

DeToxoLys

Detoxification and recycling of plastic waste streams by solvolysis

Richard Sott
richard.sott@ri.se
+46 702905789

FORMAS 

 **ivl**
Swedish Environmental
Research Institute

RI
SE

Varför återvinns så liten andel av vårt plastavfall?

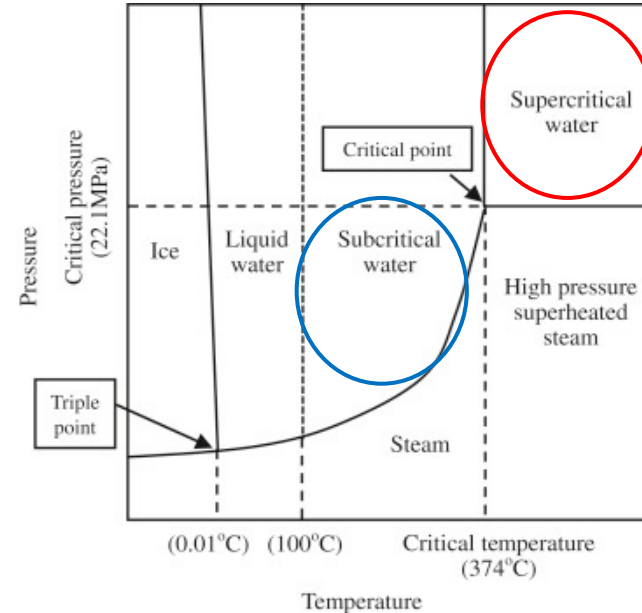
- **Plast = komplicerad blandning av polymerer + tillsatser**
- **Plastmaterial består ofta av blandade polymerer, laminat eller kompositer**
- **Tillsatser är bla färger, mjukgörare, flamskydd, antioxidanter och processmedel**



Det är svårt att återvinna kontaminerade (blandade) plastströmmar – leder till stor andel rejekt som går till förbränning eller deponi

Är det möjligt att rena plastavfall så att en högre andel kan återvinnas?

- Solvolys = "upphetning i vatten under subkritiska förhållanden" bryter ner föroreningar och vissa plaster
- Kan man styra solvolysen för att separera plast av högt värde från föroreningar?
- Bildar solvolys av plastavfall nya farliga föreningar?



Plastavfall i fokus för projektet

Identifierade strömmar av plastavfall med låg återvinningsgrad:

- Byggavfall
- Elektronikavfall (WEEE)
- Fordonsplast
- Rejekt från plaståtervinningsbolag

Anledningar till att de inte blir återvunna:

- Höga halter SVHC (ftalater, flamskydd, tungmetaller)
- Stor andel klor, brom och fluor (tex PVC)
- Blandningar av många olika polymerer



Föreningar som orsakar problem i kemiska återvinningsprocesser

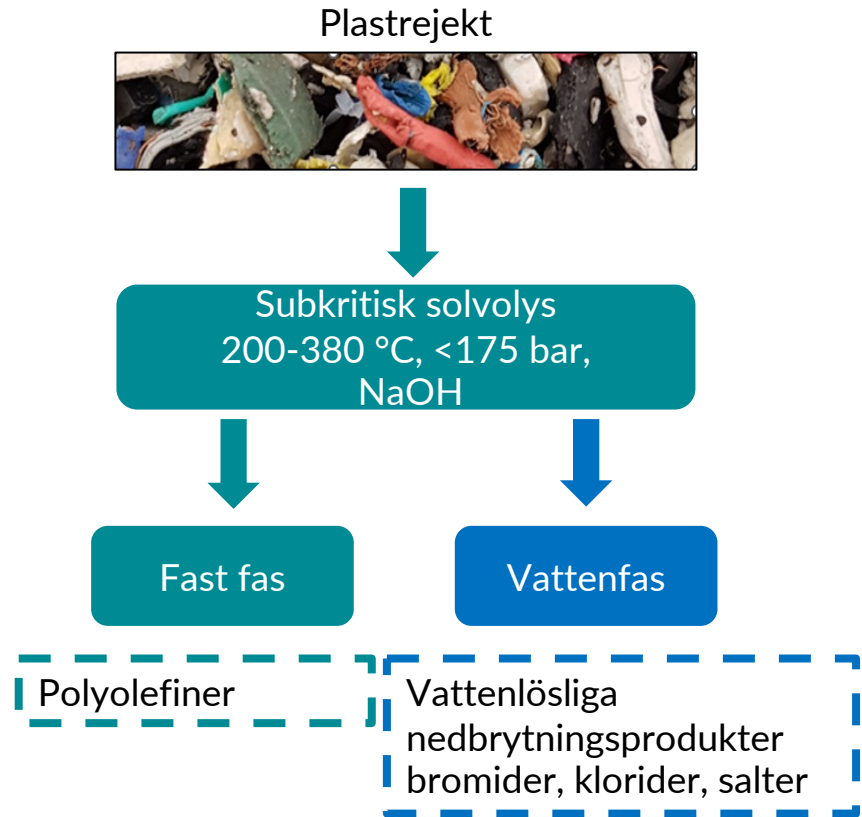
- **Halogener** – bildar syror, korrosiva gaser och ger hög andel förkolnad rest
- **Metaller** – katalyserar oönskade reaktioner och bildar salter
- **Kväveinnehållande föreningar**
- **Syrenehållande föreningar**

Pyrolys accepterar vanligtvis inte material med höga halter av Cl, Br, N eller O

Solvolys är användbar för alla dessa föreningar

Kemisk återvinning via solvolys

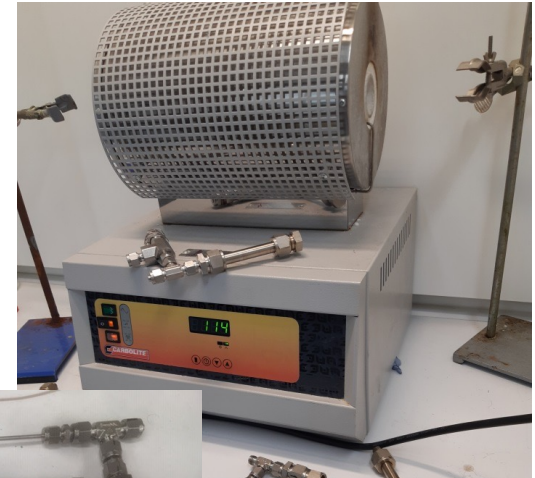
- **Nedbrytning av organiska föreningar i subkritiskt vatten**
 - Organiska tillsatser hydrolyseras till vattenlösliga föreningar, ett vax eller en olja
- **Polymerer som påverkas**
 - PET, PC, PU och PA bryts ner till sina respektive monomerer
 - ABS och PVC delvis nedbrytning
 - Polyolefiner (PP, PE, PS) ej synligen påverkade efter 30 min vid 350 °C
- **Mål: Nedbrytning av hälsofarliga tillsatser vid lägsta möjliga temperatur med minimal nedbrytning av polyolefiner**



Utrustning för solvolys i labbskala

Vår utrustning i labbskala är utformad för screening av olika reaktioner i subkritiskt vatten

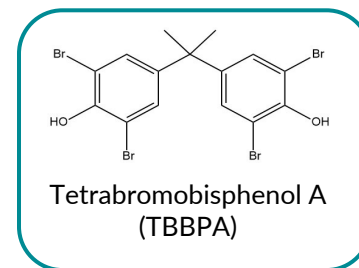
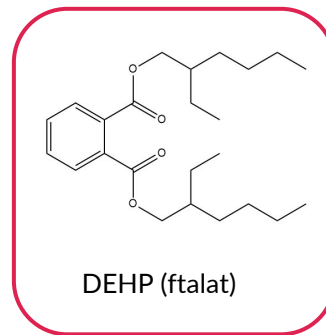
- Reaktorkärl i rostfritt stål 8 ml
- Temp: 200-380 °C, uppvärmda i rörugn
- Lösningemedel: Vatten och alkoholer
- Max koncentration av fast prov 0,2 g/ml
- Tillsatser använda: NaOH, KOH metaller/salter, syror, glykoler
- Överströmningsventiler för tryck upp till 180 bar



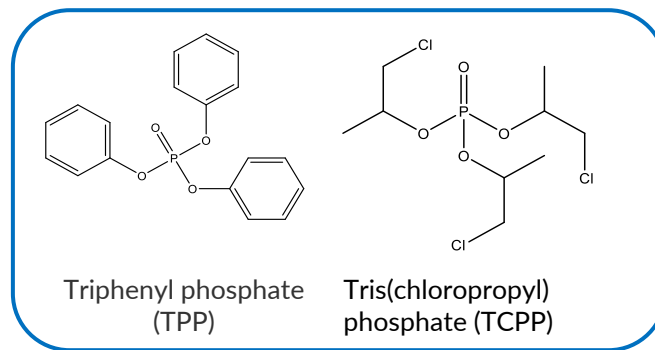
Jämförande studie i nedbrytning av tillsatser

Studien baseras på tre grupper av hälsofarliga tillsatser som hindrar återvinning:

- **Ftalater**
- **Bromerade flamskydd**
- **Organiska fosfater, inkl klorerade**

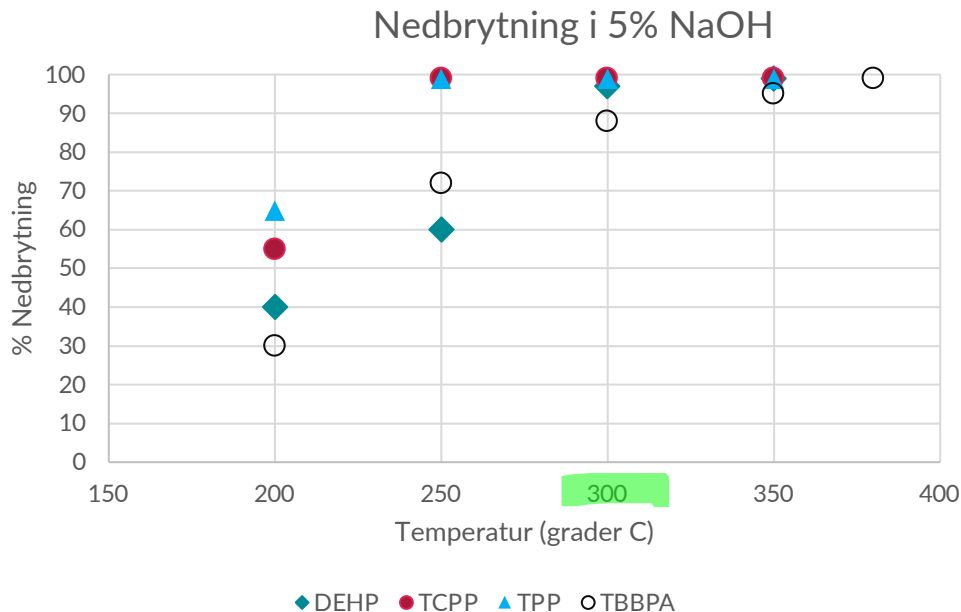


Test med 100-800 ug för varje förening i 4 ml vatten (5% NaOH) i 30 min, följt av sänkning av pH <5. Extraktion med organiskt lösningsmedel som analyseras med GC-MS



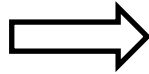
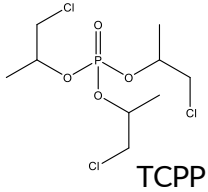
Resultat solvolys av tillsatsämnen i vattenlösning

- Test av solvolys vid 200 ° C - 380 ° C
Reaktionstid: 30 min
- Alla föreningar bryts ner helt vid 300-350 ° C
- Fosfaterna bryts ner snabbast, sen ftalaten och sist det bromerade flamskyddet (TBBPA)
- Utan NaOH eller annan bas går nedbrytningen mycket långsammare för ftalater och bromerade flamskydd

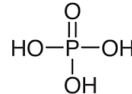


Nedbrytningsprodukter

Analyserade med GC-MS, headspace GC-MS och LC-MS

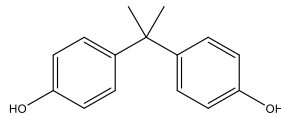
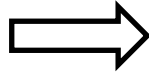
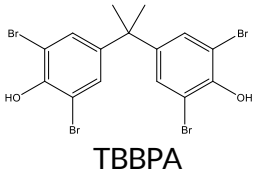


Isopropanol

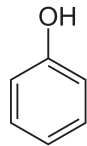
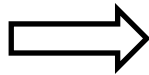
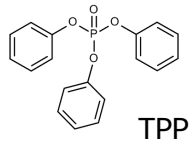
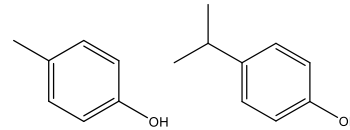


Phosphate

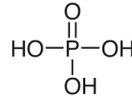
I huvudsak



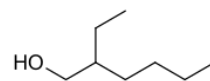
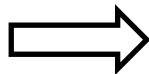
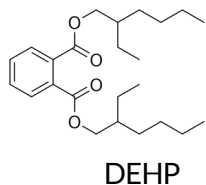
BPA



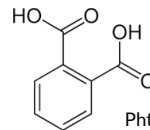
Phenol



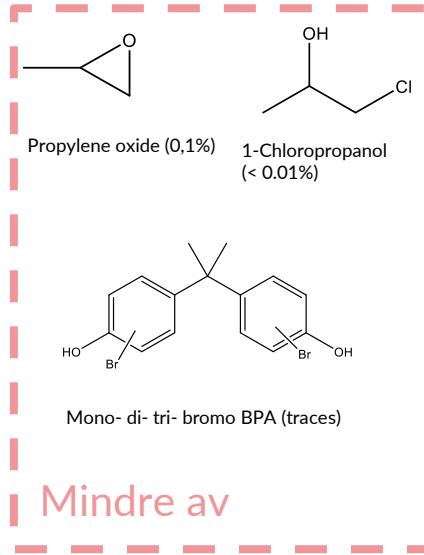
Phosphate



Ethylhexanol



Phthalic acid



Nedbrytningsprodukter, generella observationer

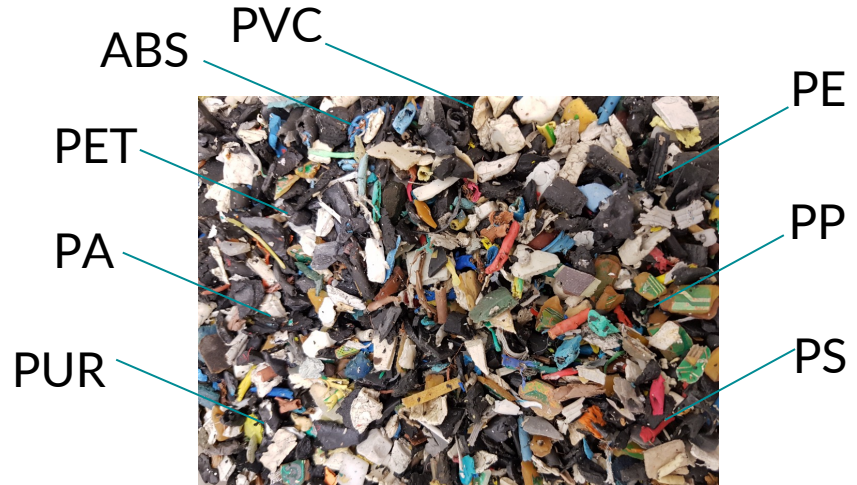
- De flesta nedbrytningsprodukterna kan enkelt separeras från plasten och hamnar i vattenfasen
- De klorerade fosfaterna bildar ytterst små mängder klorerade alkoholer – de reagerar vidare till alkoholer
- Ftalater bildar vattenlösliga alkoholer och syror
- Bisfenoler och fenoler bildas från TBBPA och PC
- Bromerade nedbrytningsprodukter avbromeras först vid ökad temp och tid

Solvolyse på WEEE - plastavfall från elektronik

I projektet har vi använt blandat elektronikavfall för solvolysesperiment

Innehåll av tillsatser (identifierade via GC-MS och XRF)

- Ftalater (DEHP, DINP, DIDP)
- Alternativa mjukgörare (DOTP, trimellitate)
- Fosfater (TPP och TXP)
- Bromerade föreningar (TBBPA-baserad polymer)

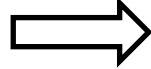


Solvolyt på WEEE – metodik och analys

Plastavfall



Solvolyt
250-350 °C



Vattenfas



Extraktion, analys

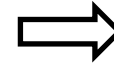
+



Fast plastfraktion



Extraktion, analys. Utbyte beräknat med jämförande extraktion och analys av startmaterial före solvolys



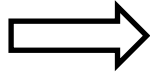
Analys av brom och tungmetaller med XRF

Solvolyt på WEEE – Resultat

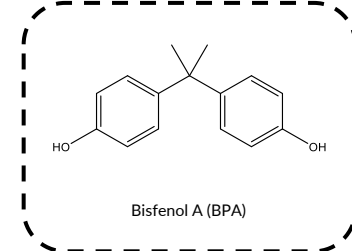
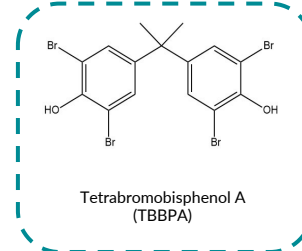
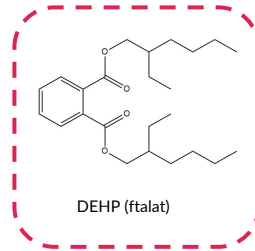
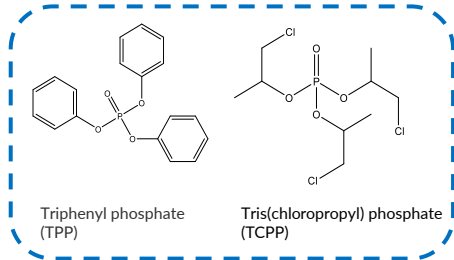
Plastavfall



Solvolyt
250-350 °C



- Organiska fosfater – Bryts ner i vatten vid 250 C
- Ftalater och mjukgörare – Bryts ner i NaOH vid 300 C
- Bromerade flamskydd - Bryts ner långsamt vid 350 C
- Polykarbonat bildar bisfenol A



Vad krävs för att sätta igång Detoxolys-fabriken?

- Tryckkärl som tål basisk miljö och tryck upp till 180 bar
- Värm <math><0,2\text{ kg mald plast/liter i NaOH 5\% vid }330\text{ C i }30\text{ min}</math>

Leverans

- Plast fri från ftalater, bromerade flamskydd och fosfater
- Mjukgörare bryts ner till alkoholer och syror
- Klorerade fosfater bryts ner till icke-klorerade alkoholer
- Bromerade föreningar bryts ner men kräver längre reaktionstid eller högre temperatur jämfört med fosfater och ftalater

Framtida utmaningar

- Utvinning av värdefulla kemikalier från vattenfasen
- Hantering av hälsofarliga nedbrytningsprodukter från bla polyuretan och polykarbonat
- Utvärdering av den tvättade plasten



DeToxoLys

Detoxification and recycling of
contaminated plastic waste streams by
solvolysis

Collaboration:

RISE Research Institutes of Sweden
Swedish Environmental Research Institute (IVL)

Richard Sott
richard.sott@ri.se
+46 70 290 57 89

Cecilia Mattsson
cecilia.mattsson@ri.se
+46 72 246 08 53

Tomas Rydberg
tomas.rydberg@ivl.se
+46 107 88 68 13

Henric Lassesson
henric.lassesson@ivl.se
+46 107 88 66 46



FORMAS 


Swedish Environmental
Research Institute

RI
SE