hvis der er mange faste partikler i dråberne, så det kan kræve noget ekstra at holde den ren, fx regelmæssig rensning med en højtryksdamprens.

En basisk skrubber kan anvendes til at fjerne oliedråber, partikler, H_2S , HCN, HCl og andre sure gasser, samt til dels andre vandopløselige stoffer. Selvom oliedråberne ikke er vandopløselige, så kan der tilsættes et overfladeaktivt stof til vandet, som kan få dråberne til at dispergeres i vandet.

En basisk skrubber vil ikke fjerne NH_3 , så hvis det findes i væsentlig mængde, kan det fjernes meget effektivt med svovlsyre i en sur skrubber.

Et basisk imprægneret aktivt kulfilter kan anvendes til at rense gassen for H_2S og andre sure gasser (HCN, HCl, HF), og filteret vil også effektivt kunne fjerne de små oliedråber. Der er dog risiko for tilstopninger af kulfilteret, hvis der er mange faste partikler (carbon black) i oliedråberne.

6 Konklusion

Der er etableret flere anlæg til pyrolyse af plast og/eller gummi, og til forgasning af slam fra spildevandsrensning, og der er flere på vej.

De anvendte teknologier og procesenheder til pyrolyse af affald er ikke færdigudviklede, så de anlæg der er etableret, må stadig anses for at være forsøgsanlæg. De små størrelser anlæg afspejles også i den relativt lave kapacitet de har, som er på højst nogle hundrede kg affald per time. Produktion af pyrolysegas er derfor også begrænset, så den indfyrede effekt af gasbrænderen er nogle få hundrede kW. Der er dog større anlæg på vej, som har en indfyret effekt for pyrolysegas på nogle MW.

Når der er opnået mere driftserfaring og teknologien er mere udviklet, forventes der etableret væsentligt større anlæg, så mængden af pyrolysegas svarer til en indfyret effekt i 2-cifret MW-størrelse. Det er dog

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

muligt, at der fra disse store anlæg slet ikke vil være nogen pyrolysegas der skal brændes, fordi der også arbejdes på at oparbejde gassen til salgbare flydende produkter, fx olie og/eller methanol.

Pyrolyseanlæggene har fokus på at lave et brugbart/salgbart produkt i form af pyrolyseolie og/eller black carbon/biochar, hvor kvaliteten af pyrolysegassen er uden betydning. For anlæggene, er det primære formål med "rensning af pyrolysegassen", at kondensere mest muligt olie ud af den rå pyrolysegas og sekundært at beskytte gasbrænderen mod urenheder, som kan give belægnings/tilstopninger og korrosion, og dermed problemer med driften af forbrændingen.

Pyrolyseanlæggene har således ikke arbejdet med at rense pyrolysegassen for at reducere emissionen af bestemte stoffer, og de har derfor kun begrænset viden om de tekniske mulighederne for at gøre det. De renseteknologier der er beskrevet i denne rapport, er derfor de teknologier der generelt anvendes til rensning af luft og røggas, som antages at kunne anvendes til rensning af pyrolysegas for bestemte stoffer, hvor der dog forudsættes specielle forholdsregler når der er tale om behandling af en brand- og eksplosionsfarlig gasstrøm.

Nærværende rapport omhandler primært pyrolyse af plastaffald, dæk gummi og spildevandsslam og da der er stor forskel på sammensætningen og indholdet af forurenende stoffer i de tre affaldsstrømme, så gennemgås de hver for sig i de følgende afsnit, i forhold til mulige stoffer i:

- Affaldet
- Pyrolysegassen
- Pyrolyseolien
- Den faste rest/carbon black/biochar
- Røggassen fra forbrænding af pyrolysegassen
- Muligheder for rensning af pyrolysegassen

6.1 Spildevandsslam

Anlæg til behandling af slam fra spildevandsrensning, har primært til formål at producere en biochar (kulstof), som indeholder fosfor, og kan spredes på landbrugsjord, samt energi i form af syngas til at drive processen.

Der er ikke nogen kondensering af pyrolyseolien, så den varme pyrolysegas forbrændes direkte uden forudgående rensning, og varmen udnyttes til at drive pyrolyseprocessen.

Ud over de stoffer der indgår i bakteriernes opbygning og stofskifte, indeholder spildevandsslam en varierende mængde af metaller og miljøfremmede stoffer, hvor sammensætning og koncentration primært afhænger af type og mængde af virksomheder/produktioner, der leverer spildevand til rensning. Rensning der udelukkende behandler husstandsspildevand, vil derfor have et lavere indhold af miljøfremmede stoffer og tungmetaller, og anlæg med mange industrier tilsluttet vil typisk have et større indhold.

Ud over grundstofferne C, H og O, indeholder spildevandsslam N, P, S, Cl og små mængder tungmetaller, samt varierende mængder af diverse miljøfremmede organiske stoffer, herunder LAS, PAH, NPE og DEHP.

Ved pyrolyse af slam vil de miljøfremmede stoffer LAS, PAH, NPE og DEHP blive pyrolyseret ligesom de øvrige organiske stoffer i slammet. Selvom små mængder skulle slippe ud sammen med syngassen og videre til forbrændingen, så vil de blive destrueret i gasflammen.

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

Ved pyrolysen vil en del af grundstofferne N, S og Cl ende i pyrolysegassen, som ved forbrændingen vil give emission af NO_x, SO₂ og HCl, hvor HCl kan medvirke til dannelsen af dioxiner og furaner, som dog vurderes at være langt under emissionsgrænseværdien på 0,1 ng I-TEQ/normal-m³.

Forbrænding af pyrolysegassen kan give væsentlige koncentrationer af partikler, NO_x, SO₂, HCl og en ukendt mængde tungmetaller, som skal renses fra røggassen for at overholde relevante emissionsgrænseværdier.

Røggassen fra forbrændingen kan renses i et filter med kalkdosering eller en skrubber med vand og base, som kan fjerne partikler, tungmetaller, SO₂ og HCl, inden udledning til atmosfæren. Om nødvendigt kan der tilsættes aktivt kul, for at reducere Hg og/eller dioxiner og furaner.

Hvis pyrolyseanlæg til spildevandsslam forsynes med kondensering, for at udnytte olien, så kan det være nødvendigt at supplere med en yderligere rensning af røggassen, for at fjerne SO₂ og HCl, samt eventuelt også partikler og tungmetaller, hvis emissionskrav skal kunne overholdes.

6.2 Kildesorteret plastaffald

De plast- eller polymertyper, der anvendes som råmateriale i pyrolyseanlæg, er primært polyolefiner (PO), som omfatter højdensitetspolyethylen (HDPE), lavdensitetspolyethylen (LDPE) og polypropylen (PP), som udelukkende består af C, H og O.

Der kan dog forekomme små mængder af andre plasttyper, fx polystyren (PS), polyethylenterephthalat (PET), polyurethanskum (PUR) og skumgummi, men hovedparten af urenhederne vil sandsynligvis være papirstumper og træ-partikler, der ender i samme fraktion som PO i en vådseparering, fordi det har en densitet der er lavere end 1 kg/l, ligesom PO plasttyperne.

Meget plast indeholder farvepigmenter, og ofte også påtrykt tekst og billeder, hvor farverne kan indeholde forskellige metaller. Da farvestoffer baseret på farlige metaller er blevet udfaset/forbudt for mange år siden, ses der bort fra denne kilde.

Da en del af eventuelle urenheder i plastaffaldet (specielt Cl) ender i pyrolyseolien, og dermed påvirker kvaliteten negativt, har anlæggenes fokus på at sikre lavt indhold af disse stoffer i den(de) plastaffaldsfraktioner der anvendes som råvare i pyrolyseprocessen.

På grund af uønskede kemiske egenskaber frasorteres og minimeres plasttyper som polyvinylchlorid (PVC), acrylonitrilbutadienstyren (ABS), polyamid (PA) og andre mindre brugte polymertyper og kombinationer, men der er altid risiko for, at det ikke bliver 100% frasorteret, så der kan forekomme meget små mængder af de plasttyper.

I pyrolyseprocessen er der således ikke basis for at der vil forekomme problematiske grundstoffer i hverken pyrolysegassen eller pyrolyseolien. Pyrolysen vil dog udvikle CO, ligesom der kan dannes kræftfremkaldende PAH-stoffer, og andre organiske stoffer, herunder benzen, samt meget små mængder NH₃ og HCN fra N-holdige forureninger. PAH og benzen vil kondensere sammen med pyrolyseolien, og CO vil brænde til CO₂ i gasflammen, mens hovedparten (80-90%) af NH₃ og HCN vil brænde til N₂ og kun en mindre del (10-20%) brænder til NO og NO₂. Eventuelle resterende meget små mængder af benzen, PAH og andre organiske stoffer vil blive brændt i gasflammen sammen med de øvrige organiske gasser.

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald

I anlæg til pyrolyse af plastaffald renses pyrolysegassen i processen til kondensering af pyrolyseolien, herunder udskillelse af oliedråber. Pyrolysegassens renhed afhænger i høj grad af dråbeudskillernes effektivitet, da dråber der slipper igennem til gasbrænderen, kan indeholde partikler og tungere kulbrinter, som dels kan give problemer med belægnings i brænderen, og eventuelt også påvirke forbrændingseffektiviteten. Dråbeudskillelsen kan altid forbedres, ultimativt ved at anvende filtre, ligesom der anvendes i visse typer udskillere til olietåge.

Da det plastaffald, der normalt vil blive anvendt i pyrolyseanlæg, ikke indeholder andet end C, H og O i betydende mængde, så vil forbrændingen af pyrolysegassen heller ikke indeholde nogen væsentlig koncentration af andre stoffer, end forbrændingsprodukterne af C, H og O, som er CO₂ og vanddamp. Der vil dog også være noget CO, herunder noget af pyrolysegassens indhold af CO, som ikke når at blive brændt til CO₂ i gasflammen. Afhængigt af forbrændingseffektiviteten og dråbeudskillereffektiviteten, kan der også være små mængder af uforbrændte organiske stoffer (TVOC) og partikler i røggassen. Det anses dog for meget usandsynligt, at der kan forekomme nogen betydelig emission af TVOC, medmindre gasbrænderen er af meget ringe kvalitet.

De mest relevante emissionsparametre at regulere er derfor CO, NO_x, partikler og evt. TVOC, samt at stille krav til brænderens egnethed til at brænde den pågældende pyrolysegas effektivt.

6.3 Gummigranulat fra brugte dæk

Gummi fra brugte dæk, som kan anvendes i pyrolyseanlæg, er generelt en meget homogen affaldsfraktion, som i en pyrolyseproces forventes at kunne give en ensartet kvalitet synolie.

Dæk indeholder ca. 1% S, ca. 0,5% N, ca. 0,1% halogener (primært Cl) og små mængde metaller. Ved pyrolyseprocessen ender hovedparten i den faste carbon black og resten fordeler sig i pyrolyseolien og pyrolysegassen. Syngassen vil derfor indeholde forbindelser af S (H₂S), N (NH₃ og HCN) og Cl (HCl), som ved forbrænding vil give emissioner af SO₂, HCl og NO_x. Indholdet af Cl kan også medvirke til dannelse af dioxiner og furaner, men sandsynligvis i meget lavere koncentration end emissionsgrænseværdien på 0,1 ng I-TEQ/normal-m³, da forbrændingsforholdene ikke betinger en væsentlig dannelse.

De mest relevante emissionsparametre at regulere er derfor CO, SO₂, NO_x, partikler og evt. TVOC, samt at stille krav til brænderens egnethed til at brænde den pågældende pyrolysegas effektivt.

Emissionen af relevante tungmetaller samt dioxiner og furaner reguleres også, medmindre der er dokumentation for, at det ikke er relevant.

Pyrolysegassen kan renses yderligere ud over den rensning der sker ved kondensering af pyrolyseolien, men det vil umiddelbar nok være mest optimalt et rense på røggassen, frem for at skulle rense flere forskellige forbindelse i gassen. Ved forbrænding af stofferne, H₂S, NH₃, HCN udnytter brændværdien, og hovedparten af N-forbindelserne brænder til N₂, så mængden af NO_x der eventuelt skal renses fra røggassen, er meget mindre end mængden af N-forbindelser der skal renses fra gassen.

En yderligere rensning af pyrolysegassen forudsætter viden om de konkrete stoffer der skal renses for, og hvilke koncentrationer de forekommer i. Da der skal renses for flere forskellige stoffer, som ikke kan fjernes med den samme renseteknologi, så skal der være flere renses trin. Analysen af pyrolysegas fra dækgummi i

Rapport nr.: 96 september 2024**Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald**

Bilag A viser en koncentrationen af H₂S på 1,66%, og hvis det hele ender i pyrolysegassen, vil det ved forbrændingen give en SO₂ koncentration i røggassen i området 10.000 mg/normal-m³ ved 3% O₂, som svarer til ca. 5.600 mg/normal-m³ ved 11 %O₂. Hvis denne SO₂ emissionen skal reduceres til under 100 mg/normal-m³ ved 3% O₂ eller under 56 mg/normal-m³ ved 11 % O₂, så skal H₂S fjernelsen fra pyrolysegassen være mere end 99% effektiv. Det vil forudsætte en meget effektiv rensning og ikke mindst en intensiv overvågning af rens effektiviteten, for at sikre at den altid fungerer. Her vil det være meget nemmere, sikrere og formentlig også noget billigere at rense SO₂ fra røggassen.

Bilag A Analyse af sammensætningen af gas fra pyrolyse af dækgummi



ANALYSIS REPORT

No. 116 - 58155/ 20, sample ref: 10279772

Sample submitted as: Pyrolysis Gas/Synthetic Gas
 Received from: Cassandra Oil on 2020-08-03
 Marked: Mohsen Servati
 Location: -
 Date of sampling: -
 Sealed: No
 Analysis performed: 2020-08-17

Analysis	Method	Unit	Result	Unit	Result
Molecular Weight *	SS-ISO 6976	g/mol	26,16		
Density at 0°C (gasphase)	SS-ISO 6976	kg/Nm ³	1,1673		
Lower Calorific Value at 15°C	SS-EN 15984	MJ/kg	27,4613		
Hydrogen (H2) %(m/m)	SS-EN 15984			%(m/m)	1,73
Hydrogen (H2)	SS-EN 15984	%(mol/mol)	22,41		
Carbonmonoxide *	SS-EN 15984	%(mol/mol)	7,53	%(m/m)	8,06
Carbondioxide *	SS-EN 15984	%(mol/mol)	12,76	%(m/m)	21,47
Oxygen	SS-EN 15984	%(mol/mol)	0,47	%(m/m)	0,58
Nitrogen	SS-EN 15984	%(mol/mol)	12,70	%(m/m)	13,60
Hydrogensulfide *	SS-EN 15984	%(mol/mol)	1,66	%(m/m)	2,17
Methane	SS-EN 15984	%(mol/mol)	17,64	%(m/m)	10,82
Ethane	SS-EN 15984	%(mol/mol)	4,44	%(m/m)	5,11
Ethene	SS-EN 15984	%(mol/mol)	5,33	%(m/m)	5,71
Acetylene *	SS-EN 15984	%(mol/mol)	<0,10	%(m/m)	<0,10
Propane	SS-EN 15984	%(mol/mol)	2,12	%(m/m)	3,58
Propene	SS-EN 15984	%(mol/mol)	2,44	%(m/m)	3,93
Propadiene (Allene) *	SS-EN 15984	%(mol/mol)	<0,10	%(m/m)	<0,10
n-Butane	SS-EN 15984	%(mol/mol)	1,18	%(m/m)	0,39
t-2-Butene *	SS-EN 15984	%(mol/mol)	0,24	%(m/m)	0,52
c-2-Butene *	SS-EN 15984	%(mol/mol)	0,15	%(m/m)	0,31
i-Butane	SS-EN 15984	%(mol/mol)	0,57	%(m/m)	1,27
1-Butene *	SS-EN 15984	%(mol/mol)	0,28	%(m/m)	0,59
i-Butene *	SS-EN 15984	%(mol/mol)	7,33	%(m/m)	15,73
1,3-Butadiene *	SS-EN 15984	%(mol/mol)	0,46	%(m/m)	0,46
n-Pentane *	SS-EN 15984	%(mol/mol)	<0,10	%(m/m)	0,11
i-Pentane	SS-EN 15984	%(mol/mol)	<0,10	%(m/m)	0,14
1-Pentene *	SS-EN 15984	%(mol/mol)	<0,10	%(m/m)	<0,10
trans-2-Pentene *	SS-EN 15984	%(mol/mol)	<0,10	%(m/m)	<0,10
cis-2-Pentene *	SS-EN 15984	%(mol/mol)	0,27	%(m/m)	0,71
2-methyl-2-Butene *	SS-EN 15984	%(mol/mol)	0,79	%(m/m)	2,13
C6+ *	SS-EN 15984	%(mol/mol)	0,08	%(m/m)	0,27

Analysis results of this gas sample are submitted by a third party laboratory. Saybolt was not present whilst the analysis was carried out, and has signed for receipt only with no liability accepted.

Saybolt Sweden AB

Stefan Andersson
 Laboratory Coordinator

Print date 2020-08-17

nt. Time is money.

Bilag B Analyse af sammensætningen af olie fra pyrolyse af dæk gummi



Intertek Nederland B.V

LABORATORY REPORT	
Sample ID	001-00
Description	- 3-OCT-2016
Product	
Seals	None
Packing	Coloured Glass (> 250 ml)

Test	Method	Unit	Result
Density at 15 oC	ASTM D4052	g/ml	0.9077
API gravity at 15/4	Calculated		24.3
Bromine Number	ASTM D1159	g Br/100g	90.0
Ash	ASTM D 482	% m	0.038
Heptane Insoluble Asphaltenes	IP 143	% m	3.10
Aromatics	IP 391		
Total Aromatics		% v	45.8
Monocyclic Aromatics		% v	35.4
Bicyclic Aromatics		% v	6.3
Polycyclic Aromatics		% v	10.4
Heat of Combustion (Gross)	ASTM D4868	MJ/kg	43.91
Heat of Combustion (Net)	ASTM D 240	MJ/kg	40.685
Micro Conradson Carbon Residue on 10%v	ASTM D4530	% m	1.35
Copper Corrosion 3 hrs. @ 40°C	ASTM D 130		1A
Carbon, Hydrogen and Nitrogen	ASTM D5291		
Carbon content		% m	84.3
Hydrogen content		% m	10.0
Nitrogen content		% m	<0.75
Flashpoint P.M.	ASTM D 93A	oC	<40.0
Flashpoint Abel	IP 170	oC	<-30.0
Hydrogen Sulphide	U.O.P.163	mg/kg	<1
Viscosity at 50 oC	ASTM D 445	mm ² /s	1.919
Mercaptan Sulphur	ASTM D3227	mg/kg	18
Nitrogen	ASTM D5762	mg/kg	6400
Pour point	ASTM D5950	oC	<-57
Testing Interval			3 Degrees oC
Sediment	ASTM D4807	% m	0.150
Total Acid Number	ASTM D 664	mgKOH/g	2.23
Water	ASTM D4928	% v	1.10
Water and sediment	ASTM D4007	% v	2.50
Sulphated Ash	ASTM D 874	% m	0.041



Intertek Nederland B.V

Test	Method	Unit	Result
Simulated distillation	ASTM D7169		
IBP		deg_C	30.0
2 % m.rec at		deg_C	95.0
5 % m.rec at		deg_C	115.4
10 % m.rec at		deg_C	136.8
20 % m.rec at		deg_C	168.4
30 % m.rec at		deg_C	190.0
40 % m.rec at		deg_C	233.2
50 % m.rec at		deg_C	268.6
60 % m.rec at		deg_C	309.8
70 % m.rec at		deg_C	351.0
80 % m.rec at		deg_C	398.4
90 % m.rec at		deg_C	455.8
92 % m.rec at		deg_C	470.4
95 % m.rec at		deg_C	497.0
97 % m.rec at		deg_C	522.6
99 % m.rec at		deg_C	576.4
FBP		deg_C	609.4
Recovery at 500 degree oC		%m	95.3
VPCR4(100oF)	ASTM D6377	kPa	19.3
Sulphur	ASTM D2622	% m	0.710
Chlorine (Total)	X-RAY	mg/kg	426
Aniline point (mixed)	ASTM D 611	oC	36.5
Micro Carbon Residue	ASTM D4530	% m	1.35
Saponification number	ISO 6293	mgKOH/g	<2.0
Odour	--		Positive
Chlorides	UOP779	mg/kg	54

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald



Bilag C Analyse af metaller i Carbon Black fra pyrolyse af dækgummi

Rapport

L1730167

Sida 1 (2)

AOJ5N1M0G5



Ankomstdatum 2017-11-09
Utfärdad 2017-11-16

721 32 Västerås
Sweden

Projekt

Analys: MG4

Er beteckning	CASO SCO, sample_001				
Labnummer	U11390681				
Parameter	Resultat	Enhet	Metod	Utf	Sign
TS*	98.9	%	1	W	JOGR
Aska 1000°C*	31.1	% TS	2	W	KAOS
Summa*	21.0	% TS	2	I	NATO
SiO ₂ *	14.5	% TS	2	S	NATO
Al ₂ O ₃ *	1.02	% TS	2	S	NATO
CaO*	1.66	% TS	2	S	NATO
Fe ₂ O ₃ *	2.75	% TS	2	S	NATO
K ₂ O*	0.341	% TS	2	S	NATO
MgO*	0.248	% TS	2	S	NATO
MnO*	0.0280	% TS	2	S	NATO
Na ₂ O*	0.296	% TS	2	S	NATO
P ₂ O ₅ *	0.130	% TS	2	S	NATO
TiO ₂ *	0.0769	% TS	2	S	NATO
As*	1.27	mg/kg TS	2	S	ENMU
Ba*	68.5	mg/kg TS	2	S	NATO
Be*	0.221	mg/kg TS	2	S	NATO
Cd*	3.09	mg/kg TS	2	S	ENMU
Co*	216	mg/kg TS	2	S	ENMU
Cr*	225	mg/kg TS	2	S	NATO
Cu*	362	mg/kg TS	2	S	ENMU
Hg*	<0.05	mg/kg TS	2	S	ENMU
Mo*	6.28	mg/kg TS	2	S	ENMU
Nb*	1.51	mg/kg TS	2	S	NATO
Ni*	107	mg/kg TS	2	S	ENMU
Pb*	69.3	mg/kg TS	2	S	ENMU
S*	27100	mg/kg TS	2	S	ENMU
Sc*	0.537	mg/kg TS	2	S	NATO
Sn*	5.54	mg/kg TS	2	S	ENMU
Sr*	27.9	mg/kg TS	2	S	NATO
V*	10.8	mg/kg TS	2	S	NATO
W*	2.00	mg/kg TS	2	S	NATO
Y*	2.29	mg/kg TS	2	S	NATO
Zn*	38000	mg/kg TS	2	S	ENMU
Zr*	12.1	mg/kg TS	2	S	NATO

ALS Scandinavia AB
Aurorum 10
977 75 Luleå
Sweden

Webb: www.alsglobal.se
E-post: info.lu@alsglobal.com
Tel: + 46 920 28 9900
Fax: + 46 920 28 9940

Dokumentet är godkänt och digitalt
signerat av

Huimin Chen

ALS Scandinavia AB
Client Service
huimin.chen@alsglobal.com

2017.11.16 17:09:15

Rapport nr.: 96 september 2024

Kortlægning af emissioner fra forbrænding af pyrolyse- og forgasningsgas fra visse anlæg til pyrolyse- og forgasning af affald



Bilag D Analyse af sammensætningen af olie fra pyrolyse af plastaffald



SE-72132 Vasteras
Sweden

Our Reference	NE700-31911
Job Reference	18-008196-0-RDAM
Job Description	
Report issued	23-Jul-2018 11:58
Authorised by	Rob Hazeleger
Authorised on	11-Jul-2018 15:21:56

18-008196-0-RDAM-001-00		Cassandra oil		
- Sampled on: 24-May-2018				
Method	Property	Specification	Result	Unit
ASTM D1160	IBP-200		44.2	%m
	200-350		54.5	%m
	>350		0.6	%m
ASTM D4052	Density at 15°C		0.8066	g/ml
ASTM D5950	Pour Point		-27	°C
ASTM D5191	Vapor Pressure (DVPE) at 100°F		16.0	kPa
ASTM D93	Flash Point		<40.0	°C
ASTM D445	Kinematic Viscosity at 40°C		1.134	mm ² /s
UOP 779	Total chlorine		360	mg/kg
ASTM D664	Acid Number		<0.05	mg KOH/g
ASTM D2622	Sulfur		0.00976	% m/m
UOP 163	H2S		<1	mg/kg
ASTM D1159	Bromine Number		44.5	g Br/100g

18-008196-0-RDAM-002-00		Cassandra oil		
Fraction IBP-200 Sampled on: 24-May-2018				
Method	Property	Specification	Result	Unit
G.C.M.S.	N-Paraffins		11.5	% v
G.C.M.S.	Iso-Paraffins		3.7	% v
G.C.M.S.	Olefins		50.0	% v
G.C.M.S.	Naphthenes		4.0	% v
G.C.M.S.	Aromatics		28.6	% v
G.C.M.S.	N-Paraffins		10.4	% m
G.C.M.S.	Iso-Paraffins		3.5	% m
G.C.M.S.	Olefins		46.7	% m
G.C.M.S.	Naphthenes		4.2	% m
G.C.M.S.	Aromatics		32.7	% m

18-008196-0-RDAM-003-00		Cassandra oil		
Fraction 200-350 Sampled on: 24-May-2018				
Method	Property	Specification	Result	Unit
UOP 990 *				

* Analyses performed by Intertek Farnborough

18-008196-0-RDAM-004-00		Cassandra oil		
Fraction >350 Sampled on: 24-May-2018				
Method	Property	Specification	Result	Unit
IP 469	Saturates		50.0	% m/m
IP 469	Aromatics		20.4	% m/m
IP 469	Resins (Polars I)		22.8	% m/m
IP 469	Asphaltenes (Polars II)		6.8	% m/m

Precision complies with the reference method. The analytical report is issued in the name and for account of the principal who recognizes that this report purely represents the situation at a given moment. The principal commits himself to disclose each time the complete report and not parts of the report. Fax and E-mail copies have no legal force. The report can only be used within the specific context of the order and is only valid for the samples and for the company that gave the order. All relations between Intertek Nederland B.V. and its Principals will be governed by the latest version of the General Conditions of Intertek Nederland B.V., filed of record with the Registry of the District Court at Rotterdam, which will be forwarded free of charge upon first request. Intertek Nederland B.V. explicitly rejects applicability of any general conditions applied by its Principals.

Intertek Nederland B.V. • Leerlooierstraat 135, 3194 AB Hoogvliet Rotterdam, Nederland
Tel: +31 10 490 27 02 • Fax: +31 10 472 32 25 • Email: lab.netherlands@intertek.com

Bilag E Teknisk datablad for grov gummigranulat fra Genan

TEKNISK DATABLAD

Produktnavn	Revideret
GENAN MEGA COARSE	01.05.2022

Produktbeskrivelse
Løst, homogent og ensartet sort gummigranulat, udvundet fra udtjente dæk ved granulering og rensning.

Producentoplysninger						
Fabrik:	Genan A/S Jegindøvej 16 DK-8800 Viborg Danmark	Genan GmbH Gottlieb-Daimler Straße 34 D-46282 Dorsten Tyskland	Betriebsstätte Oranienburg: Birkenallee 80 D-16515 Oranienburg Tyskland	Betriebsstätte Kammlach: Im Gewerbepark Unterallgäu 1 D-87754 Kammlach Tyskland	Genan, S.A. Lugar da Pardala Estrada Nacional 109, Km 31 PT-3880-728 São João de Ovar Portugal	Genan Inc. 18038 Beaumont Hwy. Houston TX77049 USA
Telefon:	+45 8728 3000	+49 2362 9527 0	+49 3301 578 0	+49 8261 7369 0	+351 256 580 600	+1 713 6748500
Fax:		+49 2362 9257 150	+49 3301 578 150	+49 8261 7369 150		+1 713 6748501
E-mail:	info-dk@genan.com	info-de@genan.com			info-pt@genan.com	info-us@genan.com

Typiske egenskaber				
Egenskaber	Testmetoder	Enhed	Specifikation	Typiske værdier
Specifik densitet	ASTM D1817-05(2016)	kg/m ³	1.100-1.200	1.160
Bulk-densitet	EN 1097-3:1998	kg/m ³	520 ±8%	520
Kornstørrelsesinterval	ISO 13322-2:2006	mm	3,0-7,0	3,0-7,0
Samlet polymerindhold (RCH)	ISO 9924-3:2009	%	> 40	45
Askeindhold	ISO 9924-3:2009	%	< 15	8
Fugtindhold (tørringstab: 2 timer ved 105°C)	ASTM D1509 - 15	%	< 1	< 1
Indhold af frie metaller	OA-698: (Note 1)	%	< 0,004	< 0,002
Indhold af frie fibre	OA-698: (Note 1)	%	< 0,002	< 0,001
Indhold af farvede gummipartikler (Note 2)	OA-698: (Note 1)	%	< 0,1	< 0,04
Anden kontaminering	OA-698: (Note 1)	%	< 0,004	< 0,002
Klassificering ift. inhalerbart støv	EN 15051-2:2013+A1:2016		Very low to low	Very low
PAH 8 REACH	AFPS GS 2019:01 PAK	mg/kg	< 20	< 15
<i>Note 1: Ikke-standardiseret testmetode til bestemmelse af vægtfylde og påvisning af frie urenheder i gummipulver og -granulat. Kan rekvireres hos en repræsentant fra Genans salgsafdeling. Testmetoden anvendes, idet de værdier, der opnås ved anvendelse af ASTM D5603, ligger under påvisningsgrænserne.</i>				
<i>Note 2: Værdierne for materiale produceret på fabrikken i Houston kan overstige de nævnte værdier.</i>				

Bemærkninger	
DIN 18035-7:2019	GENAN MEGA COARSE overholder samtlige krav til migration iht. DIN 18035-7:2019.
EN 71-3:2019	GENAN MEGA COARSE overholder samtlige krav iht. EN 71-3:2019_Legetøj - Sikkerhedskrav - Del 3: Migration af særlige stoffer.
ASTM F3188-16	GENAN MEGA COARSE overholder samtlige krav iht. ASTM F3188-16_Standard Specification for Extractable Hazardous Metals in Synthetic Turf Infill Materials.
PAH 8 REACH	Materialeprøve er udtaget iht. EN 17409:2019, og resultatet er præsenteret som et glidende gennemsnit af de seneste 4 analyser.
Kornfordeling	Information om den faktiske kornfordeling fremgår af de relevante sigtekurver, som til enhver tid kan downloades fra Genans hjemmeside.
Sundhed og sikkerhed	Retningslinjer for sundhed og sikkerhed findes i det relevante sikkerhedsdatablad, som til enhver tid kan downloades fra Genans hjemmeside.

De ovenfor anførte egenskaber og værdier er angivet ud fra vores bedste overbevisning. Da materialet udvindes fra et stort antal forskellige dæktyper, kan Genan ikke oplyse eksakte værdier for materialets kemiske sammensætning, og skal følgelig ikke kunne holdes ansvarlig for eventuelle mangler eller unøjagtigheder i disse.

CERTIFICERINGER	Genan A/S	Genan GmbH	Genan Inc.	Genan, S.A.
	ISO 9001:2015	ISO 9001:2015	ISO 9001:2015	ISO 9001:2015
	ISO 14001:2015	ISO 14001:2015	ISO 14001:2015	ISO 14001:2015
	ISO 45001:2018	ISO 45001:2018	ISO 45001:2018	ISO 45001:2018
	ISO 50001:2018	ISO 50001:2018	ISO 50001:2018	ISO 50001:2018