

**Notat om grænseværdier for
NO_x og CO for naturgas- og ga-
soliefyrede fyringsanlæg fra 120
kW til 50 MW (indfyret effekt)**

JUNI 1999

Udarbejdet af
Knud Christiansen
Akademiingeniør
dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ
21. Juni 1999

Resumé

Der er udarbejdet et forslag til grænseværdi for NO_x og CO for naturgas- og gasoliefyrede fyringsanlæg med en indfyret effekt større end 120 kW men mindre end 50 MW¹. Forslagene tager udgangspunkt i, hvad det rent teknisk er muligt at stille som vilkår ved primære tiltag, det vil sige tiltag, der begrænser dannelsen af NO_x og CO i selve forbrændingsprocessen (ingen egentlig rensning).

I undersøgelsen indgår resultaterne af en lang række målinger på eksisterende anlæg.

I det udarbejdede notat foreslås grænseværdier for NO_x (nitrogenoxider) på 110 $\text{mg}/\text{m}^3(\text{n,t})$ for gasolie og på 65 $\text{mg}/\text{m}^3(\text{n,t})$ for naturgas.

På grund af de fysiske forhold under forbrændingen vil ovenstående krav bevirke, at der samtidigt skal stilles krav til CO (kulmonooxid), for at denne emission ikke bliver uacceptabel høj. Der foreslås derfor en grænseværdi på 100 $\text{mg}/\text{m}^3(\text{n,t})$ for gasolie og på 50 $\text{mg}/\text{m}^3(\text{n,t})$ for naturgas.

Alle foreslåede grænseværdier er ved en referencetilstand på 10% O_2 . Det er endvidere vurderet, at alle værdier burde være opnåelige ved primære tiltag.

¹ 120 kW svarer til 10 m^3 naturgas/time eller 10 kg gasolie/time. 50 MW svarer til 4500 m^3 naturgas/time eller 4500 kg gasolie/time.

Indhold

RESUME	2
1 INDLEDNING	4
2 BAGGRUND	5
3 RESULTATET AF NO_x-MÅLINGER PÅ EKSISTERENDE ANLÆG	8
4 TEKNISK MULIGE PRIMÆRE TILTAG	10
5 EKSISTERENDE GRÆNSEVÆRDIER	11
6 LITTERATURLISTE	13

1 Indledning

Miljøstyrelsen har anmodet dk-TEKNIK om at fremkomme med forslag til en vejledende emissionsgrænseværdi for NO_x gældende for fyringsanlæg mindre end 50 MW (indfyret effekt) ved anvendelse af naturgas og gasolie. Grænseværdien skal tage udgangspunkt i, hvad der rent teknisk er muligt at stille som vilkår ved primære tiltag, d.v.s. tiltag, der begrænser dannelsen af NO_x gennem tiltag ved brænderen eller selve kedlen.

2 Baggrund

NO_x-dannelse

Ved forbrændingsprocesser dannes blandt andet nitrose gasser, nitrogenoxider. De mest dominerende er nitrogenoxid (NO) og nitrogendioxid (NO₂). Disse to gasser omtales sammenhængende som NO_x. NO_x-emissionen beregnes vægtmæssigt som NO₂². I røggassen fra forbrændingsprocessen vil typisk 90 - 95% (molfordhold) af den samlede NO_x-emission bestå af NO, resten vil være NO₂.

I atmosfæren oxideres NO til NO₂, der igen kan omdannes til HNO₃ (salpetersyre). Dette sker bl.a. ved reaktion med ozon (O₃) eller carbonhydrider. Salpetersyre medvirker til forurening af nedbøren.

Ved forbrænding af brændsler er følgende mekanismer for dannelse af NO_x dominerende:

- termisk NO-dannelse
- prompte NO-dannelse

NO dannes primært i flammen. Afgørende faktorer for dannelsen er bl.a. O₂-koncentration, opholdstid og temperatur. Den største NO-dannelse opnås ved svagt overstøkiometrisk forbrænding, d.v.s. forbrænding med oxygenoverskud.

NO-dannelsen er endvidere afhængig af indeholdet af kvælstof i det brændsel, der anvendes.

CO-dannelse (carbonmonooxid)

Ved forbrænding vil brændslets indhold af kulstof (C) oxideres til kulstoffer (CO₂ og CO). Er der ikke tilstrækkelig med ilt tilstede til en fuldstændig forbrænding (understøkiometrisk forbrænding), vil der dannes CO samt uforbrændte carbonhydrider (UHC), herunder PAH (Polycykliske Aromatiske Kulbrinter) m.m. En reduktion af oxygen med det formål at begrænse NO-dannelsen kan

² NO_x-emissionen d.v.s. den samlede emission af NO + NO₂ måles normalt i ppm NO_x, hvilket er det samme som ml/NO_x /m³ røggas. Ved 0 °C og 101,3 kPa er volumen af 1 g mol gas 22.400 ml. 1 g mol NO₂ vejer 14 + 16 x 2 = 46 g eller 46.000 mg. Atomvægten af nitrogen og ilt er henholdsvis 14 og 16.

1ppm NO_x = 1/22.400 x 46.000 = 2,05 mg NO₂/m³ ved 0°C og 101,3 k Pa (ppm er uafhængig af tryk og temperatur).

således give anledning til andre væsentlige uønskede emissioner af bl.a. CO.

Det er derfor nødvendigt samtidig at fastlægge en emissionsgrænseværdi for CO.

Reduktion af NO_x

Såfremt man ønsker at reducere NO-dannelsen **ved forbrændingsprocessen**, kan dette gøres ved at:

- nedsætte den maksimale forbrændingstemperatur
- formindske opholdstiden ved maksimal temperatur
- mindske O₂-koncentrationen i reaktionszonen

Røggasmængder ved naturgas- og gasoliefyring

Ved forbrænding af naturgas kan anvendes følgende formel til beregning af røggasmængden:

$$\begin{aligned} \text{Røggasmængde:} &= \frac{138}{\% \text{ CO}_2} m^3 (n, t) / \text{kg brændsel (1 m}^3 \text{ naturgas} \\ &= 0,81 \text{ kg naturgas) (1).} \end{aligned}$$

(n,t) angiver tør røggas ved normaltilstanden, d.v.s. temperaturen 0°C og trykket 101325 Pa.

Forbrændingen af gasolie giver anledning til dannelsen af følgende røggasmængde:

$$\begin{aligned} \text{Røggasmængde:} &= \frac{159}{\% \text{ CO}_2} m^3 (n, t) / \text{kg brændsel (1 l gasolie =} \\ &0,87 \text{ kg gasolie) (2).} \end{aligned}$$

Der dannes ca. 0,25 m³(n,t) røggas/MJ ved støkiometrisk forbrænding. Denne størrelse er uafhængig af, om der anvendes naturgas eller gasolie.

Der kan opstilles følgende ligninger til omregning mellem røggaskoncentration og emission (mg NO₂/MJ):

$$1 \text{ mg/m}^3(n,t) \text{ NO}_2 \approx 0,25 \times \lambda_r \text{ mg NO}_2/\text{MJ (3)}$$

$$1 \text{ ppm NO}_2 \approx 0,50 \times \lambda_r \text{ mg NO}_2/\text{MJ (4)}$$

hvor λ_r angiver oxygenoverskuddet ³.

Når der afbrændes naturgas eller gasolie, kan dette ske ved forskelligt overskud af oxygen (λ_r). Dette medfører forskellige røggasmængder. I tabel 1 er angivet typiske referenceværdier og omregningsfaktorer i forhold til ligninger 3 og 4.

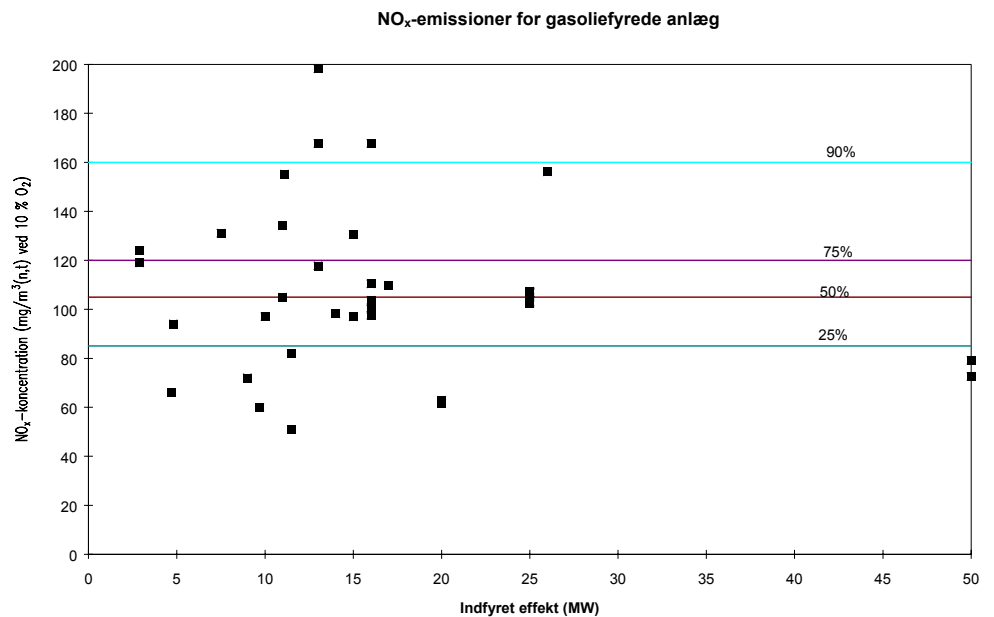
Tabel 1. Omregningsfaktorer ved forskellige overskud af oxygen

Parameter	O ₂ %					
	3	5	6	7	10	15
λ_r	1,17	1,31	1,4	1,5	1,9	3,5
1 ppm NO ₂	0,58	0,65	0,70	0,75	0,95	1,75
1 mg/m ³ (n,t)	0,29	0,33	0,35	0,38	0,48	0,88

³ λ_r er forholdet mellem den tilførte luftmængde og den teoretisk nødvendige luftmængde.

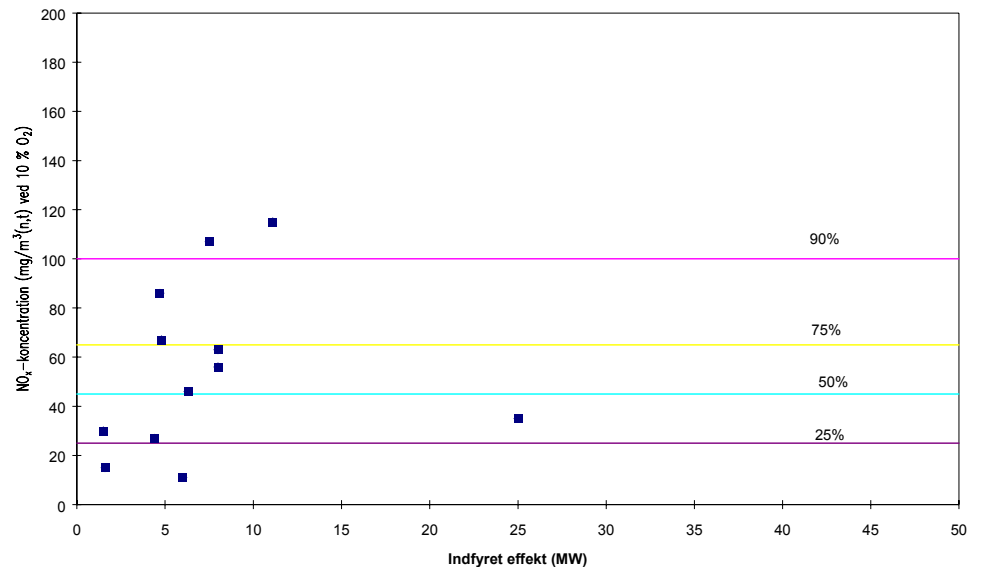
3 Resultatet af NO_x-målinger på eksisterende anlæg

dk-TEKNIK har i forbindelse med bl.a. vilkår i miljøgodkendelser foretaget målinger af NO_x-emissionen fra forskellige gasolie- og naturgasfyrede anlæg. Anlæggene er hovedsagelig relativt nye anlæg, men der er også målinger fra lidt ældre anlæg. I figur 1 og 2 er vist resultatet af NO_x-målingerne omregnet til 10% O₂ som funktion af den indfyrede brændselsmængde. NO_x-værdierne er beregnet som NO₂.



Figur 1 NO_x -emission fra gasoliefyrede anlæg

NO_x-emissioner fra naturgasfyrede anlæg



Figur 2 NO_x-emissioner fra naturgasfyrede fyringsanlæg

På figurene er der endvidere indtegnet værdierne, hvor henholdsvis 25 til 90% af anlæggene ligger under. Eksempelvis ligger 75% af de gasoliefyrede anlæg, der er målt på, under en emissionskoncentration, på 120 mg/m³(n,t 10% O₂), og 75% af de naturgasfyrede anlæg ligger på 65 mg/m³ (n,t 10% O₂) .

Der er ikke ved angivelse af emissioner taget hensyn til, om anlægget er et damp- eller vandproducerende anlæg. Endvidere er der ikke taget hensyn til, om anlægget er forsynet med forvarmning af forbrændingsluften, eller kedlen har en speciel udformning, herunder størrelsen på fyrrummet. Disse to parametre kan have en væsentlig indflydelse på dannelse af NO.

Ifølge oplysningerne fra brænderleverandører vil der ikke med en moderne brænder være forskel på NO-dannelsen, om brænderen anvendes til fremstilling af damp, eller den anvendes til fremstilling af varmt vand.

4 Teknisk mulige primære tiltag

Ved begrænsning af NO_x i forbrændingszonen findes der i dag to metoder. Ved den ene type reduceres NO_x-emissionen ved foranstaltninger i selve brænderen (low-NO_x-brændere), ved den anden metode sker NO_x-reduktion ved en tilbageføring af en delmængde af røggassen efter kedel til brænderen.

Brænderleverandører har oplyst hvilke brændere, der i dag findes som standard. Leverandørerne har en andel af det danske marked på ca. 90%.

Brænderleverandører oplyser, at NO_x-emissionen fra nye low-NO_x-brændere typisk ligger på ca. 50 mg/m³(n,t) ved 10% O₂ for gasfyrede anlæg og 75 mg/m³(n,t) ved 10% O₂ ved gasoliefyrede anlæg. Ved speciel udformning af fyringsanlæg og et højt nitrogenindhold i brændslet kan disse værdier ikke forventes overholdt. Meromkostningerne til brændere med NO_x-begrænsning op til 2 - 3 MW er max. 5%.

Ved anlæg større end 2 - 3 MW skal der på nuværende tidspunkt ske en recirkulering af en del af røggassen for at opnå ovennævnte værdier for NO_x-emissionen. Herved bliver brænderprisen forøget med 50%. En brænder til en kedel på 5 MW koster ca. 150.000 kr.

5 Eksisterende grænseværdier

NO_x

Der findes i en del bekendtgørelser grænseværdier for emissionen af NO_x f.eks. for gasturbiner og store fyringsanlæg. I denne sammenhæng vil det være naturligt at sammenligne med bekendtgørelsen for store fyringsanlæg (anlæg større end 50 MW). Denne bekendtgørelse, bekendtgørelse nr. 689 af 15-10-1990 om begrænsning af svovldioxid m.v., angiver 225 mg NO_x/m³ (n,t) ved 3% O₂. Grænseværdien gælder for nye anlæg med anvendelse af naturgas eller gasolie. Omregnet vil dette give en værdi på 65 mg/MJ eller ca. 140 mg/m³(n,t) ved 10% O₂.

I andre lande som Tyskland, Østrig, Norge og Schweiz ligger grænseværdien omregnet til 10% O₂ fra godt 200 mg/m³(n,t) til mindre end 100 mg/m³(n,t) for gasolie og fra godt 100 mg/m³(n,t) til ca. 50 mg/m³(n,t) ved anvendelse af naturgas. De laveste værdier findes i Schweiz og i dele af Tyskland.

CO

I de førnævnte lande er grænseværdien for CO ca. 100 mg/m³(n,t) for gasolie og ca. 50 mg/m³(n,t) ved anvendelse af naturgas. Værdierne er omregnet til 10% O₂. Disse værdier sikrer en fornuftig forbrænding.

Forslag til grænseværdi

På baggrund af de foretagne undersøgelser kan foreslås de i tabel 2 nævnte grænseværdier.

Tabel 2. Forslag til grænseværdier for fyringsanlæg større end 120 kW og mindre end 50 MW

Fyringsmedie	Enhed	NO _x	CO
Gasolie	mg/m ³ (n,t 10% O ₂)	110	100
Naturgas	mg/m ³ (n,t 10% O ₂)	65	50

Disse to grænseværdier svarer til, at ca. 65% af de anlæg, hvor der er målt NO_x, vil ligge under denne værdi. Værdierne for NO_x er målt som NO_x (NO + NO₂), men beregnet som NO₂.

Grænseværdien bør gælde for nye anlæg. For eksisterende anlæg, der skal godkendes, bør der foretages en konkret vurdering af

NO_x-emissionen, anlæg m.v. samt eventuelt fastsættes en overgangsperiode for opnåelse af grænseværdierne, som virksomheden kan overholde.

Et krav til NO_x vil også bevirke, at man samtidig bør stille et krav til CO, for at denne emission ikke bliver uacceptabel høj, jævnfør afsnittet om dannelse af NO_x.

En grænseværdi for CO på 50 mg/m³(n,t 10% O₂) ved anvendelse af naturgas og 100 mg/m³(n,t 10% O₂) ved gasolie. Disse værdier er endvidere på niveau med grænseværdierne i andre lande.

Dokumentation

Dokumentation af vilkårene bør foretages som målinger på ½ - 1 time på hver af de lastpunkter, fyringsanlægget normalt arbejder indenfor. Målinger bør udføres for NO_x efter metoderne VDI 2456 eller US EPA Method 7 og for CO efter metoderne VDI 2459 eller US EPA Method 10.

Omkostninger

Meromkostningerne til brændere med NO_x-begrænsning op til 2 - 3 MW er max. 5%.

Ved anlæg større end 2 - 3 MW skal der på nuværende tidspunkt ske en recirkulering af en del af røggassen for at opnå ovennævnte værdier for NO_x-emissionen. Herved bliver brænderprisen forøget med 50%. En brænder til en kedel på 5 MW koster ca. 150.000 kr.

Prisen for en 5 MW kedel til varmt vand vil udgøre ca. 500.000 kr. eksklusive skorsten. Forslaget til de grænseværdierne vil kun bevirke små besparelse for virksomhederne i skorstensprisen, idet grænseværdierne ikke vil bevirke nogen væsentlig reduktion i skorstenshøjden. Dette skyldes, at i mange tilfælde er svovlindholdet i olien dimensionerende for skorstenshøjden.

Der forventes intet merforbrug af timer i forbindelse med fastlæggelse af grænseværdier hos myndighederne. Dette skyldes bl.a. at myndighederne idag på baggrund af en vurdering f.eks. i forbindelse med en skorstenshøjdeberegning alligevel fastsætter en grænseværdi for NO_x -emissionen.

6 Litteraturliste

dk-TEKNIK for Energiministeriets Forskningsudvalg for produktion og fordeling af el og varme “ Dannelse af POM og NO_x ved forbrænding af naturgas i procesbrændere, Emissionsmålinger, November 1992”.

Die neue TA-luft.

Oplysninger fra brænderleverandører.

Forslag til Dansk Standard for centralvarmefyringsanlæg.