

Karaktärisering av självuppvärmning i löslagrat avfall

Per Blomqvist, Ida Larsson, Anders Lönnermark, Henry Persson, Johan Sjöström (SP)

Hitomi Lorentsson (Stena Recycling International AB)



Karaktärisering av självuppvärmning i löslagrat avfall

Characterization of self-heating in stored waste

Per Blomqvist, Ida Larsson, Anders Lönnermark, Henry Persson, Johan Sjöström (SP)

Hitomi Lorentsson (Stena Recycling International AB)

Projektnummer WR-60 År: 2013

WASTE REFINERY SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut Box 857, 501 15 Borås www.wasterefinery.se wasterefinery@sp.se ISSN 1654-4706

Sammanfattning

En vanlig brandorsak i stora bulklager är självantändning. För avfall saknas i många fall verifierade riktlinjer för säker lagring. En av de stora utmaningarna är att avfall i många fall kan vara mycket heterogent vad gäller sammansättning och storleksfördelning av ingående material.

Projektet syftade till att skapa ett generellt provningsförfarande och en utvärderingsmetodik för att ta fram relevanta riskparametrar för olika typer av avfall med avseende på självuppvärmningsegenskaper och därmed risken för självantändning.

I projektet har SLF (Shredder Light Fraction) från fragmentering av bl.a. bilar använts som ett pilotavfall då det har just dessa heterogena egenskaper. Metodiken skall kunna användas av bl.a. avfallsbranschen för att kunna undersöka benägenheten till självuppvärmning för specifika avfallsfraktioner. Med ledning av en sådan karaktärisering kan man bättre planera sin lagring för att undvika brand.

Karaktäriseringen av självuppvärmningen utfördes med småskaliga laboratoriemetoder samt genom en relativt storskalig metod (1 m³) som utvecklades för projektet. De småskaliga metoderna för att bestämma värmeproduktion var en ugnsmetod (1 liter storlek) samt isoterm kalorimetri (provmängd på några gram). Värmeledningsegenskaperna för bulkmaterialet karaktäriserades genom en kombination av mätningar och beräkningar.

Arbetet i projektet visade att man med en kombination av 1 m³-metoden och den kalorimetriska metoden kan studera hur ett material beter sig m.a.p. självuppvärmning i bulkform och har förutsättning att studera hur olika ingående komponenter påverkar självuppvärmningen. Det innebär att man med dessa metoder skulle kunna utreda orsaken till en specifik brand, utreda vilka komponenter av ett visst avfall som främst bidrar till självuppvärmningen, utreda hur en viss blandning beter sig i förhållanden till en annan, etc. Den utvärderade ugnsmetoden visade sig fungera mindre bra för ett inhomogent avfall.

Bulkmaterialets värmeledningsförmåga kunde bestämmas genom en kombination av mätningar på ett representativt nermalt prov och beräkningar av den effektiva värmeledningen i ett storskaligt försök. Information om värmeproduktion från självuppvärmningen samt bulkens värmeledningsförmåga är nyckelparametrar för en beräkning av kritiska lagringsstorlekar. Man kunde dock inte dra slutsatser från arbetet i projektet att sådana beräkningar skulle vara möjligt för ett kraftigt inhomogent material som SLF.

Projektets ambition att ta fram en generell metodik för att karaktärisera självuppvärmning i ett heterogent avfall bedöms ha uppfyllts. Ambitionen att ta fram detaljerade lagringsrekommendationer för pilotavfallet SLF uppfylldes inte, men kompletterande arbete för att nå fram till det målet föreslås i rapporten.

Nyckelord: självuppvärmning, heterogent avfall, lagring, karaktäriseringsmetodik.

Summary

A common cause of fire in large bulk storages is spontaneous combustion. Verified guidelines for storage of waste materials are lacking in many cases. One of the major challenges is that waste materials are often heterogeneous.

The project aimed at creating a general test procedure and an evaluation methodology to obtain relevant risk parameters for different types of waste with respect to self-heating characteristics and the risk of spontaneous combustion.

SLF (Shredder Light Fraction) from shredding of automobiles and other metal containing waste materials has been used as a pilot waste in the project because of its heterogeneous characteristics. The methodology is aiming at being used by e.g. the waste management sector in order to examine the propensity to self-heating of a specific waste fraction. Based on such characterization, storage could be better planned to avoid fires.

The characterization of the self-heating was performed using small-scale laboratory methods, and using a relatively large-scale method (1 m^3) that was developed for the project. The small-scale methods used for determining heat production was an Oven method (1 liter size), and isotherm calorimetry (sample size of a few grams). Heat conduction properties of the bulk material were characterized by a combination of measurements and calculations.

The work of the project showed that with a combination of the 1 m³ method and microcalorimetry one can study both how a material behaves regarding self-heating in bulk form and have the possibility to study how the various constituent components affect selfheating. This means that these methods can give an indication on the cause of a specific fire, on which components of a given waste contribute to the self-heating, on how a particular mixture behaves in relationships to another, etc. The evaluated Oven method proved to work poorly for a heterogeneous waste.

Bulk thermal conductivity could be determined by a combination of measurements on a representative grinded sample and calculations of the effective thermal conductivity in a large-scale test. Information about the heat from the self-heating of bulk and the thermal conductivity are key parameters for the calculation of critical storage sizes. It was, however, not possible to conclude from this project that such calculations would be possible for an inhomogeneous waste material such as SLF.

The project aim to develop a general method for characterization of self-heating in a heterogeneous waste is deemed to have been met. The ambition to produce detailed storage recommendations for the pilot waste SLF was not met, but the report suggests additional work to reach that goal.

Keywords: self-heating, heterogeneous waste, storage, characterization methodology.

Innehållsförteckning

1	I	NLEDNING	1
	1.1	PROBLEMBESKRIVNING	1
	1.2	Syfte och mål	2
	1.3	Avgränsningar	3
2	В	BAKGRUND	4
3	N	MATERIAL OCH METODER	5
	3.1	METODIK FÖR KARAKTÄRISERING AV SJÄLVUPPVÄRMNING	5
	3.2	HANTERING OCH ANALYS AV AVFALLSMATERIALET	6
	3.3	ANALYS AV SJÄLVUPPVÄRMNING	10
	3.4	STORSKALIGA SJÄLVUPPVÄRMNINGSFÖRSÖK	13
	3.5	BESTÄMNING AV VÄRMELEDNINGSEGENSKAPER	19
4	R	RESULTAT OCH DISKUSSION	21
	4.1	AVFALLSMATERIALET	21
	4.2	ANALYS AV SJÄLVUPPVÄRMNING	23
	4.3	STORSKALIGA SJÄLVUPPVÄRMNINGSFÖRSÖK	27
	4.4	Värmeledningsegenskaper	36
5	U	JTVÄRDERING AV METODIK OCH SLUTSATSER	40
6	R	REKOMMENDATIONER OCH ANVÄNDNING	42
7	L	ITTERATURREFERENSER	44

Bilagor

- A Ritningar storskalig provningsbehållare
- **B** Information från materialanalys
- C Detaljerad data ugnsförsök
- D Detaljerad data isoterm kalorimetri
- E Detaljerad data storskaliga självuppvärmningsförsök
- F Foton på material tagna från pyrolyskärnan i Test 2

1 Inledning

1.1 Problembeskrivning

Den nationella målsättningen att producera alltmer energi från klimatneutrala bränslen medför en fortsatt övergång från fossila bränslen till olika typer av bio- och avfallsbränslen. På energisidan innebär det en övergång från fossila bränslen till förnyelsebara energikällor och användningen av olika former av bioenergi ökar kraftigt. För att optimera resursanvändningen i samhället ställs också stora krav på återvinning. Genom Deponeringsdirektivet (1999/31/EC) och förordning (2001:512) om deponering av avfall har det kommit större krav på sortering av avfallet eftersom hushållsavfall och annat organiskt avfall inte längre får deponeras.

Som en följd av detta ställs bl.a. krav på att förbättra resurshantering, energianvändning och energiåtervinning av avfallsströmmar med avseende på både ekonomiska och miljömässiga effekter för samhället. Detta har lett till en mycket omfattande verksamhet med sortering, insamling och upparbetning av avfall i olika specialbyggda anläggningar för senare användning som ny råvara, eller i vissa fall bränsle, vilket också har resulterat i stora mängder lagrat avfall. Avfall som skall energiåtervinnas produceras normalt sett relativt jämnt under året medan behovet av värme och energi är störst under vinterhalvåret, vilket skapar behov av mycket stora lager. Lagringen sker ofta i stora stackar, antingen löst (kompakterat eller icke kompakterat) eller i form av staplade balar. Om brand uppstår erhålls, förutom direkta skadekostnader och att stora energivärden förstörs, också ofta stora problem med emissioner (rök, lukt, giftiga gaser, släckvatten) som påverkar omgivande verksamheter, t.ex. bostäder, skolor, industrier vilket kan leda till avsevärda "stilleståndskostnader". Ur ett större perspektiv (regionalt/nationellt) kan dessutom en enskild brand ge upphov till mångfalt större emissioner av skalliga ämnen, som t.ex. dioxiner, än vad en enskild förbränningsanläggning ger på årsbasis [1].

Denna utveckling innebär också att det är viktigt att följa trenderna och att genomföra relevanta riskvärderingar och väl avvägda riskreducerande åtgärder så att inte utvecklingen leder till stora kostnader i form av direkta och indirekta skador från brand, explosioner, etc. Av denna anledning tog BRANDFORSK ett initiativ under 2008 och gav SP Brandteknik i uppdrag att genomföra en förstudie med syfte att värdera trenderna ur ett brandsäkerhetsperspektiv, sammanställa befintliga kunskaper och som slutresultat föreslå ett forskningsprogram med syfte att täcka identifierade kunskapsluckor. Studien och ett förslag till forskningsprogram presenteras i SP-Rapport 2008:51 [2]. Baserat på studien har därefter både Brandforsk och Värmeforsk ställt sig bakom intentionerna i det föreslagna forskningsprogrammet vilket innebär att det finns en bred förankring av föreslagna insatser både inom industrin, myndigheter, försäkringsbolag, räddningstjänst, m.m.

Förstudien pekade på många områden där det saknas relevanta kunskaper för att kunna genomföra tillförlitliga riskbedömningar och baserat på dessa kunna säkerställa att de riskreducerande åtgärder som genomförs verkligen ger avsedd effekt. Ett sådant område är risken för självantändning i stora lager av fasta bränslen eller avfall, som troligen är den vanligaste orsaken till att brand uppstår. Självuppvärmning av organiska material erhålls bl.a. genom mikrobiell aktivitet och kemisk oxidation samt fysikaliska processer och kan leda till självantändning inom loppet av några få dagar upp till några månader eller längre, beroende på omständigheterna. För avfall saknas verifierade riktlinjer för lagring i princip helt. Forskningen som föreslogs i förstudien har dock inte initierats på avfallssidan ännu och därmed är detta WR-projekt ett första fristående projekt inom området.

En av de stora utmaningarna är att avfall i många fall kan vara mycket heterogent vad gäller sammansättning och storleksfördelning av ingående komponenter. Detta innebär att det är svårt att göra en generell kategorisering utan här krävs möjlighet att kunna göra en "riskklassificering" m.a.p. bidrag till självuppvärmning för olika förekommande avfalls-fraktioner.

Genom att förstå och kunna kontrollera risken för bränder vid lagringen av materialet ökar möjligheterna att använda avfallet på ett resursoptimalt och miljövänligt sätt. Detta leder då till ett bättre utnyttjande av olika avfallsströmmar. Detta är speciellt viktigt då avfallsmängderna förväntas öka. Bra metoder med tillhörande rutiner för att undvika självuppvärmning och bränder kan minska oplanerade driftstopp då bränder alltid innebär oplanerade störningar och i vissa fall kan få mycket stora konsekvenser.

1.2 Syfte och mål

Det övergripande syftet med projektet var att ta fram en generell metodik för självuppvärmningskaraktärisering som medger en säker hantering av specifika avfall så att de kan användas som ett högvärdigt bränsle alternativt som råvara för återvinning. Karaktäriseringen ämnar ge förutsättningar för att designa en lagring med begränsad självuppvärmning och därmed reducerade energiförluster, och som ett resultat, en lägre frekvens av bränder.

Projektets mål sammanfattade i punktform:

- Ta fram en generell metodik för att karaktärisera avfall m.a.p. självuppvärmningsegenskaper
- Karaktäriseringen skall ge förutsättningar för att designa en lagring med lägre risk för brand p.g.a. självantändning.

Målsättningen är att anpassa metodiken till löslagrade fasta material med stor heterogenitet för att ge ett brett generellt tillämpningsområde inom industrin. I projektet har SLF (Shredder Light Fraction) från bilfragmentering använts som ett pilot-avfall då det har just dessa heterogena egenskaper. Vidare är det en brännbar fraktion med högt värmevärde som är av intresse för energiåtervinning, och som visat på problem med självuppvärmning och brand. Stora lager kan också förväntas både vid fragmenteringsanläggningar och ute på enskilda kraftvärmeverk.

Metodiken skall kunna användas av bl.a. avfallsbranschen för att kunna undersöka benägenheten till självuppvärmning för specifika avfallsfraktioner. Med ledning av en sådan karaktärisering kan man bättre planera sin lagring för att undvika brand.

Målgruppen för projektet är bred och utgörs bl.a. av avfalls- och återvinningsindustri, biobränsleindustri, kraft- och värmeverksindustri, olika branschorganisationer (t.ex. ÅI, Avfall Sverige, Värme o Kraftföreningen, SVEBIO), myndigheter (miljömyndigheter,

lokala räddningstjänster, etc.), konsulter, försäkringsbolag. Till projektet knöts en aktiv referensgrupp med representanter från målgruppen.

1.3 Avgränsningar

Projektet är fokuserat på självuppvärmning och materialkaraktärisering/lagringsdesign för att undvika självantändning och brand i lagrat avfall. Projektet har inte behandlat frågor såsom extern antändning, detektion, brandspridning, emission till luft och vatten och släckning. Metodiken som tas fram i projektet är generell för självuppvärmning i löslagrat avfall men har applicerats enbart på pilot-avfallet SLF i projektet.

2 Bakgrund

Självuppvärmning av organiska material som t ex träbränslen erhålls bl.a. genom mikrobiell aktivitet, kemisk oxidation samt vissa fysikaliska processer och kan leda till självantändning redan efter några få dagar, men mer vanligt efter några månader eller längre, beroende på omständigheterna.

Till skillnad från traditionella vätskeformiga bränslen (eldningsolja, gasol, biogas) saknas tydliga "riskparametrar" för de olika nya fasta biobränslena och avfall. En brandfarlig vätska kan t.ex. karaktäriseras genom flampunkt, termisk tändpunkt, ångtryck, m.m. och baserat på detta finns etablerade regelverk att följa. När det gäller fasta bränslen saknas detta. För vissa produkter, t.ex. träflis, finns empiriskt framtagna riktlinjer kring maximal lagringshöjd [2], men när det gäller t.ex. avfall så saknas verifierade riktlinjer i princip helt.

Arbete inom fasta biobränslen/träpellets pågår och där finns det en hel del gjort. Man har t.ex. inom det Danska projektet LUBA visat att man med isoterm kalorimetri kan ranka olika typer av träpellets efter självuppvärmningsbenägenhet [3] och kunnat validera detta genom storskaliga självuppvärmningsförsök [4]. Detta projekt är inriktat mot avfall, som i de allra flesta fall är mer inhomogent, både vad gäller sammansättning och storleksfördelning av ingående material, vilket bjuder på en större utmaning.

När det gäller självuppvärmning i avfall så finns det ett arbete gjort i Japan med automobile shredder residue (ASR) [5]. Detta avfall påminner om det SLF-avfall som undersökts i WR-projektet. Skillnaden är att ASR enbart härrör från fragmentering av bilar medan SLF härrör från fragmentering av flera olika typer av avfall. I det japanska arbetet utförde man försök i 1-m³ skala för att undersöka om man fick självantändning eller inte vid olika temperaturer på materialet. Försöken påminner om de referensförsök som utförts i detta WR-projekt, men den japanska försöksuppställningen var betydligt enklare utformad jämfört med den som tagits fram i WR-projektet.

3 Material och metoder

3.1 Metodik för karaktärisering av självuppvärmning

Arbetet med att ta fram en metodik för att karaktärisera ett avfall med avseende på självuppvärmningsegenskaper innefattade olika delar. Den första delen var att ta ut ett representativt avfallsprov. I projektet har SLF (Shredder Light Fraction) från Stenas fragmentering av bl.a. bilar använts som ett pilot-avfall. Detta är ett inhomogent avfall med relativt låg densitet. Innehållet av detta avfall bestämdes genom plockanalys och kemisk analys.

Nästa del i arbetet innefattade att undersöka applicerbarheten av olika experimentella metoder för att mäta självuppvärmning i avfallet. Två småskaliga provningsmetoder utvärderades; en ugnsmetod där ca 1 liter material provas samt isoterm kalorimetri som kräver några få gram material. En målsättning var att med kalorimetrimetoden undersöka hur olika delar i avfallet bidrar till självuppvärmning.

Den mest omfattande delen av projektet var att ta fram en storskalig provningsmetod där ett avfall kan provas i sin orginalfraktion. Här konstruerades en isolerad behållare instrumenterad för temperatur- och gasmätningar där 1 m³ avfall kunde provas. Materialet i behållaren kunde värmas för att undersöka kritiska temperaturer för självantändning. Det experimentella arbetet innefattade också att ta fram en metod för att bestämma värmeledningsegenskaper för ett inhomogent avfall. Materialets värmeledning är en avgörande faktor, tillsammans med värmeproduktionen, för om självuppvärmning i ett material skall leda till självantändning eller inte.

Resultatet från undersökningen av applicerbarheten av de olika experimentella metoderna skulle sedan om möjligt användas för att dra slutsatser om lagring av SLF för att undvika självantändning samt till att föreslå en generell karaktäriseringsmetod avsedd för löslagrade avfallsfraktioner.

Den generella metodiken för karaktärisering av ett inhomogent avfall som utvärderades i projektet var tänkt att fungera enligt följande princip:

- Provuttag av avfallet:
 - Representativt provuttag samt neddelning för analys med laboratoriemetoder.
 - Bestämning av ingående material i avfallet (plockanalys) om enskilda ingående materials bidrag till självuppvärmning skall utredas.
 - Bränsleanalys: kemisk analys, fukthalt, densitet.
- Analys av självuppvärmningsegenskaper med laboratoriemetoder:
 - Bestämning av värmeproduktionen från självuppvärming i avfallet. Information i form av reaktionsparametrar skall ges för att möjliggöra beräkningar av kritiska lagringsvolymer. Här är det också fördelaktigt om metoden kan användas för att undersöka bidraget från enskilda komponenter i avfallet.
 - Bestämning av bulkmaterialets värmeledningsegenskaper. Data på värmeledningsförmåga och värmekapacitet skall ges som underlag för att möjliggöra beräkningar av kritiska lagringsvolymer.

- Storskaliga självuppvärmningsförsök (1 m³) med avfallet i dess originalfraktion:
 - Den kritiska temperaturen för varierande lagringsförhållanden (t.ex. lufttillgång, packningsgrad, materialstorleksfraktioner) skall kunna bestämmas.
 - Försöken skall kunna fungera som en validering av resultaten från analysen av självuppvärmningsegenskaper.
 - Provningsuppställningen ska också användas för bestämning av avfallets effektiva värmeledningsförmåga.
- Utvärdering av resultaten som underlag för säker lagring:
 - Informationen om värmeproduktion och värmeledningsegenskaper ger kvalitativ information om risken för självantändning.
 - Informationen om värmeproduktion, värmeledningsegenskaper samt andra materialparametrar kan också ge underlag för beräkning av kritiska lagringsvolymer. Det finns enkla ingenjörsmodeller för beräkning av kritiska lagringsvolymer [4], man kan också tänka sig att ta fram mer avancerade modeller i t.ex. ett multifysikverktyg som COMSOL. Man måste notera att sådana beräkningsmodeller måste valideras för beräkning av självantändning i avfall.
 - De storskaliga självuppvärmningsförsöken med avfallet i orginalfraktion ger en direkt uppfattning om kritiska temperaturer för olika lagringsförhållanden och kan också användas som validering av eventuella beräkningar.

3.2 Hantering och analys av avfallsmaterialet

3.2.1 Pilot-avfallet, SLF

SLF (Shredder Light Fraction) från Stenas fragmentering av bl.a. bilar användes i projektet. SLF är allt "lättmaterial" från fragmenteringen. Det fragmenterade avfallet har en fördelning på ca 1/3 bilar, 1/3 kommunskrot (från kommunens återvinningscentraler, gräsklippare, möbler, cyklar, och annat metallskrot) och 1/3 är verksamhetsskrot som kommer till Stenas skrotfilialer (relativt rent skrot, exempelvis från rivningar eller från produktionsspill).

Skrotet matas in i en kvarn och fragmenteras till knytnävsstora bitar. En magnet separerar ut järnet och en cyklon suger upp det lätta materialet (SLF). Det icke magnetiska och tunga materialet går vidare till en flotationsanläggning för vidare upparbetning. SLF består av en mängd olika material, i huvudsak: komfortskum (PUR = polyuretan) från säten, stoldynor, tyg, trä, lättare plaster och gummi. En mindre del metaller som t.ex. kablar som har trasslat in sig i textilier m.m. Materialet innehåller också finmaterial som består av sand, sten, glas, grus och betong.

3.2.2 Provtagning och neddelning

Provtagningar från fallande ström och neddelning av prov till önskad mängd gjordes enligt Naturvårdsverkets handbok 2007:1 "Mottagningskriterier för avfall till deponi" baserat på standarden SS-EN 14899:2005 [6]. Att ta prov på en hel målpopulation är oftast av praktiska skäl inte möjligt. I dessa fall måste provtagningen begränsas till en delpopulation, vilket illustreras i Figur 1.





Figure 1. Schematic illustration of the division of a waste sample for representative sampling.

SLF provtogs vid två tillfällen vid Stenas anläggning i Halmstad. Vid det första tillfället (batch A) togs prover ut för småskalig karaktärisering på SP. Vid det andra tillfället (batch B) togs en större mängd material ut för plockanalys, storskaliga referensförsök på SP, samt kompletterande småskalig karaktärisering på SP. I det senare fallet togs delprov ut under två dagar med ett intervall på en gång/timme (totalt 16 delprov) som samlades upp i en container. SLF-material uppsamlat i en container under provuttaget visas i Figur 2. Det behövdes 4 m³ provmaterial för testerna och totalt togs det ut 40 m³ till samlingsprovet. Då det rörde sig om stora mängder blandades materialet i containern med hjälp av en grävmaskin och delprov togs ut till bigbags med skopan, vilket visas i Figur 3.

Information om provuttagen sammanfattas i Tabell 1.

Provuttag	Datum	Totalmängd samlingsprov (m ³)	Mängd provmaterial direkt till SP (m ³)	Mängd provmaterial för malning (liter)	Mängd malt provmaterial, <10 mm till SP (liter)
Batch A	2013-04-28	4	-	400	50
Batch B	2013-08-27	40	4	400	10

Tabell 1. Information om provuttag av SLF.

Table 1. Information on sampling of SLF.



Figur 2.Container med samlingsprov av SLF.Figure 2.Container with a collected sample of SLF.



(a)

(b)

- Figur 3. (a) Provuttag av SLF materialet med hjälp av en grävmaskin. (b) Tunnor med provtaget material som sändes till Malmö för nedmalning.
- Figure 3. (a) Sampling of SLF by using an excavator. (b) Barrels with sampled materials that were sent to Malmö for grinding.

Till de småskaliga laboratorietesterna behövdes materialet malas till fraktioner <10 mm. Två tunnor fylldes på samma sätt som bigbagsen och dessa transporterades till Malmö där Stena har en mindre kvarn. Detta material neddelades till en mindre volym för att få fram ett representativt prov för malningen och vidare analys. Själva neddelningen utfördes i en väderskyddad lokal på ett rengjort golv, se Figur 4.

Hela provvolymen blandades väl, högen plattades till och delades sedan i fyra högar. Två av de fyra högarna togs bort medan de kvarvarande åter blandades noga, plattades till och delades i fyra nya högar o.s.v. Denna procedur fortsatte tills man fått den mängd prov som önskades. Förfarande som beskrivs ovan användes även för batch A, där enbart prover för småskaliga laboratorietester togs ut.



(a)

(b)

- Figur 4. Manuell provtagning av SLF inför malning. (a) Det blandade provet delas i fyra lika delar. (b) Två av delarna tas bort inför blandning av resterande material.
- *Figure 4.* Manual sampling of SLF prior to grinding. (a) The mixed sample is divided in four equal parts. (b) Two of the parts are discharged before renewed mixing of the two remaining parts.

3.2.3 Bestämning av avfallets sammansättning

3.2.3.1 Siktning och plockanalys

En plockanalys utfördes på det icke neddelade materialet från batch B. Provet förbereddes först genom torkning under 24 h vid 90 °C. Därefter siktades provet på <5 mm, 5-10 mm och >10 mm. Plockanalys utfördes på materialet med fraktion >10 mm.

3.2.3.2 Bränsleanalys

Bränsleanalys utfördes både på batch A och på batch B. Analysen utfördes på malt material (<10 mm). Bränsleanalysen innefattade analysparametrar såsom fukthalt, värmevärde, huvudelement och spårelement.

3.2.3.3 Provberedning inför isoterm kalorimetri

Det malda materialet (<10 mm) från batch A siktades med avsikt att separera ut olika ingående material. Som en första alternativ metod torkades det malda materialet eftersom det bedömdes att det kunde bli svårt att sikta fuktigt material. För att undvika energi-

förluster skedde torkningen vid låg temperatur. Materialet torkades i 35 °C i 24 h innan siktning. Som ett andra alternativ siktades materialet utan föregående torkning.

3.3 Analys av självuppvärmning

3.3.1 Ugnsförsök

En vanlig metod för bestämning av kinetiska parametrar för självuppvärmning är metoden som beskrivs av Chen and Chong [7], vanligen kallad crossing-point metoden (CPM). Metoden innebär en perifer uppvärmning av ett initialt rumstempererat prov som utsätts för en varm miljö med konstant temperatur. Initialt är centrumtemperaturen lägre än den perifera temperaturen men vid en viss tidpunkt så överstiger centrumtemperaturen temperaturerna uppmätta mellan centrum och kantytan. Centrumtemperaturen i detta läge definieras som crossing point (CP)-temperaturen. Metoden har använts av SP i flera forskningsprojekt [8], främst vid provning av olika typer av träpellets.

Vid provning placeras provmaterial inuti en trådkorg med dimensionerna 100 mm \times 100 mm \times 100 mm, tillverkad av 0,6 mm tjock ståltråd. Trådkorgen placeras inuti en ugn vid en konstant förhöjd temperatur. Temperaturer mäts sedan med hjälp av sex stycken termoelement; fem som registrerar temperaturen inuti provmaterialet och ett som kontrollerar omgivningstemperaturen inuti ugnen. Första termoelementet är placerat i centrum av trådkorgen (C1), det andra termoelementet 10 mm från centrum (C2), det tredje ytterligare 10 mm ifrån centrum (C3), det fjärde ytterligare 15 mm ifrån centrum (C4) och det femte vid kanten av trådkorgen (C5), se Figur 5. Termoelementet som mäter omgivningstemperaturen (ugnstemperaturen) benämns C6 och kan ses i Figur 6.



- Figur 5. Foto av trådkorgen innehållande SLF före provning. På fotot syns även de termoelement (C1-C5) som mäter temperaturen inuti provmaterialet från centrum och ut mot kanten av trådkorgen.
- Figure 5. Photo of the basket filled with SLF prior to a test. Shown in the photo are also the thermocouples for measurement of temperature in the sample material at specific positions from the centre to one side of the basket.



- Figur 6. Foto av trådkorgen hängandes inuti ugnen. Inringat till höger syns det termoelement (C6) som mäter omgivnings/ugnstemperaturen.
- Figure 6. Photo of the basket placed in the furnace. Marked with a red circle in the picture is the thermocouple (C6) for measurement of the ambient/furnace temperature.

Temperaturer mäts inuti trådkorgen under hela uppvärmningsprocessen till dess att CP nås. Följande procedur används sedan för att beräkna värmeproduktionshastigheten och aktiveringsenergin (QA and E):

- En serie försök med olika omgivnings(ugns)-temperatur utfördes. Temperaturer registrerades inuti provmaterialet till dess att CP inträffat.
- Crossing point (T_{CP}) inträffar när centrumtemperaturen (C1) överstiger alla andra temperaturer från centrum till kanten av trådkorgen.
- $ln(\partial T/\partial t)$ för crossing point plottas sedan mot l/T_{CP} för varje omgivningstemperatur.
- Punkterna interpoleras till ett linjärt samband.
- Eftersom, enligt Chen m.fl. [9],

$$\ln \frac{\partial T}{\partial t} = \ln \frac{QA}{C_P} - \frac{E}{RT_{CP}}$$

så måste -E/R vara riktningskoefficienten i den linjära ekvationen och $ln(QA/C_p)$ är konstanten.

Där:

 $(\partial T/\partial t)$ lutning på temperatur-tid (K s⁻¹)

Q	reaktionsvärme (J kg ⁻¹)
Α	pre-exponentiella faktorn i en Arrhenius funktion (s ⁻¹)
C_P	Specifik värmekapacitet (J kg ⁻¹ K ⁻¹)
R	universella gaskonstanten (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Ε	aktiveringsenergi (J mol ⁻¹)
T_{CP}	crossing point (CP) temperatur (K)

3.3.2 Isoterm kalorimetri

En annan provningsmetod som kan användas för karaktäristering av självuppvärmande material kallas ofta för mikrokalorimetri, men en mer generell och beskrivande term är isoterm kalorimetri. En mikrokalorimeter används för att noggrant mäta (mW-skala) reaktionsvärme och indirekt självuppvärmning orsakad av oxidationsprocessen i materialet. Experimentellt arbete för att utveckla småskaliga screening-tester för att utvärdera träpellets har tidigare utförts av SP [8] och det är denna procedur som används för att utvärdera SLF.

Instrumentet som använts är en 8-kanals TAM Air 3116-2 isoterm kalorimeter som klarar provningar i temperaturintervallet 5-90 °C. Vid provning placeras en liten mängd provmaterial (några gram) inuti en 20 ml ampull som tillsluts och sedan sänks ner i en av mikrokalorimeterns 8 kanaler. Inuti TAM Air har ampullen kontakt med en värmeflödessensor, som även känner av den förinställda temperaturen inuti kalorimetern. Varje kanal har också en parallell referenskanal som också står i kontakt med värmesensorn. Detta innebär att när temperaturvariationer uppstår inne i kalorimetern så påverkar detta både provampullen och referensen lika mycket. Störningar som inte beror av provmaterialet filteras därmed bort. När värme produceras inuti ampullen bildas en temperaturgradient över sensorn. En spänning genereras då som är direkt proportionell mot värmeprocessen inuti ampullen [10]. Volt-signalen omvandlas till värmeeffektutveckling i mW. Resultaten är tidsupplösta och i de flesta fall nås ett maximum ganska snabbt, följt av en lång period då värmeeffekten avtar.

Vid provning av SLF fylldes ca halva ampullen med material (motsvarade ca 2-2,5 g). För att minska störningarna i mikrokalorimetern förvärmdes ampullerna med materialet och referenserna vid aktuell provtemperatur i ca 10 minuter innan ampullerna sänktes ner i instrumentet. Mätningarna fick sedan pågå i 24 h innan ampullerna togs ut ur instrumentet och försöken bröts. Fyra ampuller med SLF provades generellt vid varje omgivningstemperatur.

Precis som för ugnstesterna kan data från mikrokalorimetern användas för att beräkna kinetiska parametrar. Genom att mäta den maximala värmeproduktionen (heat release rate – HRR) vid olika omgivningstemperaturer (här 40 °C, 60 °C and 80 °C), kan sedan en tabell med temperatur kontra maximal HRR skapas. Genom att plotta inversen av omgivningstemperaturen på x-axeln (1/T) och normallogaritmen av maximalt uppmätt värmeproduktion (ln(q)) på y-axeln skapas normalt ett linjärt samband där aktiveringsenergin, E, motsvarar lutningen på linjen; -E/RT. Skärningen av y-axeln motsvarar ln(QA) [8, 11].

$$ln(q) = ln \ QA \ -\frac{E}{RT}$$

Där:

q	värmeproduktion (W kg ⁻¹)
Q	reaktionsvärme (K/kg ⁻¹)
Α	pre-exponentiella faktorn i en Arrhenius funktion (s ⁻¹)
Ε	aktiveringsenergi (J mol ⁻¹)
R	universella gaskonstanten (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Т	temperatur (K)

3.4 Storskaliga självuppvärmningsförsök

3.4.1 Provuppställning

Provuppställningen bestod av en cylindrisk stålbehållare (silo), som fylldes med SLF. Silon värmdes konstant med en bestämd förhöjd omgivningstemperatur från utsidan med värmemattor och initialt underifrån med ett varmluftsflöde genom provmaterialet. Ritningar över provuppställningen med positioner för mätpunkter ges i bilaga A.

Silon var tillverkad av rostfritt stål med en godstjocklek på 2 mm. Den hade en innerdiameter på 1084 mm och en höjd på 1253 mm. Centrerat i botten av silon fanns en inloppsöppning med diametern 160 mm. Ett perforerat stålnät var placerat på en gallerdurk 115 mm från botten av silon, ovanför inloppet. Med en öppningsarea på 35 % tillät detta att ett luftflöde kunde strömma in i provmaterialet från inloppet i botten och ut genom ett utloppshål med diametern 160 mm, placerat centrerat i ett stållock som lades på silon under försöken. Ett T-rör med ventiler i varje ände var kopplat till inloppet i botten av silon. Ena änden av T-röret var kopplat till kanalen som försåg silon med uppvärmd luft i ett inledningsskede av ett försök. Andra änden av T-röret var kopplat till en gascylinder med kvävgas för att inertera silon i en släckningsfas om självantändning uppstod. Under försöken var kvävgasen inte på och ventilen var stängd.

Silon värmdes från utsidan under försöken med totalt 6 stycken värmemattor från *Winkler* (av typ *WODH0120-230XC200*). Varje värmematta hade en nominell värmeeffekt på 700 W som kunde regleras med hjälp av ett termostatvred. Den maximala värmenivån var 200 °C och varje matta hade en värmd yta på 370 × 1500 mm. Totalt användes tre rader men två värmemattor i varje rad för att täcka hela silon, se Figur 7. Före försöken isolerades sedan värmemattorna med två lager 70 mm tjock aluminiumfolieklädd stenull (totalt 140 mm isolering). Silon isolerades även underifrån och på locket inför varje försök (se Figur 8).

I en uppvärmningsfas i början av ett försök värmdes materialet i silon genom att förvärmd luft strömmande genom provmaterialet. En fläkt försåg en 22 kilowatts ventilationsvärmare med luft som efter uppvärmning gick genom en isolerad ventilationskanal (160 mm innerdiameter) in i botten av silon. Det var möjligt att ställa in önskat ventilationsflöde i kanalen med hjälp av ett elektriskt reglage kopplat till fläkten. Hastigheten på luften i kanalen mättes även med ett kalibrerat Pitotrör. Lufthastigheten var ~6,1 m/s under

uppvärmningsfasen motsvarande ett luftflöde på $\sim 7 \text{ m}^3/\text{min}$. Temperaturen på värmaren styrdes automatiskt med en termostat kopplat till ett termoelement, placerat strax efter värmaren, som kände av temperaturen på den uppvärmda luften. Temperaturen mättes dock även i kanalen och i inloppet till silon för att säkerställa nivån på inluften.

Efter uppvärmningsfasen, när provmaterialet nått önskad omgivningstemperatur, stängdes fläkten och värmaren av och ventilen till ventilationskanalen stängdes. Från denna tidpunkt försågs silon med ett betydligt mindre flöde av uppvärmd luft (30 L/min) in till botten av silon genom en uppvärmd slang kopplad till en *Bronkhorst* massflödesregulator. Anledningen till detta var att man ville undvika möjligheten till fullständig självinertering i behållaren. Inflödet skulle efterlikna självdrag/läckage in till silon från botten. Inflödet från botten beräknades byta ut den fria gasvolymen i bulkmaterialet efter ~27 minuter (baserat på en uppskattad kompaktdensitet = 2070 kg/m^3 , uppmätt bulkdensitet = 379 kg/m^3 , vilket ger en porositet = 0,82).



Figur 7. Vänster: Foto av provningsbehållaren (silon). Höger: silon inklädd med värmemattor.

Figure 7. Left: Photo of the test container (silo). Right: the silo clad with heating mats.



- Figur 8. Foto av den slutliga provuppställningen med den isolerade silon. Till vänster syns värmaren av inluften. Till höger syns inkopplingen av kvävgas som användes till släckning efter försöken (markerad med röd pil).
- Figure 8. Photo of the final test set-up with the insulated silo. The heater for the air flow to the silo can be seen to the left in the picture. The hose for nitrogen gas for extinguishment can be seen to the right (marked with a red arrow).

Ett stort antal termoelement var placerade inuti SLF bulken under försöken för att kunna mäta temperaturutbredningen. De 0,5 mm tjocka typ K termoelementen kan ses i Figur 9. Termoelementen monterades på spikband på tre horisontella nivåer inuti silon och längs den vertikala centrumlinjen monterades termoelement på ståltråd. Ett flertal termoelement svetsades även fast på insidan av siloväggen för att kunna kontrollera uppvärmningen från värmemattorna. Positionerna för samtliga termoelement anges i bilaga A.



Figur 9. Foto som visar principen för termoelementens placering inuti silon.Figure 9. Photo showing the principle for the mounting of thermocouples inside the test silo.

Mätningar av halten syre (O_2) , kolmonoxid (CO) and kolmonoxid (CO₂) gjordes längs den vertikala centrumlinjen, på tre olika horisontella nivåer, inuti SLF-bulken samt i utrymmet strax ovanför SLF-ytan inuti silon. Från varje gasmätningsposition samplades gas genom en plastslang till en tillhörande *Rosemount Xstream* gasanalysator. En timer kopplad till gasanalysatorerna startade en 5 minuter lång samplingsperiod en gång varje timme.

3.4.2 Provningsprocedur

Silon fylldes med 1 m³ SLF (originalfraktion, batch B) inför varje försök. Silon fylld med SLF, innan locket satts på plats, visas i Figur 10. Den normala proceduren vid ett försök innefattade fyllning, mätning av temperaturer och gaskoncentrationer under en period utan extern värmetillförsel, sedan start och genomförande av det huvudsakliga försöket med extern uppvärmning.



Figur 10.Foto av provningsbehållaren fylld med SLF före ett av försöken.Figure 10.Photo of the test container filled with SLF prior to one of the tests.

Det huvudsakliga försöket inleddes med en förvärmningsperiod då värmemattorna aktiverades (start 1 min efter provstart) och varm luft från fläkten/värmaren tilläts strömma in i botten av silon och genom provmaterialet (start 5 min efter provstart) tills en förutbestämd temperatur uppnåtts inuti bulkmaterialet. Kriteriet för att avsluta förvärmningsperioden var att materialet i överdelen av silon (termoelement nr 9, se bilaga A) skulle ha uppnått den förutbestämda förhöjda temperaturen. Efter att detta uppnåtts, stängdes fläkten/värmaren av och endast ett mindre luftflöde med samma förutbestämda temperatur tilläts genom luftslangen i botten av silon. En mindre isolerskiva lades löst över utloppet i toppen av silon för att förhindra självdrag och värmeförluster. Flödet från slangen i botten av silon (30 L/min) ledde inte till några tryckökningar inuti silon utan läckage fanns uppenbarligen vid ventiler, genomföringar och vid öppningen i toppen av silon.

Försöket fick pågå till dess att självuppvärmning och kraftigt stigande temperaturer inuti bulkmaterialet uppnåtts, eller till dess att det stod klart att den valda förhöjda temperaturen för experimentet inte var tillräckligt hög för att skapa kritiska förhållanden. I det fallet att självuppvärmning/självantändning uppstod användes kvävgas för att sänka syrehalten inuti bulken och dämpa förbränning före tömning av silon.

Silon fylldes med SLF två gånger och information om de experimenten som utfördes ges i Tabell 2.

Test	Värme- mattor	Förvärmning med luft	Tilluft 30 1/min under försöket	Tid (h:min)	Noteringar
1A	-	-	Nej	Total mättid: 21:25	Materialet hade förvarats utomhus (~9 °C vid fyllning). Silon fylldes med 389,2 kg SLF.
1	105 °C	105 °C	Ja	Förvärmning med luft: 8:55 Total mättid: 25:08	Materialet behövde inte släckas då det inte gick till självantändning.
2A	-	-	Nej	Total mättid: 19:32	Materialet hade förvarats inomhus under 2.5 dygn (~20 °C vid fyllning). Silon fylldes med 368,4 kg SLF.
2B	60 °C	-	Nej	Värmemattor: 5:20 Total mättid: 20:48	Försöket utfördes för att ge underlag för beräkning av effektiv värmeledningsförmåga för bulkmaterialet
2	120 °C	120 °C	Ja	Förvärmning med luft: 8:40 Total mättid: 24:27	Materialet släcktes efter provningen då det gick till självantändning.

Tabell 2.	Beskrivning av utförda	experiment vid de två	fyllningarna av silon.
-----------	------------------------	-----------------------	------------------------

Table 2.Description of the experiments made for the two fillings of the silo.

3.4.3 Analys av försöksmaterialet

Vid Test 2 analyserades de huvudsakliga materialen som kunde separeras ut från en "pyrolyskärna" för att bestämma ingående huvudelement. Analysen utfördes med röntgenspektroskopi. En energidispersiv handröntgen (*Thermo Niton XL3t Gold*) användes för analysen. Metoden är en semikvantitativ analys av ytskiktet och ger en ungefärlig uppskattning av halten. Viktiga lätta grundämnen som inte mäts är bor, kol, kväve, syre, fluor, natrium och magnesium. Resultaten för aluminium och kisel kan vara mycket osäkra. Proven slipades före analys.

3.5 Bestämning av värmeledningsegenskaper

3.5.1 Termisk diffusivitet

Test 2B vilket hade samma uppställning (se Tabell 2) som de storskaliga självuppvärmningsförsöken användes för att bestämma termisk diffusivtet hos SLF. Materialet förvarades i experimenthallen under 2,5 dygn och hade därmed tid att anta omgivningstemperaturen innan det fylldes på i silon. Tilluftsflödet stängdes av och den fyllda silon fick vila ett knappt dygn (Test 2A) innan värmemattorna sattes på. Mattorna reglerades till 60 °C och verkade under 5 timmar och 20 minuter. Därefter stängdes mattorna av och silon (fortfarande isolerad) fick svalna under 15 timmar.

Under både uppvärmningen och avsvalningen registrerades temperaturen i bulken samt väggar. Eftersom ingen luft passerar systemet och inga direkta värmekällor eller -sänkor existerar (förutom värmemattorna) samt om materialet anats vara ett homogent, isotropt medium kan temperaturutvecklingen beskrivas med en källfri värmeledningsekvation. Här antas att eventuell värme från självuppvärmning är liten och kan försummas.

Den isolerade silon och dess cylindriska symmetri bäddar för att beräkna värmediffusionen med en endimensionell modell i cylindrisk symmetri. De faktiska temperaturerna uppvisade däremot inte denna symmetri. Exempelvis var temperaturerna mot botten svalare än i mitten (antagligen på grund av sämre isolering kring tilluftskanalen). Väggtemperaturerna var också betydligt svalare i två riktningar, 180° mot varandra – vid termoelement 22 och 57, där värmemattorna hade en glipa. Detta påverkade även temperaturer längre in i bulken. För att kunna beskriva temperaturutvecklingen användes istället en tvådimensionell modell över hela mittplanet. För att minimera osäkerheten angående värmeöverföring på randen togs temperaturerna vid de fyra termoelementen 150 mm från siloväggen som indata. Under antagandet att värmekapacitet och konduktivitet är konstanta under det temperaturintervall som råder kommer temperaturutvecklingen inne i bulken enbart beskrivas av den termiska diffusiviteten om den yttre randens temperatur föreskrivs. Värmeledningsekvationen blir i så fall reducerad till

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \alpha \quad \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0$$

Denna ekvation löses med finita elementmetoden för mittplanet i bulken. Randtemperaturen föreskrivs under hela simuleringen enligt Figur 11. Randen där isoleringen varit bristfällig minskas till en vinkel av $\pm 10^{\circ}$. Dessutom fixeras temperaturen vid termoelement 16 och 18 till de experimentella värdena under hela simuleringen. Initialtemperaturerna tas från de uppmätta temperaturerna från tidpunkten från att värmemattorna tas bort och värmediffusionen simuleras under två timmar framåt.

Värmeledningsekvationen löstes med COMSOL Multiphysics version 4.3a.



- Figur 11. Temperaturranden under modelleringen av värmediffusion i bulkmaterialet. Alla färgade punkter är föreskrivna temperaturer enligt experimentella data. De färgade linjerna föreskrivs enligt respektive likafärgad punkt. Temperaturen i de svarta punkterna beräknas.
- Figure 11. The temperature boundary for the modelling of heat diffusion in the bulk material. All coloured points are prescribed temperatures from experimental data. The coloured lines have prescribed temperatures according to the point of that colour. The temperatures in the black points are calculated.

3.2.4.1 Specifik värmekapacitet

Specifika värmekapaciteten bestämdes på finfördelat material med hjälp av Transient Plane Source (TPS-) teknik [12]. Materialet läggs i en cylindrisk provcell (20 mm i diameter och 6 mm hög). Cylindern är kopplad till en TPS sensor viken värmer upp cylindern underifrån med en konstant elektrisk effekt och samtidigt mäter temperaturen på cylinderns botten. Hela cylindern isoleras sedan i polystyren. Mätningen från en tom cylinder dras bort från resultatet. I dessa försök användes en mättid på 160 s och en effekt på 70 mW. Andra hälften av uppvärmningen användes i analysen för att inte påverkas av icke-homogen temperaturökning.

Tre olika prov mättes. Prov 1 och 2 var tagna ur finfördelat material från batch B. Prov 3 togs ur batch A. Det sistnämna provet hade en fukthalt på 8,7 % (vatten/torrt material) vilket bestämdes genom uttorkning i 105 °C över natten. Värmekapaciteten mättes fem gånger under tre dagar. Prov 1 och 2 hade en initial fukthalt på 27,1 %, vilket torkades ut gradvis under mätserien, utförd under tre dagar, till en fukthalt av 22,9 % vid mätseriens slut. Först mättes prov 1 tre gånger därefter prov 2 tre gånger.

4 Resultat och diskussion

4.1 Avfallsmaterialet

4.1.1 Siktning och plockanalys

Plockanalysen utfördes på det icke neddelade materialet från batch B som hade torkats. Materialet hade en fukthalt på 30,4% före torkning. Det torkade provet siktades på <5 mm, 5-10 mm och >10 mm och resultatet från siktningen ges i Figur 12.



Figur 12.	Resultat från siktning av SLF materialet från batch B.
Figure 12.	Results from sieving of the SLF material from batch B.

Plockanalysen utfördes på materialet med fraktion >10 mm. Resultatet av plockanalysen visas i Figur 13. Denna fraktion innehöll mer än 70 % organiskt material. I fraktionen 5-10 mm såg man en hel del trä, plast och tyg men inget plockprov utfördes. För fraktionen <5 mm gick det inte att med ögat avgöra materialtyp.





4.1.2 Kemisk analys av SLF

I siktprovet såg man att finmaterial utgjorde en betydande del av materialet, och det speglades också av den höga askhalten på mellan 50 % (batch A) och 57 % (batch B) som den kemiska analysen visade på. Värmevärdet var ändå relativt högt i båda fallen, det effektivt värmevärde låg på 13-15 MJ/kg torrt material. I båda fallen var aluminium, järn, koppar och zink de metaller som förekom i störst mängder. Detaljerad data från totalhaltsanalyser ges i bilaga B.

4.1.3 Provberedning inför isoterm kalorimetri

Siktning av det torkade materialet med maskstorleken 2,8 mm visade att detta gick bra att sikta. Det var det dock inte möjligt att sortera ut olika materialfraktioner, vare sig från det material som låg kvar i sikten eller ännu mindre det material som gick genom sikten. I sikten var i och för sig fraktionerna större och mer heterogena men det var ändå svårt att bedöma vad som var plast, gummi, tyg etc. Efter diskussion med referensgruppen bestämdes att man istället skulle analysera olika storleksfraktioner i mikrokalorimetern, då storleksfraktionen är en parameter som skulle kunna påverkas i samband med materialsortering.

Siktning av fuktigt material (SLF-material i inlämningstillstånd efter malning) visade sig också fungera och det var då detta alternativ som användes för de kalorimetriska analyserna av material från batch A. Materialet siktades först med en sikt med maskstorleken 5,6 mm (se Figur 14). Det mer finfraktionerade materialet som gått igenom sikten efter första siktningen siktades en andra gång i en sikt med maskstorleken 2,0 mm (Figur 15). Resultatet av siktningen var: 30 % <2 mm; 18 % 2-5,6 mm; 52 % 5,6-10 mm.



Figur 14. Foto efter första siktningen av fuktigt material. En sikt med storleken 5.6 mm användes.

Figure 14. Photo after the first sieving of moist material. A sieve with the size 5.6 mm was used.



Figur 15. Foto efter andra siktningen av fuktigt material. En sikt med dimension: 2.0 mm användes.

Figure 15. Photo after the second sieving of moist material. A sieve of the size 2.0 mm was used.

Målet med siktningen var att kunna särskilja fraktioner som metaller, PUR, hårdplast, mjukplast etc. Det visade sig att detta inte är möjligt med siktning då det var svårt att avgöra vilka fraktioner som var vad. Ska man särskilja fraktioner så vore det att föredra att sortera det omalda materialet först och sedan mala detta till lämplig storlek innan provning i mikrokalorimetern.

4.2 Analys av självuppvärmning

4.2.1 Ugnsförsök

Totalt åtta ugnsförsök utfördes på mald SLF (batch A, <10 mm) vid olika omgivningstemperaturer. Detaljerade grafer med temperaturmätningar ges i bilaga C.

Sammanfattningsvis så fungerade CP-metoden dåligt för SLF och det gick inte att räkna fram kinetiska parametrar utifrån de data som erhölls från provning. Problemet som observerades med SLF är att när omgivningstemperaturen höjs så uppnås inte den maximala temperaturen i centrum av trådkorgen utan denna kan uppstå redan en bit in från ytan och vid högre temperaturer självantänder ytan innan värmevågen från omgivningen har hunnit nå centrum. Man får således aldrig något tillstånd då centrumtemperaturen stiger för att bli högre än alla andra omkringliggande temperaturer, vilket krävs för utvärderingen av försöken enligt CP-metoden.

Anledningen till att metoden inte fungerar för SLF är troligen avfallets inhomogenitet med ett stor antal ingående material. Om värmeproduktionen varierar i olika delar av trådkorgen fungerar inte teorin för metoden. Man skulle kunna tänka sig att en provuppställning med en väsentligt större trådkorg och en glesare placering av temperaturmätpunkterna skulle kunna fungera bättre, men detta har inte undersökts i projektet.

Det är naturligtvis möjligt att metoden fungerar bättre för andra typer av avfall som är mer homogena än SLF, men slutsatsen från utförda försök är att metoden inte är lämplig för inhomogena avfall.

4.2.2 Isoterm kalorimetri

4.2.2.1 Analys av olika storleksfraktioner

Försök genomfördes med det malda materialet från batch A vid 60 °C där fyra av ampullerna fylldes med ej torkad, osiktad SLF, två ampuller fylldes med fraktionen <5,6 mm och två ampuller fylldes med fraktionen >5,6 mm.

Resultatet från analysen av det siktade materialet visas i Figur 16. Analysen av värmeproduktionen från de två fraktionerna visade på en högre värmeproduktion och en bättre repeterbarhet för den fina fraktionen (<5,6 mm). Båda dessa observationer förefaller logiska då den mindre storleken av partiklar ger förutsättningar för ett mer homogent blandat prov samt att den större totalytan för den mindre storleksfraktionen ger bättre förutsättningar för ytreaktioner. En annan möjlig förklaring till en högre aktivitet för den fina fraktionen är att den skulle kunna innehålla en större andel av ett "aktivt material".

Resultaten från mätningarna på det osiktade materialet ges i Figur 17. Här ser man en repeterbarhet mellan de fyra mätningarna som påminner om den för den siktade grovfraktionen (>5,6 mm) men på en generellt något högre energinivå.

Baserat på dessa resultat bestämdes att fortsatta tester skulle utföras på osiktat material och att minst fyra repeterade mätningar skulle utföras.











Figure 17. Results from isotherm calorimetry (micro-calorimeter) at 60 °C, from tests of nonsieved SLF.

4.2.2.2 Resultat vid varierande temperatur och beräknade kinetiska parametrar

Mätningar utfördes på mald (osiktad) SLF från batch B i inlämningstillstånd med isotermiska kalorimetri vid tre olika temperaturer; (40 °C, 60 °C and 80 °C). Grafer över värmeproduktionen (HRR) återfinns i bilaga D. Data från medelvärden av fyra mätningar vid varje temperatur redovisas i Tabell 3.

- Tabell 3.Maximal värmeproduktion (HRR) vid mätningar med isotermisk kalorimetri. Data
är medelvärden av fyra mätningar vid varje temperatur.
- Table 3.Maximum heat release rates measured by isothermal calorimetry. The data given
are mean values of four measurements at each temperature.

Temperatur (°C)	Maximal Värmeproduktion - HRR (mW/g)
40	0,29
60	0,36
80	0,97

Mätningarna av maximal värmeproduktion vid 40 °C, 60 °C and 80 °C användes sedan för att beräkna kinetiska parametrar (E och $Q \times A$) för en första ordningens Arrhenius-ekvation för att beskriva reaktionshastigheten för en global oxidationsreaktion:

$$\dot{q} = QA e^{-E/RT}$$

I Figur 18 visas en plot med av inversen av omgivningstemperaturer på x-axeln (1/T) och normallogaritmen av maximalt uppmätt värmeproduktion $(\ln (q))$ på y-axeln. Som synes är inte det linjära sambandet speciellt bra och R²-värdet ligger på endast 0,86. Det svaga linjära sambandet beror troligen på att SLF är ett heterogent material och de olika fraktionerna i materialet har olika typer av reaktioner vilka har olika reaktionshastigheter vid olika temperaturer.



- Figur 18. Plot av inversen av temperaturen på x-axeln (1/T) och normallogaritmen av maximalt uppmätt värmeproduktion (In (q)) på y-axeln. I den linjära anpassningen motsvarar E (aktiveringsenergin) lutningen på linjen och skärningen av y-axeln motsvarar In (QA).
- Figure 18. Plot of the inverse of the temperature (1/T) versus the logarithm of the heat production (ln(q)). In the linear fit of the plot, the slope of the line corresponds to E and the cut of the y-axis corresponds to ln(QA).

SLF är vidare mycket reaktivt i den meningen att det börjar reagera och värmeproduktion startar innan störningarna i början av försöket hinner avta (det är normalt med störningar i början av ett försök då det sker en jämnviktning av provampullens temperatur). I vissa fall innebär detta att det är svårt att urskilja mätdata från störningar och avläsning av maximal värmeproduktion (HRR) blir svår. I något fall behövde HRR_{max} uppskattats. Om man trots allt räknar fram kinetiska parametrar baserat på resultaten i Figur 18 så blir resultaten de som redovisas i Tabell 4. Värmeproduktionen (q) för den globala reaktionen ökar med ökande omgivningstemperatur som visas i Figur 19.

Tabell 4.	Kinetiska parametrar för SLF från mikrokalorimeterförsök.
Table 4.	Kinetic parameters for SLF from micro calorimeter tests.

	E (kJ/mol)	<i>Q×A</i>
SLF	27,1	$8,6 \times 10^4$





Figure 19. Heat production as function of ambient temperature calculated from the parameters in Table 3.

4.3 Storskaliga självuppvärmningsförsök

Den isolerade försöksbehållaren (silon) fylldes vid två tillfällen med SLF från batch B och ett antal försök utfördes efter varje fyllning. Försöksuppställningen och utförda försök beskrivs i avsnitt 3.4. En summering av resultaten ges nedan. Detaljerade mätresultat redovisas i bilaga E.

4.3.1 Försök utan extern värmekälla

Efter varje fyllning utfördes mätningar av temperaturer och gaskoncentrationer i bulkmaterialet under ca ett dygn. Här var silon stängd och det fanns ingen extern värme-källa.

Vid första fyllningen hade SLF materialet förvarats i en ouppvärmd byggnad före det fylldes i silon och materialet hade en temperatur på ~ 10 °C. Temperaturutvecklingen för bulkmaterialet längs silons centerlinje under Test 1A visas i Figur 20.

Temperaturen stiger långsamt från den låga starttemperaturen och det är svårt att säga om temperaturstigningen härrör från självuppvärmning eller från uppvärmning från den varmare omgivningen (~20 °C). Det sistnämnda är mer troligt. Störningarna i temperaturkurvorna för termoelementen vid positionerna 1, 2 och 10 härrör sig från ett kort försök med att flöda (kall) luft genom bulken, för att undersöka om det fungerade utan för stort motstånd, inför det följande experimentet då bulken skulle förvärmas med uppvärmd luft.







Vid andra fyllningen hade SLF materialet förvarats inomhus och tempererats till jämnvikt under två och ett halvt dygn innan det fylldes i silon. Temperaturutvecklingen för bulkmaterialet längs silons centerlinje under Test 2A visas i Figur 21.

Här ser man tydligt att temperaturen i bulkmaterialet har ökat från initialtemperaturen (~20 °C) med närmare fem grader under det knappa dygn försöket pågick. Detta är helt klart ett resultat av självuppvärmning från bulkmaterialet då den snabbaste temperaturökningen skedde runt centrum av bulken. Mätpunkterna nära ytan och botten av bulken (mätpunkterna 3 och 9) visade på de lägsta temperaturerna av de termoelement som var placerade i bulkmaterialet.

Det förekom också en betydande produktion av koldioxid (CO_2) under försöket med en reduktion av syrgashalten, vilket är ett resultat av självuppvärmningsprocessen i materialet.
Produktion av kolmonoxid (CO) kunde inte påvisas. För plottar av gaskoncentrationer under Test 2A hänvisas till bilaga E.



Figur 21. Temperaturkurvor för Test 2A där rumstempererad (~20 °C) SLF fylldes i silon. Ingen extern värmekälla under försöket.

Figure 21. Temperature plots for Test 2A where room tempered (~20 °C) SLF was filled in the silo. No external heat sources during this test.

4.3.2 Försök med förvärmning och kontrollerade randvillkor

Totalt genomfördes två storskaliga försök med SLF där materialet förvärmdes; ett försök vid 105 °C och ett försök vid 120 °C. Båda försöken inleddes med en förvärmningsperiod, som beskrivet i metodkapitlet, varefter fläkten och värmaren slogs av och endast ett värmeflöde från värmemattorna tilläts för att kontrollera försökssilons randtemperatur.

I Figur 22 redovisas uppmätta temperaturer i centrumlinjen för försöket vid omgivningstemperaturen 105 °C (Test 1). Som synes i Figur 22 erhölls viss självuppvärmning vid flera nivåer i silon efter att förvärmningsperioden avslutats. I botten och toppen av silon uppstod dock en kyleffekt och där sjönk temperaturerna istället. Den självuppvärmning som uppstod gav dock inte kritiska förhållanden för självantändning och temperaturerna i bulkmaterialet avtog med tiden.

I Figur 23 redovisas gasmätningar från Test 1. Graferna visar att CO och CO₂ halterna är låga i uppvärmningsfasen, troligen på grund av att det forcerade flödet från fläkten genom silon sveper med sig gaser och förser bulkmaterialet med "frisk" luft hela tiden. När förvärmningsperioden är klar och fläkten slås av stiger halterna av CO och CO₂ snabbt men nivåerna blir aldrig speciellt höga och de sjunker dessutom igen efter några timmar.

CO-halterna börjar till och med sjunka redan en timme efter förvärmningsperioden avslutats.

Syrenivån ligger som synes högt under uppvärmningsfasen på grund av kontinuerlig syretillförsel och sjunker med knappt en procent (absolut) efter det att fläkten slagits av.



Figur 22.Temperaturmätningar längs centrumlinjen i bulken vid Test 1 (105 °C).Figure 22.Temperatures along the centre line of the bulk in Test 1 (105 °C).





- Figur 23. Gasmätningar under Test 1 (105 °C). (a) Koldioxid, CO₂, (b) kolmonoxid, CO, och (c) syre, O₂.
- Figure 23. Gas measurement during Test 1 (105 °C). (a) Carbon dioxide, CO₂, (b) carbon monoxide, CO, and (c) oxygen, O₂.

I Figur 24 redovisas uppmätta temperaturer i centrumlinjen för försöket vid omgivningstemperaturen 120 °C (Test 2). Efter förvärmningsperioden (fram till knappt 9 h) ser man konstanta eller fallande temperaturer längs centrumlinjen. Men vid drygt 20 h sker en temperaturhöjning med moderat hastighet i mätpunkterna 7 och 8, dvs. något ovanför centrum av bulken. Vid 22 h sker sedan en snabb temperaturhöjning i mätpunkten 5 (strax under centrum) där materialet självantänder.

När man undersöker temperaturutvecklingen i mätpunkterna utanför centrumlinjen ser man att temperaturökningen skedde i ett område en bit från bulkens centrum. Figur 25 visar uppmätta temperaturer för mätpunkterna i bulkens mittplan, lokaliserade i riktningen W-E (se bilaga B). Här kan man se en konstant temperaturökning koncentrerad i mätpunkterna 33 och 32 som ligger efter varandra i riktning från centrum mot silons ena kant. En förstoring av temperaturskalan ges i Figur 26 och visar temperaturökningen tydligare. Man ser också att motsvarande mätpunkter på andra sidan av bulkens centrum (17 och 19) visar fallande temperaturer efter uppvärmningsfasen.









Figure 25. Temperatures in horizontal plane (level 2) in W-E direction inside the bulk in Test 2 (120 °C).





Figure 26. Close up of temperatures in the horizontal plane (level 2) in W-E direction inside the bulk in Test 2 (120 °C).

I Figur 27 redovisas gasmätningar från Test 2. Man ser från dessa mätningar att det förekommer en viss självuppvärmning med produktion av CO_2 och CO och förbrukning av O_2 efter uppvärmningsfasen. Men gasproduktionen minskar sedan under försökets gång för att sedan accelerera kraftigt i samband med den lokala kraftiga temperaturhöjningen i den del av bulken som ledde till brand (pyrolys).





Figur 27. Gasmätningar under Test 2 (120 °C). (a) Koldioxid, CO₂, (b) kolmonoxid, CO, och (c) syre, O₂.

Figure 27. Gas measurement during Test 2 (120 °C). (a) Carbon dioxide, CO₂, (b) carbon monoxide, CO, and (c) oxygen, O₂.

Mätdatan från Test 2 visar på en lokal källa för självuppvärmning i bulken och detta kunde också konstateras när försöket släcktes. När silon öppnades kunde man inte se några tecken på brand i ytan av bulken. Men när sedan materialet tömdes ut för släckning uppkom rökutveckling och man kunde se en tydlig "pyrolyskärna" i bulkmaterialet. Nedan visas foton från tömningen av silon (Figur 28) samt foton på var kärnan var lokaliserad och hur den såg ut (Figur 29).



(a)





Figur 28.Foton (a-c) från tömningen/släckningen av materialet i silon efter Test 2.Figure 28.Photos (a-c) from emptying/extinguishment of the material in the silo after Test 2.



(a)

(b)

- Figur 29. Foton av pyrolyskärnan vid Test 2. (a) Placeringen i bulken. (b) Materialet i pyrolyskärnans centrum frilagt.
- Figure 29. Photos of the pyrolysis core in Test 2. (a) The location in the bulk. (b) The material in the center of the core.

Fem separata provbitar tagna från pyrolyskärnan analyserades. Resultaten från denna analys ges i Tabell 5. Foton på provbitarna visas i bilaga F.

Tabell 5. Resultat från semikvantitativ röntgenanalys av provbitar tagna från pyrolyskärnan i Test 2.

Table 5.Results from semi-quantitative XRF-analysis on sample species extracted from the
pyrolysis core in Test 2.

Grundämne (vikt-%)	Α	В	С	D	Ε
Aluminium, Al	<0,1	Huvudelement	<	<	<0,1
Kisel, Si	~0,4	~2	<	<	<0,1
Svavel, S	~0,1	<0,1	<	<	<0,1
Titan, Ti	<0,1	~5	<	<	<0,1
Klor, Cl	<	<	detekterat	detekterat	<
Krom, Cr	~0,2	~0,5	<	<	<0,1
Mangan, Mn	~0,6	<0,1	<	<	~0,4
Järn, Fe	Huvudelement	~1	detekterat	detekterat	Huvudelement
Zink, Zn	~0,3	<0,1	detekterat	detekterat	~10
Kommentar	Metalliskt material	Metalliskt material	Polymert material	Polymert material	Metalliskt material

< Betyder att ämnet inte har detekterats men att ingen detektionsgräns finns angiven.

4.4 Värmeledningsegenskaper

4.4.1 Termisk diffusivitet

Som beskrivits i metodkapitlet var det inte fullständig symmetri i det storskaliga svalningsförsöket med randen uppvärmd till 60 °C (Test 2B). Därför modellerades ett tvådimensionellt tvärsnitt i mitten av bulken under antagandet att ingen effektiv värmetransport skede i höjdled. Figur 30 visar experimentella resultat och modellresultaten för en diffusivitet på α =0,55 mm²/s.



Figur 30. Temperaturutveckling från experiment och FEM modell i sju punkter som användes för att bestämma termisk diffusivitet.

Figure 30. The temperature development as measured in the experiment, and predicted by the FEM model, in seven points for determination of the thermal diffusivity.

Temperaturutvecklingen i mätpunkt 19 och 34 kunde inte beskrivas med modellen. Detta kan bero på att fickor av luft medför en konvektiv värmeöverföring eller att det lokalt finns material som skiljer sig markant från övriga bulken. För att bestämma diffusiviteten varierades denna och minsta-kvadrat-skillnaden mellan modell och experiment summerades över alla mätpunkter utom 19 och 34. Resultatet kan ses i Figur 31.



- Figur 31. Skillnaden mellan uppmätta och modellerade temperaturer (summerat över tid) för varierande diffusivitet. Den svarta linjen anger medel för de fem mätpunkterna.
- Figure 31. The differences between measured and modeled temperatures (summation over time) for varied values of diffusivity. The black curve is the mean value for the five points of measured temperatures used in the calculation.

Resultatet visar att det finns viss spridning i vilken diffusivitet som passar bäst för vilken mätpunkt. Ett medel över alla ingående punkter visar dock på en minimerad skillnad mellan experiment och modell vid α =0,55 mm²/s. Spridningen för de ingående mätpunkterna ligger inom ± 0,15 mm²/s.

4.4.2 Specifik värmekapacitet

Den specifika värmekapaciteten bestämdes med TPS-metoden vilket är en småskalig metod som beskrivs i metodkapitlet. Eftersom provmaterialet torkade ut under tiden som mätningarna genomfördes så varierar resultaten för specifik värmekapacitet enligt Figur 32.



- Figur 32. Resultat från mätning av specifik värmekapacitet. De respektive mätningarnas beteckning beskriver batch (A eller B) och uppsamlat prov (1-3). De sex mätningarna på batch B gjordes i följd under tre dagar och fukthalten på B1 var vid provningens början 27,1 %, fukthalten på B2 var vid provningens slut 22,9 %.
- Figure 32. Results from measurements of specific heat capacity. The designation of each measurement defines the batch of SLF sample (A or B) and the sample for measurement (1-3). The six measurements (2 samples) made with batch B were made consecutive during three days and the moisture content for B1 was 27.1 % before the start of the measurement, the moisture content of sample B2 was 22.9 % at the end of the measurement.

Värmekapaciteten ökar naturligtvis med fukthalten. Ökningen är dock inte helt konsistent så att en värmekapacitet för torrt material kan bestämmas. Värmekapaciteten kan istället beskrivas med $C_p = 1300 \pm 150 \text{ J/kg/K}$, vilket motsvarar 12 % osäkerhet.

Med en värmekapacitet på 1300 J/kg/K och en densitet på 369 kg/m³ (vilket var vikten vid avsvalningsförsöket) är den termiska konduktiviteten $0,26 \pm 0,07$ W/m/K. Detta är högre än bulkbeteende hos andra typiska självuppvärmande material såsom stenkol [13] eller träpellets [8].

5 Utvärdering av metodik och slutsatser

Arbetet i projektet har varit inriktat på ta fram en generell metodik för att karaktärisera ett inhomogent avfall m.a.p. självuppvärmningsegenskaper där karakterisäringen skall ge förutsättningar för att designa en lagring med lägre risk för brand p.g.a. självantändning.

Metodiken för karaktärisering som undersökts har innefattat ett representativt provuttag av avfallet, analys av självuppvärmningsegenskaper med småskaliga laboratoriemetoder, samt storskaliga självuppvärmningsförsök (1 m³) med avfallet i dess orginalfraktion.

Arbetet visade att det var utmanande att bestämma värmeproduktion från självuppvärmning i "pilotavfallet" SLF (Shredder Light Fraction). Den utvärderade ugnsmetoden fungerade inte för att ta fram reaktionsparametrar för värmeproduktionen. Materialet blir "överkritiskt" med snabb temperaturhöjning utanför kroppens centrum. Crossing-point-metoden kan därför inte tillämpas på materialet. SLF är troligen för anisotropt för att vara lämpligt att analysera med denna metod då det består av många olika material (trots att det var nermalt).

Mätningarna av värmeproduktion med isoterm kalorimetri fungerade som metod bra. Kalorimetrimätningarna visade på en relativt hög värmeproduktion från SLF. Den uppmätta energiproduktionen för SLF batch B var 0,36 mW/g vid 60 °C. Vid en undersökning av ett större antal olika typer av träpellets, ett bulkbränsle där man har problem med självuppvärmning och brand i stora lager, uppmättes värden på upp till 1,0 mW/g [3]. Mikrokalorimeterförsöken tyder vidare på att den finare fraktionen i SLF (efter siktning) är mer benägen att självuppvärma än den grova. Precis som för träpellets [8] såg man i mikrokalorimetern en tydlig effekt av temperaturen på självuppvärmningen av SLF. Energiproduktionen stiger kraftigt med ökande omgivningstemperatur. För ett heterogent avfall som SLF blir emellertid behovet av analyser vid fler temperaturer och analys av fler repeterade prover per temperatur tydligt. För att studera heterogena material i mikrokalorimetern skulle en större provningsampull vara en fördel. Ett begränsat antal prov i mikrokalorimetern tillsammans med det heterogena materialet gjorde värdena på de framtagna kinetiska parametrarna osäkra. Värdena tyder emellertid på att den globala värmeproducerande reaktionen som togs fram för SLF (kan utgöras av flera reaktioner) har en låg aktiveringströskel.

En målsättning i projektet var att se om man med isoterm kalorimetri kunde bestämma värmeproduktionen separat för de vanligast förekommande materialen i ett inhomogent avfall, i detta fall SLF. Det visade sig att den använda metoden där man tänkte separera ut de enskilda materialen efter malning inte fungerade. Det gick inte att separera olika material efter att de malts ner. Man undersökte istället värmeproduktion från två olika storleks-fraktioner (10-5,6 mm respektive <5,6 mm). Om en separering ska göras i olika typer av material så måste den göras på originalfraktionen. Vid behov kan sedan dessa materialgrupper malas ner och blandas i lämpliga proportioner innan den kalorimetriska analysen.

Den storskaliga försöksuppställning som utvärderades i projektet fungerade i de flesta delar mycket bra. Detta innebär att denna metod kan rekommenderas för ett heterogent avfallsmaterial. Utrustningen var väl lämpad till att studera temperaturutveckling och gasproduktion i ett inhomogent avfall som SLF i dess orginalfraktion. Försöken visade att utrustningen är flexibel och kan användas på olika sätt för att studera lagring av avfall under varierande förutsättningar. Detta innefattar mätningar på avfallet utan extern värmetillförsel, uppvärmning enbart från provningsbehållarens väggar, samt snabb uppvärmning av avfallet till avsedd temperatur med uppvärmd luft. I samtliga fall kan tillgången på extern luft varieras under självuppvärmningsfasen. Denna flexibilitet gör det möjligt att studera viktiga lagringsparametrar så som kritisk bulktemperatur för självantändning, inverkan av lufttillgång, som praktiskt kan regleras med t.ex. täckning, samt inverkan av ventilation, från t.ex. vindtryck. Kompakteringsgrad är en annan intressant parameter. Kompakteringsgraden hos materialet varierades dock inte under de utförda försöken med SLF då man såg att en ökad kompaktering hade gett en så låg permeabilitet att förvärmning med luftflöde hade förhindrats. Det skulle vara möjligt att studera inverkan av kompaktering på värmeproduktionen med utrustningen, men då utan att höja bulkens temperatur genom extern värmetillförsel med varmluft. Sådana försök skulle generellt ta avsevärt mycket längre tid än de försök som utfördes i projektet. Den storskaliga försöksuppställningen visade sig också fungera bra för att bestämma bulkmaterialets värmediffusionsegenskaper. Tillsammans med TPS-mätningar på neddelat material kan därefter bulkmaterialet värmeledningsförmåga bestämmas. Avfallets värmeledningsegenskaper är en viktig faktor vid en självuppvärmningsprocess.

SLF var ett mycket inhomogent avfall och var ett utmanande "pilotavfall" för undersökningen av den föreslagna metodiken för karaktärisering av ett självuppvärmande avfall. De storskaliga försöken med SLF visade på tydlig självuppvärmning, även för ett rumstempererat bulkmaterial. Försöket där avfallet var tempererat till ~20 °C visade på förhöjda temperaturer från självuppvärmning generellt i bulkmaterialet. Men de utförda försöken med förhöjd bulktemperatur tyder på att självantändning för detta avfall uppstår i lokala punkter. En hypotes är att detta kan beror på katalyserande metaller då pyrolyskärnan som lokaliserades i Test 2 innehöll flera metallbitar. Järn/stål och aluminium identifierades. Man kunde också konstatera att temperaturhöjningen fram till pyrolys lokalt gick mycket snabbt för SLF. Det undersökta avfallet var isolerande, men hade högre värmeledning än t.ex. träpelletar i bulk och betydligt högre värmeledning än t.ex. PUR. Bulkmaterialets värmeledningsegenskaper kunde alltså inte förklara den snabba temperaturhöjningen.

om värmeproduktion och Den utförda karaktäriseringen gav informationen värmeledningsegenskaper och en frågeställning var att se om detta kunde användas som underlag för beräkning av säkra lagringsvolymer. När det gäller SLF kan man dock konstatera att självantändningen inte kan karaktäriseras med en global värmebalans. Det är alltså inte möjligt att beräkna "stackhöjder" för SLF med en förenklad värmebalansav typen Frank-Kamenetskii, där man förutsätter beräkning ett homogent självuppvärmande material. Även en mer detaljerad matematisk modell skulle vara mycket komplicerad att ställa upp för ett så inhomogent material som SLF är. Men det är möjligt att andra mindre komplicerade heterogena avfall som t.ex. inte innehåller en stor variation av metallfragment m.m., skulle vara enklare att karaktärisera och skulle vara mer lämpligt för beräkningar av stackhöjder. Just lokala "hotspots", som försöken med SLF tyder på, är generellt svåra att prediktera. Men det krävs en kompletterande undersökning med fler inhomogena avfallsmaterial för att kunna svara på den frågan.

6 Rekommendationer och användning

Karaktärisering av ett avfall m.a.p. självuppvärmning och självantändning har undersökts i projektet. En metodik för detta har tagits fram och utvärderast. Denna metodik innehåller ett antal moment vilka kortfattat redovisas i punktlistan nedan. Metodiken diskuteras mer ingående efter listan.

• Provuttag och karaktärisering av avfallet

Innefattar representativt provuttag samt neddelning för analys med laboratoriemetoder. Bestämning av ingående material i avfallet (plockanalys) om enskilda ingående materials bidrag till självuppvärmning skall utredas.

• Analys av värmeproduktion

Bestämning av värmeproduktionen från självuppvärming i avfallet med isoterm kalorimetri. Denna metod kan användas för att undersöka bidrag från enskilda komponenter i avfallet (se diskussion nedan). Information i form av reaktionsparametrar kan ges för att möjliggöra beräkningar eller bedömningar av kritiska lagringsvolymer.

• Bestämning av värmeledningsegenskaper

Data på värmeledningsegenskaper bestäms genom en småskalig analysmetod (TPS) och beräkningar på ett storskaligt försök (se punkten nedan). Värmeledningsegenskaper behövs som ett underlag för att möjliggöra beräkningar eller bedömningar av kritiska lagringsvolymer.

• Storskaliga självuppvärmningsförsök (1 m³) med avfallet i dess originalfraktion

Kritiska temperaturer för varierande lagringsförhållanden (t.ex. lufttillgång, packningsgrad, materialstorleksfraktioner) kan bestämmas här. Försöken kan också fungera som en validering av resultaten från en beräkning/bedömning av självuppvärmningsegenskaper. Provningsuppställningen kan också användas för bestämning av avfallets effektiva värmeledningsförmåga (se punkten ovan).

• Utvärdering som underlag för säker lagring

Analysstegen ovan ger information för en bedömning av risken för självantändning. Man kan t.ex. jämföra olika avfall eller lagringssätt och på så sätt göra en kvalitativ bedömning. De storskaliga självuppvärmningsförsöken med avfallet i orginalfraktion ger också en mer direkt uppfattning om kritiska temperaturer för olika lagringsförhållanden. Information från analysstegen skulle också kunna ge underlag för beräkningar eller mer prediktiva bedömningar av kritiska lagringsvolymer. Det bedöms dock som svårt att i nuläget utföra sådana beräkningar på ett kraftigt inhomogent avfall (se mer nedan).

För heterogena avfallsfraktioner rekommenderas en karaktärisering av självuppvärmningsegenskaper genom en kombination av den i projektet utvecklade 1 m³-metoden och isoterm kalorimetri. Den större utrustningen ger möjlighet att studera avfallet i dess orginalfraktion och aktuella temperaturer vid denna typ av provning liknar dessutom vanliga "stacktemperaturer" då provningsbehållaren är isolerad och kan hålla en bestämd omgivningstemperatur. Metoden möjliggör studier av inverkan av temperatur och lufttillgång på självuppvärmningen. Det går även att studera inverkan av kompakteringsgrad, men då får man räkna med betydligt längre försök (flera dagar) eftersom det då inte är möjligt att förvärma med luftflöde. Metoden har även visat sig användbar för att bestämma bulkmaterialets värmediffusionsegenskaper. Tillsammans med småskaliga TPSmätningar på neddelat material kan därefter bulkmaterialet värmeledningsförmåga bestämmas.

Isoterm kalorimetri rekommenderas för kvantitativ bestämning av värmeproduktion eftersom den med sin höga känslighet kan visa på värmeproduktion för små materialprover redan vid relativt låga omgivningstemperaturer. Om analyser ska göras på heterogena material som avfall rekommenderas att ett relativt stort antal repeterade försök görs. Om reaktionsparametrar ska tas fram behövs mätningar på fler än de tre temperaturer som genomfördes i detta projekt. Känsligheten hos mikrokalorimetern gör det också möjligt att studera inverkan av närvaron av ett speciellt material eller betydelsen av en finfraktion. Vid en studie av inverkan från olika ingående material bör man dock separera de olika materialkomponenterna innan de mals för att sedan blanda de malda komponenterna i olika intressanta sammansättningar. Detta förfarande har inte validerats genom försök i projektet men borde vara genomförbart med ett väl genomfört provuttag. För att bekräfta ovanstående borde nästa steg vara att välja ut ett avfall, separera komponenterna, mala ner dessa till lämplig storlek och sedan mäta de olika blandningarna med isoterm kalorimetri.

Med kombinationen av 1 m³-metoden och isoterm kalorimetri kan man alltså studera hur ett material beter sig i bulkform och har också förutsättningar att studera hur olika ingående komponenter påverkar självuppvärmningen. Det innebär att man med dessa metoder har verktyg att utreda orsaken till en specifik brand, utreda vilka komponenter av ett visst avfall som främst bidrar till självuppvärmningen, utreda hur en viss blandning, eller specifika lagringsförhållanden, beter sig i förhållanden till en annan, etc.

Karaktäriseringen ger information och data som kan användas som underlag för beräkning av säkra lagringsvolymer. Men man såg i projektet att det inte verkar vara möjligt att göra en förenklad värmebalansberäkning, i alla fall inte för ett så inhomogent avfall som pilotavfallet SLF. Även en mer detaljerad matematisk modell skulle vara mycket komplicerad att ställa upp och lösa för ett inhomogent avfall där självantändningen sker i lokal "hotspots". Men det krävs en kompletterande undersökning med fler inhomogena avfallsmaterial för att kunna svara möjligheten att utföra prediktiva beräkningar av säkra avfallsvolymer.

7 Litteraturreferenser

- [1] Blomqvist P., Persson B., and Simonson M., "Fire Emissions of Organics into the Atmosphere", Fire Technology, 43 (2007) 213-231.
- [2] Lönnermark, A., Persson, H., Blomqvist, P., and Hogland, W., "Biobränslen och avfall

 Brandsäkerhet i samband med lagring", SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut, SP Rapport 2008:51, Borås, Sweden (in Swedish), 2008.
- [3] Lönnermark, A., Persson, H., Blomqvist, P., Larsson, I., Rahm, M., Dahl, J., Lindholst, S., and Hansen, P. L., "Self-heating and Off-gassing from Biomass Pellets during Storage", World Bioenergy 2012, Jönköping, Sweden, 29-31 May, 2012.
- [4] Larsson, I., Blomqvist, P., Lönnermark, A., and Persson, H." Medium-scale reference tests and calculations of spontaneous ignition in wood pellets - the LUBA project", SP Rapport 2012:50, Borås, Sweden, 2012.
- [5] Horii, M., and Iida, S., "Study of spontaneous combustion for automobile shredder residue (ASR)", JSAE Review, 20, 395-400, 1999.
- [6] SS-EN 14899:2005, "Karaktärisering av avfall Provtagning Riktlinjer för upprättande och tillämpning av en provtagningsplan", SIS, 2005.
- [7] Chen, X. D., and Chong, L. V., "Some Characteristics of Transient Self-Heating Inside an Exothermically Reactive Porous Solid Slab", Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B 73, 101-107, 1995.
- [8] Lönnermark, A., Blomqvist, P., Persson, H., Rahm, M., and Larsson, I., "Use of smallscale methods for assessment of risk for self-heating of biomass pellets", SP Technical Research Institute of Sweden, SP Report 2012:49, Borås, Sweden, 2012.
- [9] Chen, X. D., and Chong, L. V., "Some Characteristics of Transient Self-Heating Inside an Exothermically Reactive Porous Solid Slab", Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B 73, 101-107, 1995.
- [10] TA Instruments, "TAM AIR", Brochure from TA Instruments, 2011.
- [11] Babrauskas, V., Ignition Handbook, Fire Science Publishers, Issaquah, WA, USA, 2003.
- [12] M. Gustavsson, N.S. Saxena, E. Karawacki och S.E. Gustafsson, "Specific Heat Measuremetns with the Hot Disk Thermal Constants Analyser" Thermal Conductivity, 23, 56-65 (1996).

[13] M. Nelson och X.D. Chen, Survey of experimental work on the self-heating and spontaneous combustion of coal, Reviews in Engineering Geology (2007) vol. 18, p. 31.

A Ritningar storskalig provningsbehållare

A.1 Mätpositioner vid Test 1A, Test 1, Test 2A och Test 2



Figur 33. Ritning på försöksbehållaren med mätpunkter utmärkta och numrerade. (a) Snitt i det vertikala planet S-N. (b) Snitt i det vertikala planet W-E.



Figur 34. Ritning på försöksbehållaren med mätpunkter utmärkta och numrerade. Horisontellt snitt genom centrum av behållaren.

A.2 Mätpositioner vid Test 2B



Figur 35. Ritning på försöksbehållaren med mätpunkter utmärkta och numrerade. (a) Snitt i det vertikala planet S-N. (b) Snitt i det vertikala planet W-E.



Figur 36. Ritning på försöksbehållaren med mätpunkter utmärkta och numrerade. Horisontellt snitt genom centrum av behållaren.

B Information från materialanalys

B.1 Analys av SLF batch A



RAPPORT

Mathias Johansson SP Kemi, Material och Ytor 010-516 56 69 mathias.johansson@sp.se Datum Betesting 2013-06-12 3F010972 Sida 1 (3)

Stena Metall AB Hitomi Lorentsson Box 4088 400 40 GÖTEBORG

Analys av SLF

Föremål

Ett prov SLF insänt av uppdragsgivaren.

Provmärkning och provmängd:

SLF Halmstad 13-04-29, ca 1,3 kg

Förpackning: Ankom SP: Provningsdatum: Plastpåse 2013-05-21 Vecka 21-23, 2013.

Uppdrag

Bestämning av fukt, aska, kol, väte, kväve, syre, svavel, klor, fluor, brom, huvudelement, spårelement, kalorimetriskt värmevärde samt beräkning av effektivt värmevärde .

Metod

Total fukt:	SS-EN 14774-2
Aska:	mod. SS-EN 14775
Svavel:	SS-EN 15289 (svavelanalysator)
Klor:	SS-EN 15289 A (jonkromatografi)
Fluor:	Bestämt med jonkromatografi
Brom:	Bestämt med ICP-OES
Kol, väte, kväve:	SS-EN 15104
Syre:	Beräknat som differens
Värmevärde:	SS-EN 14918 (likvärdig med ISO 1928)
Huvudelement:	
- Al, Si, Fe, Mn, Ti, Ca, Mg, Ba, Na,	mod. ASTM D 3682 (ICP-OES)
- K, P	
Spårelement:	
-As, Pb, Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Zn, V, Mo:	mod. ASTM D 3683 (ICP-OES)
Sb, Tl, Sn, Se:	Bestämt med ICP-OES
Kvicksilver:	EPA 7473
Kvantifiering av bortplockad metallandel:	Röntgenfluorescens (XRF)

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Postachess	Besöksadress	Thr/Fax/E-post	
SP	Västeräsen	010-516 50 00	
Box 857	Brinellgatan 4	033-13 55 02	
501 15 BORÁS	504 62 BORÁS	info@sp.se	

Detta dokument fär endast återges i sin helhet, om inte SP i förväg skriftligen godkänt annat.



RAPPORT

Datum Beteckning 2013-06-12 3F010972 Sida 2 (3)

Resultat

På prov i inlämningstillstånd	
Total fukt, vikt-%	13,5
På torrt prov	
Aska, vikt-%	49,8
Klor, Cl, vikt-%	1,1
Svavel, S, vikt-%	0,27
Fluor, F, vikt-%	0,05
Kol, C, vikt-%	34,5
Väte, H, vikt-%	4,4
Kväve, N, vikt-%	1,0
Syre, O, (diff) vikt-%	9,0
Brom,Br, mg/kg	280
Kalorimetriskt värmevärde	
vid konstant volym, MJ/kg	16,30
Effektivt värmevärde	
vid konstant tryck, MJ/kg	15,36

På torrt prov	
Aluminium, Al, vikt-%	3,78
Kisel, Si, vikt-%	5,15
Järn, Fe, vikt-%	13,7
Titan, Ti, vikt-%	0,34
Mangan, Mn, vikt-%	0,16
Magnesium, Mg, vikt-%	0,64
Kalcium, Ca, vikt-%	2,45
Barium, Ba, vikt-%	0,40
Natrium, Na, vikt-%	0,67
Kalium, K, vikt-%	0,91
Fosfor, P, vikt-%	0,18
Koppar, Cu, vikt-%	3,97
Zink, Zn, vikt-%	1,95

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

SP 302



RAPPORT

Datam Batechning 2013-06-12 3F010972

Sita 3 (3)

Resultat

På torrt prov		
Vanadin, V, mg/kg	28	
Krom, Cr, mg/kg	1100	
Kobolt, Co, mg/kg	32	
Nickel, Ni, mg/kg	800	
Bly, Pb, mg/kg	1600	
Kadmium, Cd, mg/kg	15	
Molybden, Mo, mg/kg	95	
Arsenik, As, mg/kg	27	
Tallium, Tl, mg/kg	<10	
Antimon, Sb, mg/kg	260	
Tenn, Sn, mg/kg	200	
Selen, Se, mg/kg	<10	
Kvicksilver, Hg, mg/kg	1,8	

Alla resultat är beräknade på den totala provmängden inklusive bortplockad metallandel.

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut SP Kemi, Material och Ytor - Oorganisk analytisk kemi Utfört av Granskat av Mathias Johansson

Conny Haraldsson

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

B.2 Analys av SLF batch B



RAPPORT Kentakreers Mathias Berglund SP Kemi, Material och Ytor 010-516 56 69

mathias.berglund@sp.se

2013-11-07 3F020017

5ta 1 (3)

Stena Recycling AB Hitomi Lorentsson Box 1009 301 10 HALMSTAD

Analys av SLF

Föremål

Ett prov SLF insänt av uppdragsgivaren.

Provmärkning och provmängd: Provmängd: Förpackning: Ankom KM: Provningsdatum:

SLF till SP 2013-08-27 Ca 1,7 kg Plastpåse 2013-10-10 Vecka 42-45, 2013.

Uppdrag

Bestämning av fukt, aska, kol, väte, kväve, syre, svavel, klor, fluor, brom, huvudelement, spårelement, kalorimetriskt värmevärde samt beräkning av effektivt värmevärde .

Metod

Total fukt: Aska: Svavel: Klor: Fluor: Brom: Kol, väte, kväve: Syre: Värmevärde: Huvudelement: - Al, Si, Fe, Mn, Ti, Ca, Mg, Ba, Na, - K, P Spårelement: -As, Pb, Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Zn, V, Mo: Sb, Tl, Sn, Se: Kvicksilver: Kvantifiering av bortplockad metallandel:

SS-EN 14774-2 mod. SS-EN 14775 SS-EN 15289 (svavelanalysator) SS-EN 15289 A (jonkromatografi) Bestämt med jonkromatografi Bestämt med ICP-OES SS-EN 15104 Beräknat som differens SS-EN 14918 (likvärdig med ISO 1928)

mod. ASTM D 3682 (ICP-OES)

mod. ASTM D 3683 (ICP-OES) Bestämt med ICP-OES EPA 7473 Bestämts med röntgenfluorescens (XRF)

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

Besöksadvess

Västeräsen

Postadress SP Box 857 501 15 BORAS

Tin / Fax / E-oost 010-516 50 00 033-13 55 02 Brineligatan 4 504 62 BORAS info@sp.se

Detta dokument får endast återges i sin helhet, om inte SP i förvåg skriftligen godkänt annat.



RAPPORT

Datum Beteckning 2013-11-07 3F020017 5ite 2 (3)

Resultat

På prov i inlämningstillstånd	
Total fukt, vikt-%	18,8
På torrt prov	
Aska, vikt-%	56,9
Klor, Cl, vikt-%	0,84
Svavel, S, vikt-%	0,27
Fluor, F, vikt-%	0,08
Kol, C, vikt-%	26,0
Väte, H, vikt-%	3,2
Kväve, N, vikt-%	0,70
Syre, O, (diff) vikt-%	12
Brom,Br, mg/kg	170
Kalorimetriskt värmevärde	
vid konstant volym, MJ/kg	13,89
Effektivt värmevärde	
vid konstant tryck, MJ/kg	13,19

På torrt prov	
Aluminium, Al, vikt-%	2,56
Kisel, Si, vikt-%	7,05
Järn, Fe, vikt-%	16,0
Titan, Ti, vikt-%	0,39
Mangan, Mn, vikt-%	0,21
Magnesium, Mg, vikt-%	0,65
Kalcium, Ca, vikt-%	2,75
Barium, Ba, vikt-%	0,33
Natrium, Na, vikt-%	0,83
Kalium, K, vikt-%	0,55
Fosfor, P, vikt-%	0,14
Koppar, Cu, vikt-%	2,81
Zink, Zn, vikt-%	2,33

Alla resultat är beräknade på den totala provmängden inklusive bortplockad metallandel.

SP 302

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut



RAPPORT

2013-11-07 Beleckning 3F020017 Side 3 (3)

Resultat

På torrt prov	
Vanadin, V, mg/kg	63
Krom, Cr, mg/kg	1200
Kobolt, Co, mg/kg	65
Nickel, Ni, mg/kg	720
Bly, Pb, mg/kg	2100
Kadmium, Cd, mg/kg	19
Molybden, Mo, mg/kg	72
Arsenik, As, mg/kg	14
Tallium, Tl, mg/kg	<15
Antimon, Sb, mg/kg	200
Tenn, Sn, mg/kg	140
Selen, Se, mg/kg	<15
Kvicksilver, Hg, mg/kg	1,2

Alla resultat är beräknade på den totala provmängden inklusive bortplockad metallandel.

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut SP Kemi, Material och Ytor - Oorganisk analytisk kemi Utöri av Granskat av

Mathies Berglund

Marcus Vestergren

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut

C Detaljerad data ugnsförsök



C.1 Temperaturgrafer från ugnstest

Figur 37. Ugnstest vid 145 °C. CP inträffar efter 331 min då C1 överstiger alla andra temperaturer, T_{CP}=145,6 °C.



Figur 38. Ugnstest vid 145 °C. CP inträffar efter 359 min då C1 överstiger alla andra temperaturer, T_{CP}=153,6 °C.



Figur 39. Ugnstest vid 150 °C. CP inträffar efter 372 min då C1 överstiger alla andra temperaturer, T_{CP}=165,4 °C.



Figur 40. Ugnstest vid 160 °C. CP nås aldrig då självuppvärmningen accelererar utanför centrum av trådkorgen och C1 aldrig når högst temperatur under den tid testet pågår.



Figur 41. Ugnstest vid 170 °C. CP nås aldrig då självuppvärmningen accelererar utanför centrum av trådkorgen och C1 aldrig når högst temperatur under den tid testet pågår.



Figur 42. Ugnstest vid 180 °C. Självuppvärmningen accelererar utanför centrum av trådkorgen och data kan inte användas.



Figur 43. Ugnstest vid 190 °C. Självuppvärmningen accelererar utanför centrum av trådkorgen och data kan inte användas.



Figur 44. Ugnstest vid 200 °C. Crossing point nås aldrig då självuppvärmningen accelererar utanför centrum av trådkorgen och C1 når aldrig högst temperatur.

D Detaljerad data isoterm kalorimetri

D.1 Värmeproduktionsgrafer och uppmätta data

Tabell 6.	Maximal	uppmätt	värmeproduktion	(HRR)	vid	isoterm	kalorimetri	med	SLF
	batch B.								

Temperatur	Maximal Värmeproduktion - HRR (mW/g)					
(°C)	Ampull 1	Ampull 2	Ampull 3	Ampull 4	Medel- värde	
					varue	
40	0,29	0,32*	0,33	0,23	0,29	
60	0,47	0,37	0,35	0,27	0,36	
80	0,95	1,04	0,93	_**	0,97	

* Uppskattat värde baserat på HRR-grafen vid 40 °C. Störningarna i början av provet gör det inte möjligt att avläsa maximal värmeproduktion.

** Misslyckat delförsök där störningar gjorde provresultat osäkra.



Figur 45. HRR-graf från försök vid 40 °C med isoterm kalorimetri. Som synes gör störningarna att maximum är svårt att urskilja, speciellt för de två första ampullerna (blå och röd färg).



Figur 46. Samma graf som Figur 45 men kortare tid på x-axeln. Här kan man se att den första ampullen (blå kurva) faktiskt erhåller ett maximum efter störningarna. För den andra ampullen däremot (röd kurva) fick maximum uppskattas.



Figur 47. HRR-graf från försök vid 60 °C med isoterm kalorimetri. Maximum för respektive ampull går att utläsa när störningarna avtagit.



Figur 48. HRR-graf från försök vid 80 °C med isoterm kalorimetri. Maximum för respektive ampull inträffar nära störningarna men går ändå att avläsa.



Figur 49. Samma graf som Figur 48 men kortare tid på x-axeln. Här kan man tydligare urskilja maximum för respektive ampull efter störningarna.


E Detaljerad data storskaliga självuppvärmningsförsök

E.1 Test 1A

















E.2 Test 1





















E.3 Test 2A



















E.4 Test 2B













E.5 Test 2

























F Foton på material tagna från pyrolyskärnan i test 2



Figur 50. Foto på föremål **A** utsorterat från pyrolyskärnan i Test 2.



Figur 51. Foto på föremål **B** utsorterat från pyrolyskärnan i Test 2.



Figur 52. Foto på föremål **C** utsorterat från pyrolyskärnan i Test 2.



Figur 53. Foto på föremål **D** utsorterat från pyrolyskärnan i Test 2.



Figur 54. Foto på föremål **E** utsorterat från pyrolyskärnan i försök 2.



WASTE REFINERY

SP Sveriges Tekniska Forskningsinstitut Box 857, 501 15 Borås wasterefinery@sp.se www.wasterefinery.se