

Filtre med begrænset levetid

Ole Schleicher, Arne Oxbøl, Marianne Kyed Ørbæk

FORCE Technology, Energi & Miljø

Indhold

1	Indledning	5
2	Aktiv kulfiltre	7
2.1	<i>Kulfilter adsorptionskapacitet</i>	8
2.2	<i>Generelt om aktivt kul</i>	8
2.3	<i>Funktionsprincip for aktivt kul anlæg</i>	10
2.4	<i>Adsorptionskapacitet og rensningseffektivitet</i>	11
2.5	<i>Adsorptionskapacitet og isotermkurver</i>	13
2.6	<i>Sammenligning af tre kultypers effektivitet</i>	16
3	Kontrol af kulfiltre ved måling	19
3.1	<i>Måling på kulfilter ved dosering af isobutylene</i>	19
3.2	<i>Måling på kulfilter under normal drift</i>	20
3.2.1	<i>Krav til testmetode</i>	22
3.3	<i>Dimensionering af aktivt kul filter</i>	22
3.3.1	<i>Rensning for ét solvent</i>	24
3.3.2	<i>Rensning for ét solvent i blanding</i>	24
3.3.3	<i>Rensning for flere solventer i blanding</i>	25
3.3.4	<i>Rensning for lugt</i>	25
3.3.5	<i>Generelt</i>	27
3.4	<i>Måleudstyr til kontrol af kulfiltre</i>	27
3.4.1	<i>Sensorer med halvledere</i>	27
3.4.2	<i>Photoakustisk infrarød detektor</i>	28
3.4.3	<i>Thermocouples – måling af varmeudvikling</i>	28
3.4.4	<i>Flammeionisationsdetektor</i>	29
3.4.5	<i>Photoionisationsdetektor</i>	29
3.4.6	<i>Sammenligning af FID og PID målinger</i>	30
3.4.7	<i>Generelt om valg af målemetode</i>	31
3.5	<i>Kontrol af kulfiltre</i>	32
3.6	<i>Eksempler på anvendelse af kulfiltre</i>	32
3.7	<i>Vilkår for kulfiltre</i>	35
3.7.1	<i>Dokumentation for kulfilter kapacitet</i>	36
4	Partikelfiltre	37
4.1	<i>Partikelfiltertyper</i>	38
4.2	<i>Filtermateriale og klassificering</i>	41
4.3	<i>Mikrofiltre</i>	43
4.4	<i>Løsninger og levetider</i>	43
4.5	<i>Typiske fejl på partikelfiltre</i>	44
4.6	<i>Kontrolmålinger</i>	46
4.7	<i>Silo filter</i>	47
4.8	<i>Svejsesøgfiltre</i>	48
4.9	<i>Støvvagter eller AMS til posefiltre</i>	48
4.9.1	<i>AMS kontrol af støvemission</i>	49
4.9.2	<i>Støvmålere</i>	50
4.9.3	<i>Alternativ måling af støv</i>	52
5	Litteraturliste	53

1 Indledning

Baggrunden for dette projekt om Filtre med begrænset levetid, er bl.a. Ref-Lab rapport nr. 38/2007 om Kontrol af partikelfiltre med transportabelt kontinuert støvmåler, og de diskussioner, som præsentation af rapportens konklusioner medførte på Referencelaboratoriets styregruppemøde i 2007. Der var i styregruppen bred enighed om behovet for, at belyse mulighederne for at opstille vilkår for udskiftelige filtre med begrænset levetid der kan sikre, at dimensionering og montering udføres korrekt.

Filtre med begrænset levetid omfatter i denne rapport filtre der med et filtermateriale tilbageholder partikler fra en luftstrøm, samt ikke regenererbare filtre med aktivt kul, der adsorberer organiske stoffer, primært opløsningsmidler fra en luftstrøm. Fælles for disse er, at efter en vis driftstid skal filtermediet eller det aktive kul udskiftes, enten fordi rensningen er blevet ringere eller helt ophørt, eller fordi tryktabet er blevet så højt, at udsugningen er reduceret.

Projektet belyser hvordan en optimal levetidsberegning og kontrol kan gennemføres for aktivt kulfiltre og partikelfiltre, således at de fungerer optimalt i hele perioden mellem udskiftning af aktivt kul eller filtre.

På den måde kan en række uheldige situationer undgås, f.eks.:

- at et posefilter ikke er tæt, fordi filtrene er monteres forkert (poser der falder af eller spændebånd, der ikke slutter tæt) og først kontrolleres efter 1-2 år, hvilket kan medføre betydelige emissioner.
- at et kulfilter er dimensioneret korrekt, så det ikke har en reel levetid på f.eks. 2 måneder, hvor leverandøren har oplyst en levetid på 1 år, så der ikke er nogen rensning i 10 måneder før filteret kontrolleres eller kullene skiftes.
- at en virksomhed skifter kulfilteret med faste intervaller for at være på den sikre side, selvom filterets levetid måske er dobbelt så lang.

Der foreslås muligheder for kontrol af, at filtre med begrænset levetid er korrekt dimensioneret, at der anvendes de mest optimale filtermaterialer eller kultyper, samt forslag til kontrolforanstaltninger, der kan sikre, at filtrene skiftes i tide. Der vil også være fokus på en simpel kontrol af filtre kort tid efter udskiftning for at sikre at filteret er monteret korrekt

En del af kontrollen kan i nogle tilfælde klares med simple prisbillige sensorer, som giver alarm når filteret skal skiftes. Projektet omfatter en gennemgang af mulige sensorer til måling af opløsningsmidler til overvågning af kulfiltre.

Levetidsberegninger for kulfiltre beskrives, herunder korrekt valg af kultype og betydningen af grundige forundersøgelser af filterets belastning.

2 Aktiv kulfiltre

Kulfiltre behandles i denne tekst som enheder, der indeholder aktivt kul til rensning af proces luft for organiske forbindelser, som typisk er organiske opløsningsmidler (herefter benævnt solventer eller VOC) og i nogle tilfælde lugt. I princippet kan andre adsorbenter, f.eks. silicagel og zeolitter, betragtes på samme måde i relation til kontrol af deres effektivitet, men andre adsorbenter anvendes sjældent i større anlæg.

Aktivt kul anvendes mange steder til rensning af procesluft, for at kunne overholde emissionsgrænserne for opløsningsmidler i miljøgodkendelsen. Selvom kulfiltre effektivt kan rense luft for opløsningsmidler, så forudsætter det altid at det er korrekt dimensioneret og at kullene skiftes eller regenereres inden kullene er mættede og rensningen ophører. Der er sjældent problemer med kulfiltre med regenerering, som normalt renser luftstrømme med høje koncentrationer af opløsningsmidler hvor kullene har en høj kapacitet, og fordi der som regel er styr på hvornår kullene skal regenereres.

Det er anderledes med udskiftnings kulfiltre, hvor kullene skal skiftes når de er mættede. Mange af disse renser luft med varierende mængder af opløsningsmidler, hvor koncentrationerne kan være ganske lave, og der ofte ikke stor viden om den samlede mængde opløsningsmidler der tilføres filteret per tidsenhed. Det er derfor vanskeligt at beregne eller forudsige hvornår kullene er mættede og skal skiftes. Det har også vist sig, at nogle leverandører har for lidt viden om sammenhængen mellem kullenes kapacitet og opløsningsmidlernes koncentration, så de har leveret kulfiltre, som reelt skal skiftes langt hyppigere end der var stillet i udsigt.

Det har også vist sig, at man ikke bare kan måle om kullene er mættede med almindelig præstationskontrol, dels fordi mætning hænger sammen med koncentration og dels fordi kullene har en vis tilbageholdelsesevne selvom de er mættede. Kullene kan være mættede ved lav koncentration, men stadig have masser af kapacitet ved højere koncentration, fordi kapaciteten varierer med koncentrationen. Er der varierende koncentration, og man måler ved høj koncentration, så kan kullene alligevel være mættede ved lavere koncentration, hvor der så ikke vil være nogen rensning. Kullenes tilbageholdelsesevne betyder, at selvom kullene er mættede, kan man måle en høj rensning, men rensningen falder over tid, og når belastningen til kulfilteret stoppes ved arbejdsdagens ophør, så damper de tilbageholdte opløsningsmidler langsomt af i løbet af natten. Det betyder at der reelt sker en fortynding af koncentrationen af solventer, hvilket ifølge luftvejledningen ikke må anvendes til at komme under emissionsgrænserne. Dokumentation for overholdelse af emissionsgrænseværdierne og/eller måling af om kullene er mættede stiller derfor specielle krav til målingerne og vurderingen af resultaterne. I mange tilfælde vil en almindelig præstationskontrol ikke være anvendelig, med mindre de viser at emissionen meget lav, dvs. nærmest nul, samtidigt med at rensningseffektiviteten er meget høj.

2.1 Kulfilter adsorptionskapacitet

Adsorptionskapaciteten for aktivt kul er et tal i procent for hvor stor en mængde solventer der kan adsorberes i forhold til kullenes vægt. Dvs. at hvis adsorptionskapaciteten er 10 %, så kan et kilo aktivt kul adsorbere 0,1 kg solvent før kullene er mættede og rensningen ophører. Denne adsorptionskapacitet afhænger af koncentrationen, og den varierer også afhængigt af solventet og kultypen.

Der er indsamlet viden om den generelle adsorptionskapacitet for aktivt kul, med henblik på at:

1. vurdere adsorptionskapacitet kulfiltre
2. kunne forklare og vurdere forskellige målinger på kulfiltre

Der er specielt søgt efter oplysninger om anvendelse af aktivt kul til lave koncentrationer, fordi her er adsorptionskapaciteten lavest, men det har været vanskeligt at finde sådanne oplysninger.

Der er fundet oplysninger om aktivt kul i flere bøger om luftrensning og på flere producenters hjemmesider på internettet, men der fokuseres generelt alle på høje koncentrationer, og kun få steder er der fundet spredte oplysninger om effektivitet og virkemåde ved meget lave koncentrationer.

Flere producenter/leverandører opgiver lister over forskellige solventers egnethed til adsorption i kulfiltre, med en generel graduering i 4 klasser, f.eks.

1. Meget høj kapacitet, hvor kullene kan optage mindst 1/3 af deres vægt
2. God kapacitet, hvor kullene kan optage 10-20 % af deres vægt
3. Moderat kapacitet, hvor kullene kun har en lille kapacitet
4. Lav kapacitet, hvor kullenes kapacitet er så lav, at de normalt ikke vil være velegnede

Dichlormethan (DCM) står typisk i en af de to første grupper på den slags lister, og det er et godt eksempel på solventer, hvor kullene angiveligt har en stor kapacitet, men den slags klassificering er kun rigtig, når der er tale om høje koncentrationer, dvs. i størrelsen g/m^3 . Er der tale om lav koncentration af DCM, f.eks. under 100 mg/m^3 , så er adsorptionskapaciteten så lav, at det burde høre til en af de to sidste grupper, dvs. "lille kapacitet" eller "ikke velegnet". Kulfiltre anvendes netop meget ofte til rensning for solventer med relativt lave koncentrationer, fordi det ofte er den mest økonomiske metode.

Der opgives ikke koncentrationsområder i listerne, men der kan være en bemærkning om, at den reelle adsorptionskapacitet bl.a. afhænger af koncentrationen. Listerne er således meget misvisende, når der er tale om lave koncentrationer, hvor kapaciteten generelt er langt lavere end det, der opgives.

2.2 Generelt om aktivt kul

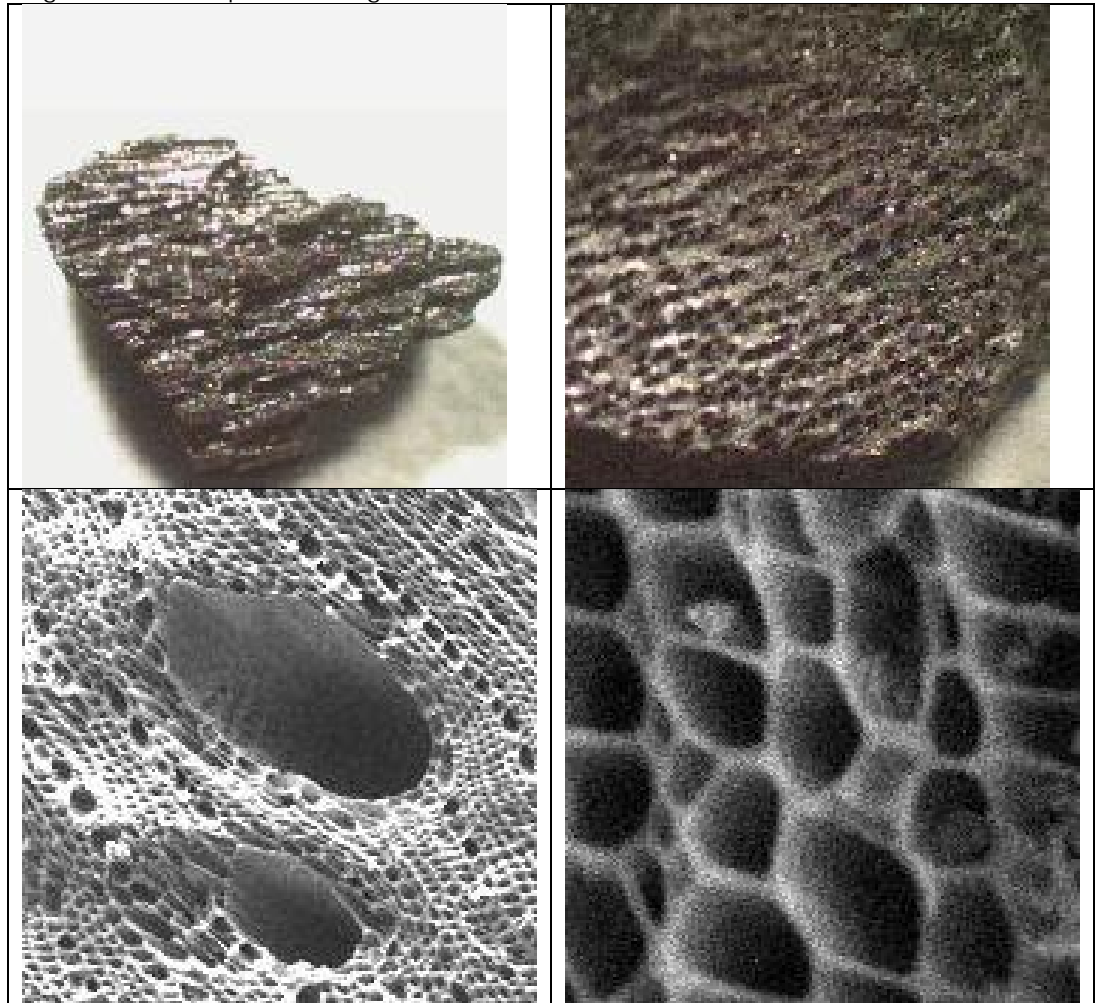
Aktivt kul består af rent kulstof, med en porøs struktur, som fremstilles af forskellige råmaterialer som f.eks. tørv, brunkul, antracit eller kokosnøddeskaller. Fremstillingsprocessen foregår normalt ved en dampbehandling ved over $900 \text{ }^\circ\text{C}$, hvorved den porøse struktur dannes.

Porerne i denne porøse struktur inddeles i tre grupper:

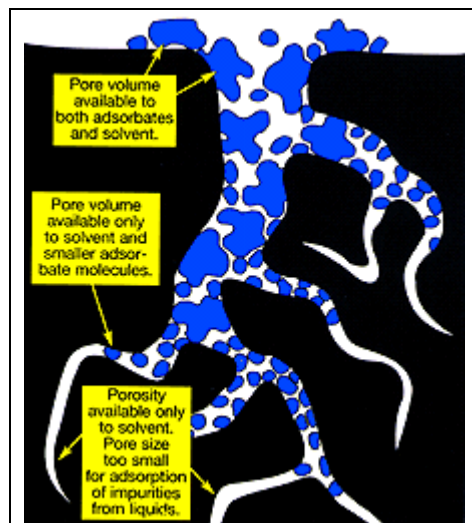
- Mikroporer, med radius mindre end 1 nm
- Mesoporer, med radius fra 1 til 25 nm

- Makroporer, med radius større end 25 nm

Figur 1. aktivt kul partikel i stigende forstørrelse



På grund af porerne kan den samlede overflade være mere end 1.500 m^2 per gram aktivt kul. Afhængigt af fremstillingsprocessen vil mængden og forholdet mellem pore størrelsen variere. Stigende aktiveringsgrad giver en mere porøs struktur, og dermed generelt større overflade og porevolumen, når der er tale om samme udgangsmateriale.



Overfladen på det aktive kul er upolær, hvilket giver en stor affinitet til adsorption af upolære stoffer, som organiske opløsningsmidler. Andre organiske og uorganiske stoffer, f.eks. lugtstoffer, kan også adsorberes på aktivt kul, men de omtales generelt ikke i denne redegørelse.

Adsorption er et overfladefænomen, hvor solventet kondenserer under frigivelse af kondensationsvarmen på det aktive kuls overflade og fastholdes af Van der Waalske kræfter. Kondensationsvarmen er ubetydelig ved lave koncentrationer, men ved meget høje kon-

centrationer kan opvarmningen være problematisk. De Van der Waalske kræfter er fysiske, hvilket betyder, at processen er en reversibel ligevægtstilstand, hvor solventet kan desorberes fra kullets overflade. Da der er tale om en ligevægtstilstand, så vil solventet også kunne desorberes, hvis koncentrationen i luften reduceres til nul, om end det vil ske meget langsommere end ved adsorptionen, så det er i praksis ubetydeligt. Hæves temperaturen sker desorptionen hurtigere, og det udnyttes ved regenerering med damp eller opvarmet nitrogen¹, hvor solventet desorberes næsten fuldstændigt i løbet af kort tid. Der kan dog også til en vis grad ske en fortrængning med et andet solvent, som bindes stærkere til kullenes overflade.

Adsorption med kemisk binding, chemisorption, kan også forekomme på aktivt kul, f.eks. adsorption af chlor, men ikke ved adsorption af almindelige solventer, og det omtales derfor ikke yderligere.

Aktivt kul kan også imprægneres med forskellige stoffer, som katalyserer eller deltager i kemiske reaktioner. Som et eksempel kan nævnes, at H₂S kan fjernes kvantitativt med aktivt kul imprægneret med NaOH, idet H₂S oxideres katalytisk til frit S, som ikke frigives fra kullene igen. Imprægnerede kul er væsentligt dyrere end uimprægnerede, og de omtales ikke yderligere.

2.3 Funktionsprincip for aktivt kul anlæg

Der findes to forskellige typer af anlæg, det regenererbare og éngangs-typen. Hvis forureningskoncentrationen er lav, vælges ofte et anlæg uden regenerering. Kullene kan i nogle tilfælde returneres til leverandøren efter brugen for oparbejdning eller sendes til forbrænding på forbrændingsanlæg. Ved højere koncentrationer, eller hvor stofferne er værdifulde, regenereres kullene i anlægget, og det er muligt at genanvende eventuelle opløsningsmidler. Ved kontinuert drift installeres der flere adsorbere, således, at der altid er en i drift, medens den anden regenereres. Dette gælder for begge typer anlæg.

For begge typer anlæg gælder, at luft ledes gennem filteret langs dettes akse (opad eller nedad - (vandrette kulfilter anbefales normalt ikke, da kullene kan rystes sammen med kanaldannelse og dårlig effektivitet til følge)). Når luften kommer ind i bunden af et helt nyt filter adsorberes stofferne i de nederste lag og renere luft passerer op gennem filteret og renses yderligere ved mødet med flere rene kul.

Efterhånden mættes de nederste lag og først højere oppe sker den første rensning. Efter en tid kommer de første stoffer ud af toppen af filteret (i lavere koncentration end i tilgangen) og først efter yderligere drifttid er alle kullene mættet, og udgangskoncentrationen er lig tilgangskoncentrationen. Som nævnt tidligere kan der ske en fortrængning af allerede adsorbere stoffer. Hvis et stof, A, som allerede er adsorberet, "skubbes ud" af et stof, B, der adsorberer bedre, vil A vandre gennem filteret og ud. Det kan betyde, at koncentrationen af A er større ud af filteret end ind i filteret. Dette kan være et problem, hvor et kulfilter anvendes til at rense luft med flere opløsningsmidler eller luft fra forskellige processer, hvor er anvendes forskellige opløsningsmidler.

¹ På grund af eksplosionsfaren anvendes der aldrig opvarmet luft, selvom det ville være ligeså effektivt som nitrogen.

2.4 Adsorptionskapacitet og rensningseffektivitet

Adsorptionskapaciteten er den mængde solvent, der kan adsorberes på kullene, og rensningseffektiviteten er den grad af adsorption af tilgangskoncentrationen, der kan opnås i et givent kulfilter.

Der er væsentlige overlap mellem disse to forhold, idet flere parametre påvirker begge, men i forskellig grad. De vigtigste parametre er:

1. Solventkoncentration
2. Solventets fysiske egenskaber
3. Luftfugtigheden
4. Temperaturen
5. Kulture og mængde og størrelsesfordeling af kullets porer
6. Kontakttid
7. Kullets partikelstørrelse

Disse parametre forklares efterfølgende, og deres betydning for kulfiltrerne vurderes, med hensyn til rensningseffektivitet og levetiden før kullene skal skiftes.

1. Solventkoncentration

Solventkoncentrationen har direkte betydning for adsorptionskapaciteten, således at adsorptionskapaciteten stiger med højere koncentration. Afhængigt af kulturen, kan adsorptionskapaciteten være meget lav og i nogle tilfælde falde nærmest til nul ved meget lave koncentrationer.

Ved lave koncentrationer sker adsorptionen kun i de mindste mikroporer, mens der ved højere koncentration også sker adsorption i de større mikroporer. Hvis luften er mættet med solventet, kan der yderligere ske adsorption i mesoporerne, og der kan opnås en meget høj adsorptionskapacitet.

2. Solventets fysiske egenskaber

Der er primært fire af solventets fysiske egenskaber, der har betydning for adsorptionen på aktivt kul:

1. molekylestørrelse
2. molekylestruktur
3. densitet
4. kogepunkt

Molekylet må nødvendigvis være mindre end mikroporerne, for at det kan komme ind i dem. Adsorptionen i mikroporerne sker ved kondensering, og det maksimale volumen, der kan adsorberes, er givet ved mikroporerens totale volumen, mens vægten afhænger af solventets vægtfylde. De to parametre har således betydning for mængden, der kan adsorberes.

Solventets kogepunkt og struktur har betydning for adsorptionsstyrken, dvs. hvor fast det sidder på kullene. Normalt vil højere kogepunkt bevirke en stærkere adsorption, og det betyder også, at behandles blandinger af solventer, så kan solventer med højere kogepunkt til en vis grad fortrænge solventer med lavere kogepunkt.

Molekylets struktur har også betydning for adsorptionsstyrken. F.eks. passer et solvent som benzen bedre ind i porerne end hexan, og det adsorberes derfor endnu stærkere end hexan, end forskellen i kogepunkter alene betinger.

3. Luftfugtighed

Stigende relativ luftfugtighed (RH) betyder reduceret adsorptionskapacitet. En undersøgelse af Dr. Börger /ref. 2/ om luftfugtighedens indflydelse på adsorptionskapaciteten for toluen viste:

- Variationer i luftfugtighed i området mindre end 30% RH havde ingen betydning
- En luftfugtighed på mere end 70 % RH gav en betydelig reduktion i adsorptionskapaciteten.
- Stigende luftfugtighed reducerer adsorptionseffektiviteten, og effekten er større ved lav solventkoncentration end ved høj solventkoncentration
- Ved toluen koncentrationer over 10 – 20 g/m³ var den negative effekt af høj luftfugtighed meget lav.

Luftfugtigheden vurderes at være uden reel betydning for effektiviteten af kulfiltre, hvis luftfugtigheden generelt er mindre end 70 % RH.

4. Temperatur

Temperaturen har stor betydning for adsorptionskapaciteten, idet adsorptionskapaciteten stiger med faldende temperatur.

Betydningen af temperaturen ses ved, at regenerering af aktivt kul normalt sker ved høj temperatur, f.eks. med damp, som effektivt desorberer solventerne.

Kullenes adsorptionskapacitet i isothermkurver opgives normalt ved 20 eller 25 °C, og man skal være meget opmærksom på, om driftstemperaturen er højere end dette, fordi det giver en reduceret adsorptionskapacitet..

5. Kulstype og mængde og størrelsesfordeling af kullets porer

Det råmateriale kullet er fremstillet af, samt aktiveringsgraden, har stor betydning for det aktive kuls specifikke egenskaber overfor forskellige solventer, som specielt ses i forskellene i adsorptionskapaciteten ved forskellige solventkoncentrationer. Valg af den mest optimale kulstype er derfor essentiel.

Adsorptionen af solventer sker primært i mikroporerne. Makroporerne har betydning for solventernes tilgængelighed for adsorption, og mesoporerne har betydning for transporten af solventerne ind til mikroporerne.

Ved lav koncentration af solventer sker adsorptionen udelukkende i de mindste mikroporer, og volumen af de mindste mikroporer er den begrænsende faktor for adsorptionen. Ved højere koncentration sker adsorptionen også i de større mikroporer, og det totale volumen af mikroporerne bliver den begrænsende faktor for adsorptionen.

Højt aktiverede kul har større mikroporevolumen end tilsvarende lavere aktiverede kul, men de lavt aktiverede kul har normalt langt flere af de mindste mikroporer, når der er tale om samme udgangsmateriale. Lavt aktiveret kul har derfor normalt større adsorptionskapacitet ved lave koncentrationer end tilsvarende højt aktiveret kul. Producenten NORIT forklarer det således:

”Ved lave solventkoncentrationer sker adsorption næsten udelukkende i de mindste mikroporer, som har den højeste adsorptionsenergi. Jo højere aktiveringsgraden er, jo større er den gennemsnitlige porediameter og jo mindre er mængden af meget små mikroporer. Dette betyder, at adsorbenten med den højeste aktiveringsgrad vil have den laveste ligevægtsadsorptionskapacitet ved lave solventkoncentrationer.” Oversat fra side 3 i /Ref.12/

Kultypen har således meget stor betydning for levetiden for kulfiltrene, inden kullene skal skiftes, fordi der er meget stor forskel på forskellige kultypers adsorptionskapacitet, specielt ved lave koncentrationer.

6. Kontakttid

Adsorption er en fysisk proces som tager nogen tid, og kontakttiden mellem solvent og aktive kul har afgørende betydning for adsorptionseffektiviteten. Kort kontakttid kan derfor give ringere rensning, men kort kontakttid betyder også en lille mængde aktivt kul i forhold til den luftmængde der skal renses, og det betyder, at kullene skal skiftes hyppigere.

Kort kontakttiden bevirker også en dårligere udnyttelse af kullenes kapacitet, fordi der altid er en zone i den sidste del af kullet, hvor adsorptionskapaciteten ikke er udnyttet fuldt ud, når gennembruddet begynder. Den zone udgør en forholdsvis større del af den samlede mængde kul, jo kortere kontakttiden er.

7. Kullets partikelstørrelse

Adsorptionseffektiviteten stiger med faldende partikelstørrelse, fordi de mindre kulpartikler har en større overflade, som er adgangsvejen for solventerne, og mindre partikler giver større stofoverføringskoefficient, og begge dele medvirker til at give en hurtigere adsorption. Den teoretiske adsorptionskapaciteten er dog ikke større for små kulpartikler i forhold til større partikler, men udnyttelse af kapaciteten er bedre for små kulpartikler, fordi zonen med gennembrud får en mindre udstrækning.

Små partikler giver et stort tryktab og større risiko for tilstopninger, så der anvendes generelt pellets på 3 – 4 mm ved behandling af luft i kulfiltre, og de dimensioneres til dette.

Mindre partikelstørrelse kunne formentlig forbedre kulfiltrene lidt, men virkningen ville være marginal i forhold til de parametre, der har væsentlig betydning for effektiviteten.

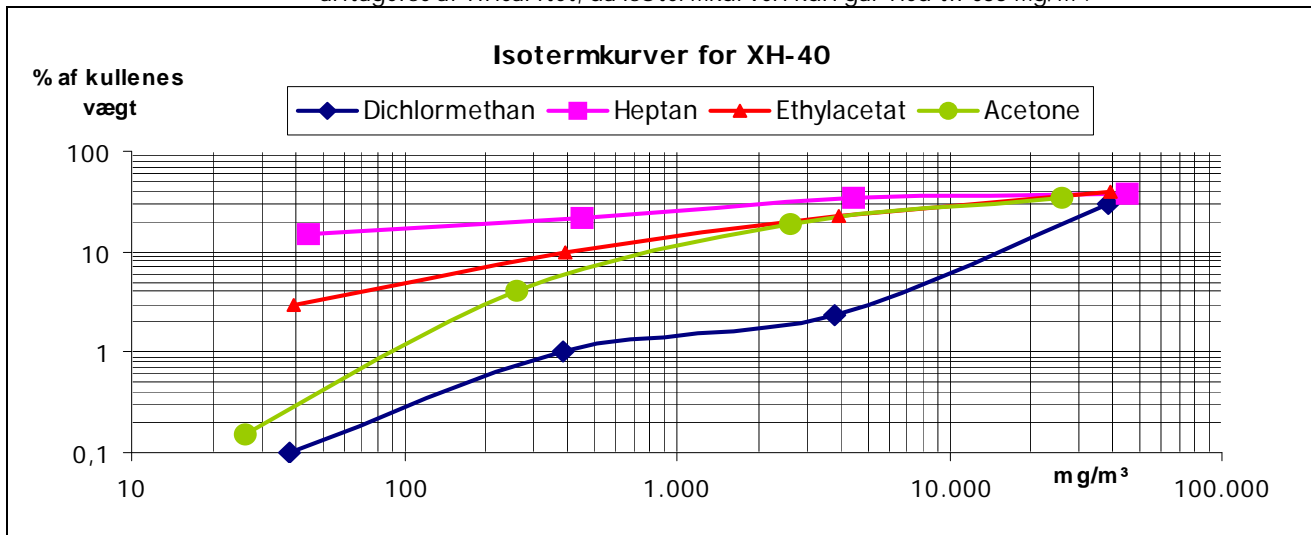
2.5 Adsorptionskapacitet og isothermkurver

Adsorptionskapaciteten er den mængde solvent, der ved ligevægtsbetingelser kan adsorberes på aktivt kul, ved en given konstant koncentration af solvent og konstant temperatur og luftfugtighed.

Adsorptionskapaciteten for forskellige solventer angives ofte med isothermkurver. Isothermkurver viser Adsorptionskapaciteten i gram per 100 gram kul eller i procent af kullenes vægt, afbildet mod koncentrationen i ppm eller g/m^3 . Kurverne er baseret på resultater fra laboratorieforsøg, hvor kullene udsættes for forskellige konstante koncentrationer af det samme solvent ved konstant temperatur, og når ligevægten mellem solvent i luften og i kullene er opnået, måles mængden af solvent der er optaget i kullene.

Adsorptionskapaciteten for forskellige solventer kan sammenlignes ved at afbilde dem i det samme diagram. I Figur 2 er vist isothermkurverne for 4 solventer for kultypen XH-40.

Figur 2. Sammenligning af isothermkurver for 4 forskellige solventer og samme kultype. Værdierne er aflæst fra leverandørens isothermkurver ved 25° C for de 4 solventer. Den laveste værdi for DCM er dog usikker, da den er aflæst under antagelse af linearitet, da isothermkurven kun går ned til 380 mg/m³.



DCM adsorberes klart dårligere på kullene end de tre andre solventer, idet kurven for DCM ligger nederst, og da der er tale om en logaritmisk skala, er forskellen meget stor. Ved en koncentration på ca. 40 mg/m³ kan kullene kun adsorbere 0,1 % DCM, mens der kan adsorbere 0,3 % acetone, 3 % ethylacetat eller 15 % heptan.

Det skal bemærkes, at isothermkurverne kun gælder for adsorption af rene solventer, og der er tale om kontrollerede forsøgsbetingelser, med konstante forhold og ligevægt, hvilket sjældent vil svare til praktisk brug. Isothermkurverne kan derfor kun anvendes som retningslinjer for beregning af adsorptionskapaciteten og dimensionering af kulfiltere, da væsentlige afvigelser kan forekomme ved praktisk brug. Er der tale om en blanding af forskellige solventer, er forholdene mere komplicerede, idet adsorptionen vil være forskelligt for de enkelte solventer, og forskellene vil afhænge af koncentrationerne.

Isothermerne kan indikere, hvordan kulfilteret vil virke ved blandinger af solventer. Hvis koncentrationen af de 4 solventer i Figur 2 alle er omkring 40-50.000 mg/m³, så kan det forventes, at de alle adsorberes lige godt, og den samlede adsorptionskapacitet kan aflæses til at være 30-40 % af kullenes vægt. Der kan også forventes den samme rensning for alle fire solventer, indtil kullenes mætning er nået, for et veldimensioneret kulfilter. Når mætningen er nået, falder rensningseffektiviteten for alle fire solventer, og det vil nemt kunne detekteres ved måling af koncentrationen efter kulfilteret, også selvom kun en af de fire solventer måles.

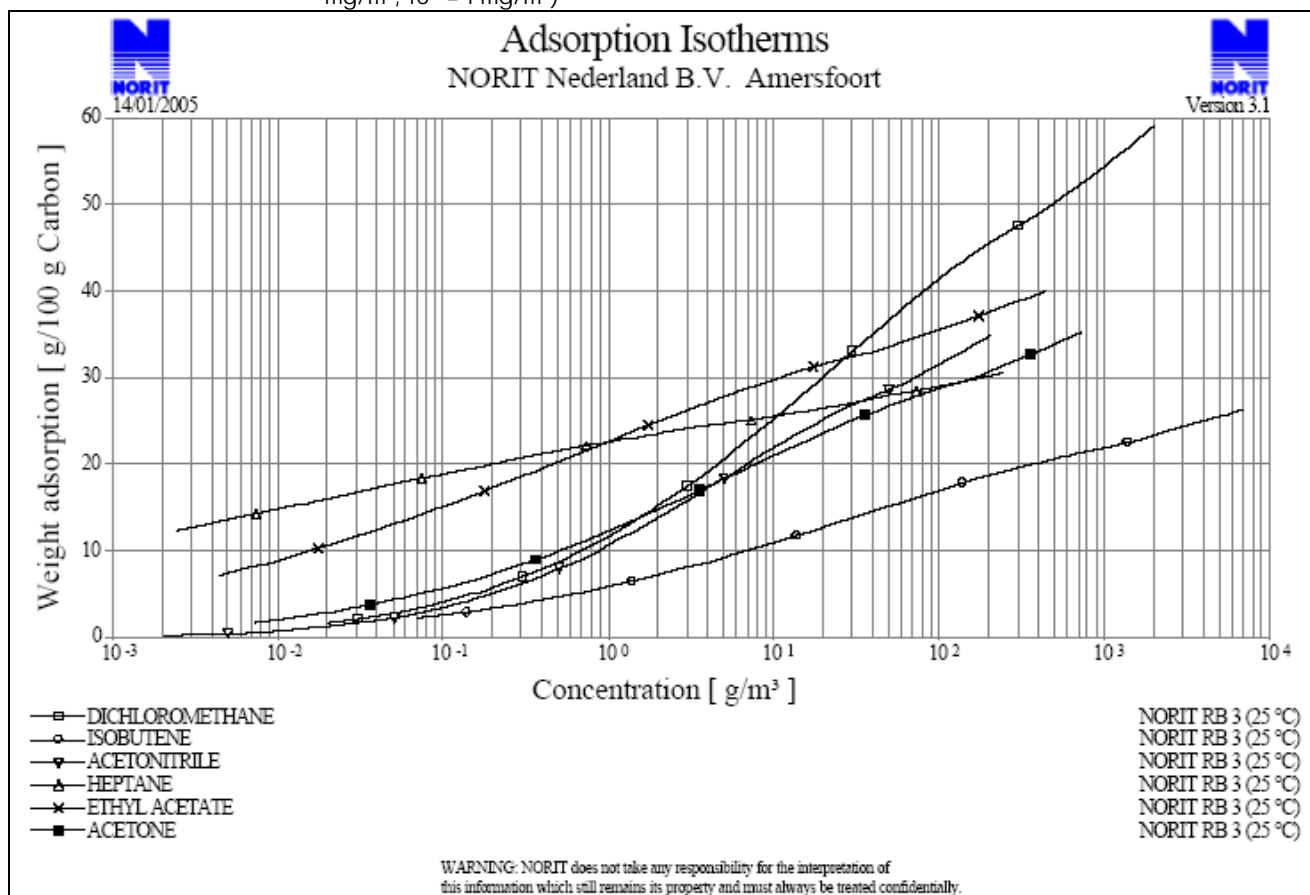
Hvis koncentrationen derimod er lav, f.eks. omkring 40 mg/m³ for hver, så vil de alle blive adsorberet effektivt, indtil de mikroporer, hvor DCM kan adsorberes ved den lave koncentration, er fyldt op. Når denne grænse er nået, uanset hvilke solventer der optager pladserne, vil adsorptionen af DCM ophøre, mens de andre solventer stadig vil blive adsorberet effektivt. De andre solventer vil formentlig også fortrænge noget af det DCM, der allerede er adsorbe-

ret, og det samme vil ske for acetone og ethylacetat, når deres respektive adsorptionskapaciteter er nået.

Hvis kullene udsættes for den samme blanding af de fire solventer i tilstrækkelig lang tid, dvs. indtil den endelige ligevægt er opnået, vil der til sidst være en periode med god rensning af heptan, samtidigt med at der ingen rensning er for de øvrige solventer. Det må også forventes, at heptan har fortrængt en del af de andre solventer, som blev adsorberet tidligere i forløbet.

Figur 3 viser isotermkurver for 6 solventer, herunder fire fra Figur 2.

Figur 3. Isotermkurver for 6 solventer for RB-3 fra Norit ($10^{-1} = 100 \text{ mg/m}^3$, $10^{-2} = 10 \text{ mg/m}^3$, $10^{-3} = 1 \text{ mg/m}^3$)



Her ses meget tydeligt, at adsorptionskapaciteten for heptan og ethylacetat er meget større end for de øvrige solventer ved de lave koncentrationer, ligesom for XH-40 i Figur 2. Det er også vanskeligt at skelne adsorptionskapaciteterne for de øvrige 4 solventer fra hinanden, ved de laveste koncentrationer. Acetone ser dog ud til at ligge lidt højere end de øvrige, også ligesom for XGH-40. Isobutylene (= isobutene) adsorberes klart dårligere end DCM ved høje koncentrationer, mens det omvendte ser ud til at kunne være tilfældet ved de laveste koncentrationer, men der mangler data for isobutylene ved de laveste koncentrationer.

Anbefalinger til måling:

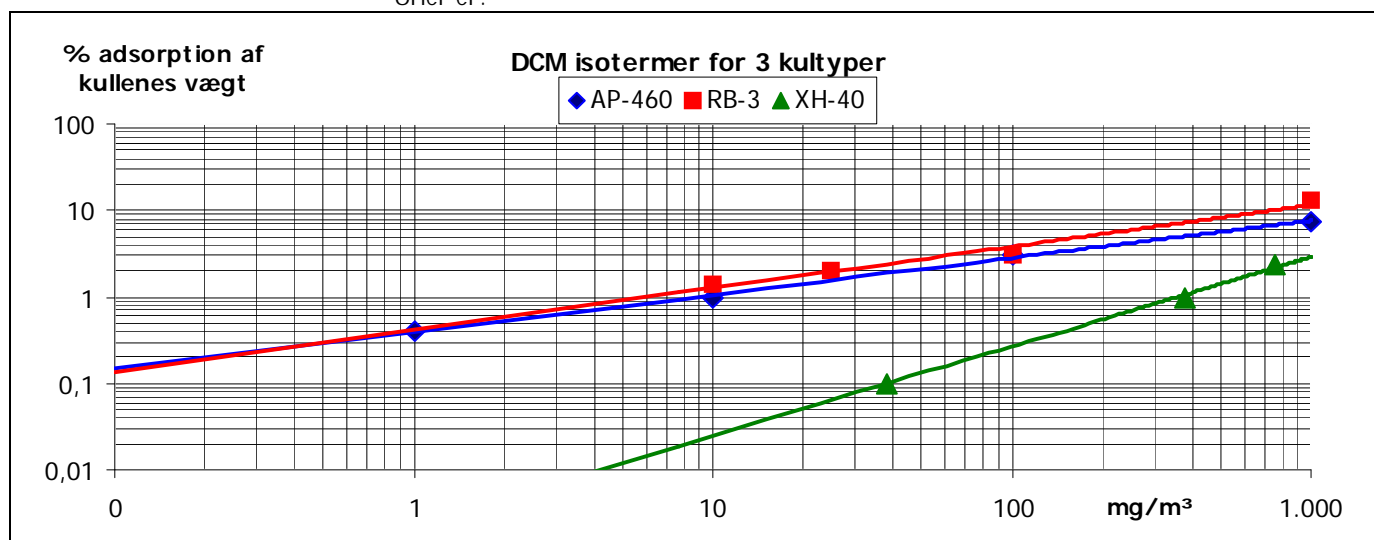
Hvis et kulfilter, der belastes med lave koncentrationer af et kritisk solvent med lav emissionsgrænse og lav adsorptionskapacitet, skal testes for gennembrud, så skal det ske med belastning og måling af det kritiske stof ved den normalt lavest forekommende koncentration. Testes der med et andet solvent, som har en højere adsorptionskapacitet, så vil det stadig kunne adsorberes effektivt, selvom der vil være gennembrud

for det kritiske stof. Testes med en højere koncentration end normalt forekommende, så vil testen vise effektiv rensning, fordi adsorptionskapaciteten er større ved den højere koncentration.

2.6 Sammenligning af tre kul typers effektivitet

Der kan være stor forskel på forskellige kul typers effektivitet ved lave koncentrationer, og den anvendte kul type er en type, der er meget effektiv ved høje koncentrationer, og den type er normalt mindre effektive ved lave koncentrationer. Tre leverandører af aktivt kul er blevet forespurgt om hvilken kul type, de vil anbefale til DCM ved lav koncentration, og de har fremsendt isotherm kurver, hvilket gør det muligt at sammenligne effektiviteten af forskellige kul typer. Flere punkter på isotherm kurverne for de tre kul typer er aflæst, og sat ind i nedenstående diagram. Trendlinierne er indtegnet, men det kan ikke påregnes, at de afspejler den reelle effektivitet ved koncentrationer, som er mindre end den laveste koncentration, som er angivet med symbol. For XH-40 er der endda også stor usikkerhed på den laveste koncentration angivet med symbol, fordi den laveste værdi, der kan aflæses på isotherm kurven, er det næste punkt på ca. 380 mg/m³.

Figur 4. DCM isotermer for 3 kul typer. Værdierne er aflæst fra leverandørernes isotherm kurver ved 25°C, dog 20°C for XH-40. Ved aflæsningen er det forudsat at isotherm kurverne er lineære under de laveste koncentrationer, hvor de aktuelle koncentrationer er.



Det ses tydeligt, at XH-40, er langt mindre effektiv overfor DCM ved lave koncentrationer end de to øvrige kul typer. Ved 5 mg/m³ er adsorptionskapaciteten for de to andre kul typer mindst 20 - 50 gange større end for XH-40, og kullenes levetid vil være tilsvarende længere ved at skifte til en af disse typer.

De mere effektive kul typer er også dyrere end XH-40, men de vil alligevel være billigere i drift, pga. den væsentligt større effektivitet. Ultimo 2004 har leverandørerne af de tre kul typer oplyst følgende cirka priser:

Kul type	Cirkapris pr. kg
XH-40	16 kr.
AP-460	20 kr.
RB-3	28 kr.

Tabel 1. Kul typer og cirka priser

Da udgiften til kullene kun udgør en del af udgifterne ved skift af kullene, så kan det bedst betale sig at anvende den mest effektive kulstype, uanset om prisen er væsentligt større end for de andre typer.

Leverandøren af RB-3 anbefaler denne kulstype til DCM, fordi de har mest erfaring med denne type overfor DCM, men typen R-2030 er også anvendelig. Ved en koncentration af DCM på 5 mg/m^3 er adsorptionskapaciteten ifølge isothermkurven omkring 1 %, men leverandøren påpeger, at deres erfaring er, at kapaciteten i praksis er højere, end det der kan aflæses af isothermkurven, så de mener at man i praksis vil opnå en adsorptionskapacitet på knap 2 %.

Samme leverandør anbefaler, at man ved behandling af lave koncentrationer installerer et aktivt kul filter med ca. 1 m^3 kul pr. $1000 \text{ m}^3/\text{h}$ behandlet luft. Den størrelse kulfilter ville med de tidligere nævnte forudsætninger om en konstant koncentration af DCM på 5 mg/m^3 og ingen andre solventer i luften, kunne holde i 1 – 2 år mellem skift af kullene.

Da alle forbehold for adsorptionskapacitet er ens for alle kul typer, må det konkluderes, at der kan være en forskel i adsorptionskapaciteten overfor DCM ved en konstant lav koncentration på 5 mg/m^3 , med en faktor 20 - 50 gange mellem forskellige typer aktivt kul, mens forskellen ved høje koncentrationer kan være meget lille. Det betyder, at jo lavere koncentration man har, desto vigtigere er det, at man findes den meste effektive kulstype til det solvente, eller den blanding af solventer man skal rense med aktivt kul.

3 Kontrol af kulfiltre ved måling

Selvom et kulfilter er mættet og reelt ikke kan optage mere solvent, så har det alligevel en vis evne til at tilbageholde solventer, så der ved almindelig måling med præstationskontrol kan måles en ofte tilstrækkelig effektivitet, på f.eks. 70 – 90 %. Rensningen er ikke reel, fordi de tilbageholdte solventer bare emitteres senere, når filteret ikke belastes. Derfor bør kontrol af kulfiltres rensningseffektivitet eller måling til afdækning af hvornår kullene skal skiftes foregå på anden måde, end almindelig præstationskontrol.

3.1 Måling på kulfilter ved dosering af isobutylen

Kontrolmåling af et kulfilter blev foretaget med dosering af en kendt koncentration af isobutylen, og der blev samtidigt målt koncentrationen før og efter kulfilteret med henholdsvis opsamling på kulrør, og måling med to Bernath Atomic TOC målere og to ppb RAE PID målere.

Resultaterne af målingerne ses i Tabel 5. Forsøget var aftalt med brugerne, således at der ikke har været tilført andre solventer til kulfilteret end isobutylen.

Tabel 2. Måling med kulrør på kulfilter

Isobutylentest	Før	Efter	Rense-	Luftflow
Koncentrationer:	mg/m ³ (n,t)	mg/m ³ (n,t)	%	m ³ /h(n,t)
Isobutylen	60	7	88	1.900
Acetonitril	< 0,9	3	-	
DCM	< 0,9	1,7	-	
Sum	60	12	80	
TOC måling	82	16	81	
PID måling	-	-	87	

Rensningsgraden for isobutylen alene er 88 %, hvilket stemmer godt overens med PID-målingen, som viste en rensning på 87 %.

Den totale rensningsgrad målt med kulrørene er 80 %, hvilket stemmer godt overens med TOC-målingen, som viste en rensning på 81 %.

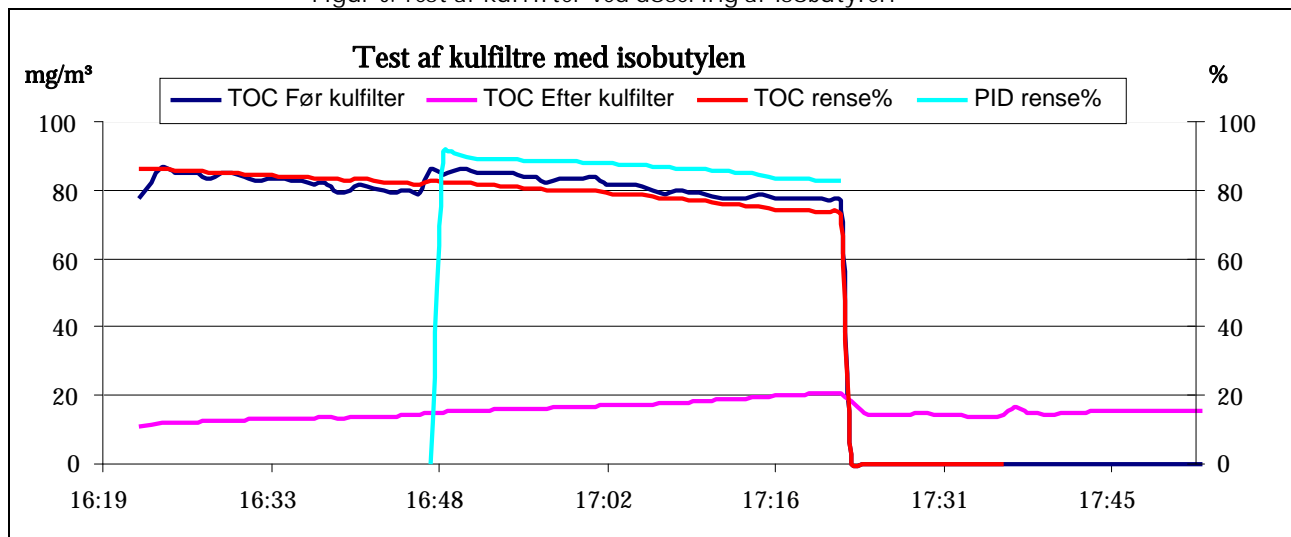
Der blev kun fundet isobutylen før kulfilteret, idet både acetonitril og DCM var mindre end detektionsgrænsen, medens der både blev fundet isobutylen, acetonitril og DCM efter kulfilteret. Isobutylen fortrænger således tydeligt både DCM og acetonitril, som desorberes fra kullene. Rensningsgraden overfor isobutylen er høj, fordi koncentrationen er langt højere end det kullene normalt udsættes for, og der er derfor ledig adsorptionskapacitet ved den koncentration.

Det ses også tydeligt af kurverne i Figur 5, at koncentrationen efter kulfilteret stiger jævnt i løbet af prøveperioden, mens koncentrationen før kulfilteret har en faldende tendens, og det betyder, at rensningsgraden falder jævnt gennem måleperioden. Et velfungerende kulfilter med friske kul vil have en konstant

rensningsgrad, og den klart faldende tendens viser, at kullene er næsten mættede med solventer.

Efter prøvetagningen blev doseringen af isobutylen stoppet, og kulfilteret kørte videre med luft, mens lufthastigheden blev målt med flere stinkskebe helt åbne. TOC-målerne viste nul før kulfilteret og en koncentration på ca. 15 mg/m³ efter.

Figur 5. Test af kulfilter ved dosering af Isobutylen



Der er således en tydelig desorption af solvent fra kulfilteret, når der suges luft igennem. Varigheden er ukendt, men målingen dokumenterer en nogenlunde konstant afdampning i ca. en halv time, indtil udsugningen blev stoppet. Dette indikerer også tydeligt, at kullene ikke har adsorptionskapacitet for solventer, der findes i lave koncentrationer, og at der tværtimod vil ske desorption af disse solventer fra kullene.

Der sker en desorption af DCM og ethylacetat, når kulfilteret udsættes for andre solventer.

De relativt lave rensningsprocenter sammen med afdampningen af solvent ved luftgennemstrømning viser, at kullene er mættede ved de normalt forekommende koncentrationer.

Anbefaling til måling med dosering af solvent:

Det anvendte solvent bør være det solvent, der er mest kritisk forhold til kulfilterets funktion, eller det solvent der har den laveste adsorptionskapacitet.

Solventet skal doseres til kulfilteret i en koncentration der svarer til den lavest normalt forekommende koncentration til kulfilteret.

Målingen efter kulfilteret skal fortsætte efter at doseringen er stoppet, for at afgøre om der sker afdampning af solventer der bare er tilbageholdt på kullene.

3.2 Måling på kulfilter under normal drift

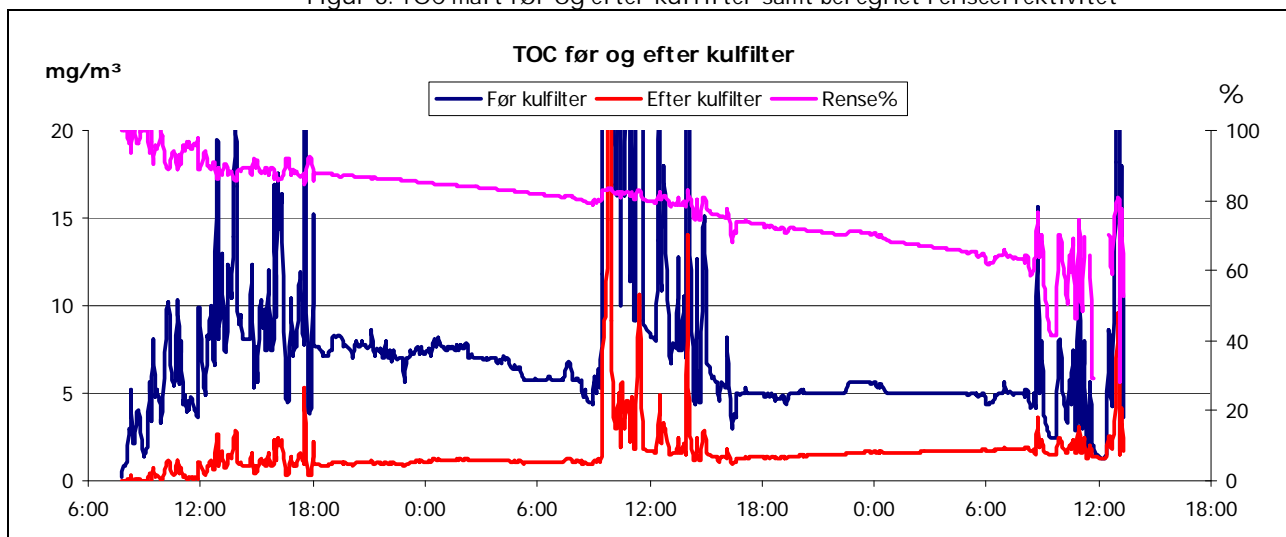
Den nemmeste måde at kontrollere et kulfilter på, er at udføre samtidige målinger af TOC før og efter kulfilteret under normalt forekommende drift, men

også her kan en almindelig præstationskontrol på 3 en-times prøver være misvisende

1

Figur 6 ses en måling af TOC før og efter et kulfilter over knap 3 dage. Som det ses af kurverne, er der konstant belastning både dag og nat, med enkelte kortvarige spidser om dagen, som når helt op til 100 mg/m³

Figur 6. TOC målt før og efter kulfilter samt beregnet rensningseffektivitet



Der ses en faldende tendens i koncentrationen før kulfilteret sammen med en stigende tendens på koncentrationen efter kulfilteret, hvilket giver en stærkt faldende rensningseffektivitet fra over 90 % til lidt under 70 % i løbet af 3 dage. Det skyldes antageligt, at kullene er mættede ved de lave koncentrationer filteret udsættes for. Det ses også, at tilgangskoncentrationen er mindre end 10 mg/m³ i den største del af tiden, og ved så lav koncentrationen er kullenes adsorptionskapacitet overfor DCM formodentlig væsentligt mindre end 0,1 %.

Rensningseffektiviteten er beregnet til 88 % for hele måleperioden, baseret på den direkte TOC-måling. Hvis der bare blev foretaget præstationskontrol den første dag, ville det vise en rensningseffektivitet på ca. 95 %, og filteret ville blive anset for at være i orden.

En præstationskontrol over 3 timer ville således have godkendt filteret, mens målingerne over længere tid afslører, at kullene alligevel er mættede, så rensningen alligevel er uacceptabel lav.

Anbefaling til måling under normal drift:

Måling af TOC før og efter kulfilteret bør ske over flere dage, og gerne en hel uge, så det kan afgøres, om der er en fortsat emission udenfor produktionstiden, selvom der ikke tilføres noget solvent. Rensningseffektiviteten bør beregnes som en kurve for hele måleperioden, og ses en faldende tendens, så er det tegn på mætning.

Foretages der kun præstationskontrol, så bør målingerne foretages sidst på ugen efter flere dage med almindelig drift og belastning på kulfilteret, så der ikke måles mandag morgen efter at filteret eventuelt har stået hele weekenden og dampet tilbageholdte solventer af, og derfor vil syne mere effektivt på målingerne end det reelt er.

3.2.1 Krav til testmetode

Hvis formålet med et kulfilter udelukkende er at reducere udslippet af f.eks. DCM i blanding med andre solventer, så må en effektiv testmetode koncentreras om udelukkende at måle rensningseffektiviteten overfor DCM.

Adsorptionskapaciteten afhænger af koncentrationen, og i takt med at kullene adsorberer DCM og andre solventer, vil rensningseffektiviteten falde. Faldet sker først for de laveste koncentrationer, og i takt med den stigende adsorbere mængde solventer, vil faldet i rensningseffektivitet forekomme ved højere og højere koncentrationer. For at kunne detektere, hvornår kullene skal skiftes, er det nødvendigt at fastsætte den laveste DCM-koncentration, hvor kulfilteret skal overholde en minimumsrensnings effektivitet, og testen skal udføres ved den koncentration af DCM og ved måling af DCM.

DCM i lav koncentration adsorberes dårligt på aktivt kul, og derfor vil det også kunne fortrænges af andre solventer. Ligeså snart der er adsorberet solventer svarende til adsorptionskapaciteten for DCM ved den aktuelle koncentration, så vil DCM som et af de første solventer kunne begynde at desorbere fra kullene. Hvis kullene ikke skiftes inden dette punkt er nået, kan en del eller alt det allerede adsorbere DCM fortrænges af andre solventer.

Hvis en stor del, eller alt det allerede adsorbere DCM desorberes fra kullene, så vil kulfilterne reelt være helt værdiløse til reduktion af DCM, hvis de ikke skiftes, lige så snart adsorptionskapaciteten for DCM er nået. Testmetoden skal derfor effektivt kunne forudsige, hvornår DCM ikke mere adsorberes, og kullene skal skiftes, ellers har det slet ingen mening at anvende kulfiltere.

3.3 Dimensionering af aktivt kul filter

Med den nuværende viden om adsorptionseffektivitet anbefales følgende for etablering af kulfiltere til lave og varierende koncentrationer af forskellige solventer:

- Kulfilterne skal dimensioneres, og kultypen skal vælges ud fra kendskab til koncentration og sammensætning af solventer.
- Sammensætning, koncentration og variationsmønster for solventer skal afdækkes ved målinger.
- Der bør være en stor mængde kul i filteret og derved lang kontakttid, så der opnås en rimelig driftstid mellem kulskiftene.
- Kulfilter i to trin kan være en stor fordel, fordi rensningseffektiviteten kan optimeres og hyppigheden af test for gennembrud kan minimeres, idet gennembrud efter første trin kan forekomme i nogen tid inden kulskift. Efter kulskift skal trin 2 være trin 1 og omvendt.

Korrekt dimensionerede kulfiltere vil selvfølgelig kunne betyde større etableringsudgifter, men til gengæld vil man opnå langt større sikkerhed for optimal rensning hele tiden, og driftsudgifterne vil være kendte, fordi kullenes levetid er kendt..

Specifikke aktive kultyper har veldokumenterede adsorptionskapaciteter over for en lang række enkeltstoffer. Adsorptionen – målt i gram stof per gram kul – øges med højere koncentration i gasfasen og beskrives ved " gasfaseisother-

men". Eksempler på kapaciteter på kultypen AP3-60/AP4-60 fra Chemviron² ses i tabel 1.

Tabel 1. Eksempler på adsorptionskapaciteter ved 20 °C

Stofnavn	Kogepunkt °C	Koncentration i gasfase		
		0,1 g/m ³	1 g/m ³	10 g/m ³
		Adsorptionskapacitet i % af kullenes vægt		
Benzene	80	10	16	25
n-butanol	118	18	27	39
Butylacetat	126	23	30	38
Chloroform	61	14	23	36
Trichlorethylen	87	21	31	45
Vinylchlorid	-14	2	4	8

Der findes adsorptionsisotermer for de enkelte stoffer, som beskriver kapaciteten for større koncentrationsintervaller for gasfasen, ligesom kapaciteten kan bestemmes ved forskellige temperaturer.

Hvis en virksomhed har behov for at rense en gasstrøm for ét stof, er det forholdsvis enkelt at bestemme kulfilterets kapacitet og levetid, når koncentrationen i gasstrømmen og volumenstrømmen kendes. Hvis koncentrationen og volumenstrømmen er konstant, kan det bestemmes relativt nøjagtigt, hvor mange timer filteret kan belastes før kullene er mættede og udgangskoncentrationen stiger. Når f.eks. 95 % af denne beregnede tid er forløbet, kan det anbefales at foretage kontinuert overvågning af kulfilterets rensningseffektivitet, for at kunne registrere hvornår kullene i praksis er mættede, så kullenes kapacitet kan udnyttes fuldt ud inden de skiftes. Efter eventuel gentagelse af målinger på de næste hold kul, kan det mere præcist forudsiges, hvornår kullene enten skal skiftes, eller måling påbegyndes.

Hvis gasstrømmen indeholder mere end ét stof, men koncentration og volumenstrøm er konstant, kullenes omtrentlig levetid også beregnes, og dermed indikere hvornår en kontinuert måling af kullenes rensningseffektivitet bør startes, så det kan bestemmes hvornår kullene er mættede og skal skiftes, som beskrevet i forrige afsnit.

Hvis gasstrømmen indeholder mere end ét stof, og variation og sammensætning ikke kendes, er det vanskeligere at estimere levetiden. Hvis sammensætning og koncentration er konstant, kan man principielt beregne kulbehovet for hver af komponenterne og addere disse til et samlet behov³. Det kan dog være en konservativ betragtning, idet de forskellige stoffer ikke nødvendigvis optager de samme pladser på kullene og kapaciteten derfor i en vis udstrækning være større. I disse tilfælde vil der være større behov for kontinuert måling af kulfilterets effektivitet over længere tid, for at fastslå hvornår kullene er mættede og skal skiftes.

Indeholder gasstrømmen flere komponenter, og har én eller flere af komponenterne en meget lav adsorptionskapacitet på kullene, kan der ske fortrængning af komponenter med lav adsorptionskapacitet. Det er ofte stoffer med lav adsorptionskapacitet, som ofte også har de laveste emissionsgrænseværdier, og for dem kan man altså opleve gennembrud, manglende rensning og overskridelse af emissionsgrænseværdier længe før de stoffer, som har høj adsorptionskapacitet, begynder at udledes fra kulfilteret.

² Adsorption capacity of various compounds in air, Application & Service Bulletin fra Chemviron Carbon

³ Personlig kommunikation med Flemming Zwicky, Zwicky A/S, 16. oktober 2008

Kombinationen af en relativ lav koncentration af et hovedgruppe 1 stof ($GV = 2,5 \text{ mg/m}^3$) og en væsentlig højere koncentration af et klasse III stof ($GV = 300 \text{ mg/m}^3$) er altså særdeles uheldig, især hvis hovedgruppe 1 stoffet har den laveste kapacitet på kullene. I praksis kan dette betyde, at kulfilteret har en meget kort levetid for hovedgruppe 1 stoffet, og dermed reelt ikke kan løse opgaven. I sådanne tilfælde kan man med stor fordel søge at skille processerne ad i produktionen, således at de to stoffer ikke blandes sammen før rensning.

Er forholdet omvendt (laveste kapacitet for det stof med højeste grænseværdi) kan levetiden blive længere end den teoretisk beregnede, idet man accepterer udledninger op til emissionsgrænseværdien af de stoffer med lav kapacitet og høj grænseværdi.

Hvor problemet for en virksomhed er lugt, er det endnu vanskeligere at foretage en tilstrækkelig bestemmelse af levetid. I disse situationer er der ofte mange stoffer, som bidrager til lugten, eller der er stoffer som uden at bidrage til lugten vil belaste kullene.

Hvis man kender alle stofferne og ved, hvilke der bidrager til lugten, gælder de principielle betragtningerne for blandinger med flere stoffer (ofte vil isotermerne dog ikke være tilgængelige, fordi lugtstoffer kan være meget specielle). Har man derimod ikke dette kendskab, kan det være nødvendigt med en vurdering af lugten fra kullene i løbet af driftstiden gennem måling. Kontinuerlig måling af lugt er imidlertid ikke mulig, og med regelmæssige stikprøver er der en risiko for, at gennembruddet kommer lige efter en kontrol. Det er derfor bedst at forsøge at estimere levetiden ud fra indledende målinger og en antagelse om relativt konstant sammensætning af luften. Sådanne metoder er imidlertid ikke beskrevet, hvorfor det er yderst vanskeligt at stille sikre vilkår, som uden meget store omkostninger sikrer rettidig udskiftning af kullene. Regelmæssig egenkontrol med egen næse er under visse omstændigheder en mulighed. Hvis kravet til et kulfilter "ingen lugt" kan en næse, der ikke er adapteret til lugten, anvendes. Er kravet derimod blot en reduktion fra f.eks. 15.000 LE/m^3 til 3.000 LE/m^3 , kan en næse ikke skelne denne forskel mellem to høje lugtkoncentrationer. Det kræver en olfaktometrisk analyse.

I en lang række situationer er det således en betydelig udfordring at vælge de bedste kul, at dimensionere kulfilteret, beregne levetiden og stille relevante og sikre vilkår for kontrol af filteret.

3.3.1 Rensning for ét solvent

Hvis luften kun indeholder ét solvent, kan kontrollen af kulfilteret nemt gennemføres som en kontinuert måling af TOC. Der er ikke specifikke krav til måleudstyr eller måleprincip, blot målingen kan omregnes til en koncentration af det aktuelle stof.

Mulige metoder er FID og PID, og måleapparaterne kalibreres over for det aktuelle stof. En alarmgrænse defineres således, at virksomheden i god tid kan foretage det nødvendige for at skifte kullene, inden grænseværdier overskrides.

3.3.2 Rensning for ét solvent i blanding

Hvis luften indeholder flere stoffer (opløsningsmidler), men der kun er krav om fjernelse af ét stof, er der flere muligheder. Tilfælde, hvor kun ét stof er

kritisk, er f.eks. blandinger af stoffer, hvor ét stof har væsentligt lavere emissionsgrænseværdi end de øvrige. Det kan f.eks. være et hovedgruppe 2, klasse I-stof (emissionsgrænseværdi 5 mg/m³) i blanding med hovedgruppe 2, klasse III-stoffer (emissionsgrænseværdi 300 mg/m³).

Den nemmeste løsning er at måle det totale indhold af TOC og omregne det målte indhold til koncentration af det kritiske stof. Hvis denne samlede koncentration er lavere end emissionsgrænseværdien, er koncentrationen af det kritiske solvent endnu lavere, og der er tilstrækkelig dokumentation for overholdelse.

Hvis dette derimod ikke er tilfældet, må man enten

- Konstatere, at der er sket gennembrud, og kullene skal skiftes, eller
- måle specifikt for det kritiske stof, enten ved manuelle metode (opsamling/analyse) eller ved overvågningsudstyr. Sidstnævnte stiller væsentligt større krav til måleudstyr, som dermed forventeligt bliver dyrere. Det er endda sandsynligt, at et tilfredsstillende måleudstyr ikke kan findes.

Valget mellem at skifte kul eller søge en dyrere målemetode er et spørgsmål om økonomi. Hvis værdien af de uudnyttede kul over et antal skift kan betale et måleapparat (inkl. indkøb og drift), bør man vælge denne løsning. Alternativt kan man overveje om omkostninger til kontrolmålinger af eksternt firma med korte intervaller er økonomisk fordelagtigt.

Dokumentation af sammenhæng mellem koncentration af et stof og samlet koncentration kræver et antal måleserier, f.eks. udført af et eksternt laboratorium og medfører således også udgifter. Under alle omstændigheder bør miljømyndigheden godkende fremgangsmåden.

3.3.3 Rensning for flere solventer i blanding

Dette tilfælde er en variant af ovenstående, idet man blot skal finde ud af, hvilket af de betragtede stoffer, der er det kritiske for omregning af den målte værdi til koncentrationen af solventer, dvs. det solvent der giver den højeste faktor for omregningen og den laveste grænseværdi. Denne faktor bør bruges til omregning af den samlede målte mængde efter kulfilteret til at afgøre om emissionsgrænsen overholdes.

Er grænseværdien ikke overholdt, kan man gøre som beskrevet i forrige afsnit.

Viser måling af kulfilterets rensningseffektivitet, at kullene er mættede og eventuelt bare midlertidigt tilbageholder noget af solventerne (som beskrevet i XXX), så skal kullene naturligvis skiftes, også selvom emissionen er under grænseværdien.

3.3.4 Rensning for lugt

I dette tilfælde kan luften indeholde flere stoffer fordelt på

- Lugtstoffer.
- Ikke lugtende stoffer uden krav om rensning.

Det er under ingen omstændigheder muligt at måle lugtkoncentrationen kontinuerligt. Det har været forsøgt at udvikle lugtsensorer, og i visse enkle sammenhænge, kan en sådan anvendes. Lugtsensorer kan imidlertid ikke konkurrere med den menneskelige næse, som kan bearbejde ved hjælp af ca. 10.000 lugtceller og

kombinerer lugtindtryk til et samlet indtryk. Fysisk-kemiske lugtmålere rummer i den sammenhæng få sensorer. Samtidig er den fysisk-kemiske respons for f.eks. forskellige alkoholer ikke meget forskellig, selvom forskellige alkoholer kan lugte meget forskelligt. Endelig vil det fysisk-kemiske respons på svagtlugtende stoffer i stor mængde være dominerende i forhold til responsen på stærktlugtende stoffer, der er til stede i lille mængde. Et eksempel er lugt fra grise, hvor det svagtlugtende ammoniak findes i ppm-niveauer, mens de stærke lugtstoffer indol og mercaptaner findes i ppb-niveauer. Ammoniak vil dominere den fysisk-kemiske måler.

Lugtmålinger udføres derfor med menneskelige næser, og kvantificering er kun mulig med brug af et olfaktometer efter principperne i DS/EN 13.725. Lugtmålinger kan kun gennemføres som præstationskontrol, der ikke giver sikkerhed for, at gennembruddet ikke kommer f.eks. dagen efter målingen.

Hvis lugten skyldes ét eller flere organiske stoffer i målbare mængder, og lugten kan relateres direkte til koncentrationen af disse, kan der ske kontinuert måling som ovenfor beskrevet. Måleren skal da kalibreres over for lugt efter samtidige målinger af lugt og TOC. Ikke lugtende TOC'er kan bidrage til værdien og dermed give anledning til for tidligt skift af kullene.

Hvis lugten skyldes ét eller flere organiske stoffer i meget små mængder, som mængdemæssigt domineres af ikke lugtende TOC'er, duer en kontinuert måling ikke umiddelbart. Kun, hvis der kan skabes en relation mellem de lugtende og de ikke lugtende, men målbare stoffer, kan kontinuert måling anvendes. Der er imidlertid en betydelig risiko heri, idet mængden af ikke lugtende stoffer kan tænkes at blive forøget uden, at mængden af de lugtende stoffer øges. Det omvendte forhold kan også tænkes, og i begge tilfælde er den etablerede sammenhæng ugyldig.

Kan der findes ét stof, som altid følges med lugten (indikatorstof) som også kan måles kontinuert, er der en brugbar løsning i måling af dette.

Endelig er der en mulighed for igennem forsøg og beregninger at dokumentere, at kullet kan adsorbere en vis mængde lugt (og andre stoffer), før der sker gennembrud af lugt. Det svarer til beregning af kullenes kapacitet over for en blanding af stoffer (brug af kendte adsorptionsisotermer), men kræver forsøg i hvert enkelt tilfælde og antagelse om nogenlunde konstante koncentrationsforhold gennem et produktionsforløb. Denne metode er omfattet af tidligere nævnte risiko for, at mængden af et ikke lugtende stof forøges uden, at mængden af lugtende stoffer forøges.

En væsentlig billigere og nemmere metode er, at med jævne mellemrum (under fuld produktion) at sende en medarbejder på taget for at fornemme om der er lugt i afkastet. Er dette tilfældet er det tid til at skifte kullene. Der skal dog tages hensyn til at hvis medarbejderen er vant til den lugt, som renses i kullene, f.eks. fra arbejde i produktionshallen, vil han/hun være adapteret til lugten og dermed ikke i stand til at opdage mindre gennembrud på filteret. Medarbejderens sikkerhed skal naturligvis også tages i betragtning, hvis der f.eks. forekommer ikke lugtende, men giftige stoffer i afkastet.

Som nævnt tidligere kan en ikke adapteret næse i visse tilfælde anvendes til regelmæssig kontrol.

3.3.5 Generelt

I de nævnte tilfælde fordrer en tilstrækkelig kontrol af kulfiltrenes virkning, at virksomhed og myndighed nøje overvejer produktionsforholdene, de mulige emitterede stoffer og sammenhængen mellem dem.

Hvor produktionen over tid er konstant – samme produkt, samme mængder, samme metode – behøver det næppe være så svært.

Hvor et kulfilter derimod er tilsluttet flere forskellige produktioner, eller hvor der fremstilles forskellige produkter i samme anlæg på forskellige tidspunkter, kan det blive meget komplekst. Som nævnt tidligere risikerer man, at nogle stoffer skubber andre ud. Benyttes et filter derfor først til at fjerne f.eks. DCM og efterfølgende til at fjerne toluen, kan der ved sidstnævnte rensning ske en fortrængning af DCM, det udledes fra kullene, og så nytter det ikke noget at måle specifikt for toluen.

3.4 Måleudstyr til kontrol af kulfiltere

I det følgende gennemgås forskelligt måleudstyr, med måleprincipper, hvor og hvordan de kan anvendes, og hvilke begrænsninger der kan være.

3.4.1 Sensorer med halvledere

Firmaet Geopal forhandler en gasdetektor, der indeholder en halvledersensor (metaloxidsensorer). Alle firmaets målere er bygget med principielt ens sensorer. Sensorerne kan dog ikke produceres helt ens, hvorfor kalibreringen for en sensor ikke kan overføres til andre, og der findes ikke tabeller med responsfaktorer for enkelte stoffer.

Geopal har erfaring med at teste sensorerne overfor de stoffer, der typisk forekommer i en virksomheds produktion. I en sådan sammenhæng har man testet en sensor over for seks-syv organiske forbindelser, hver i koncentrationen 100 ppm. Acetone blev sat til index 100, og de øvrige stoffer lå mellem 80 og 120, idet sensoren dog havde en meget højere følsomhed over for ether. Responsfaktoren for stofferne varierer dermed ikke voldsomt (en faktor 1,5 mellem højeste og laveste, når ether undtages). Denne relation gælder kun for de få undersøgte stoffer, men Geopal angiver dette som et sandsynligt spænd mellem responsfaktorer⁴.

Responsen fra sensoren følger en S-formet kurve ved stigende koncentrationer. En omformer danner et lineært signal, som udlæses.

Geopal har installeret detektorer flere steder og giver følgende eksempler på måleområder:

0-100 ppm (indstillet på toluen)
0-1.000 ppm (indstillet på benzin)
0-1.000 ppm (indstillet på toluen)

Detektionsgrænser: 2 ppm ved 0-100 men stor usikkerhed (ca. 2 ppm i området 0-5).

⁴ Samtale med Christian Møller, Geopal, 45 67 06 01

Dette måleprincip giver ingen mulighed for at skelne mellem specifikke stoffer, idet alle stoffer giver et respons fra sensoren. Princippet er derfor ikke umiddelbart anvendeligt, hvor et hovedgruppe 2, klasse I stof er kritisk i en blanding med klasse III stoffer, idet emissionsgrænseværdien for de to klasser er henholdsvis 5 mg/m³ og 300 mgm³.

Sensoren kan monteres i kanal og i rum.

Geopal forhandler en anden type sensorer baseret på katalytisk omdannelse af stofferne på en metaltråd, der opvarmes. Responsen fra denne type er lineært afhængig af koncentrationen.

Begge typer sensorer koster ca. DKK 8.000,00 inkl. et styremodul.

3.4.2 Photoakustisk infrarød detektor

En anden virksomhed har oplyst at bruge en photoakustisk infrarød måler – Innova 1312 fra Lumasense. Dette princip giver mulighed for at måle på op til fem specifikke stoffer.

Hvis man ved, hvilke fem stoffer der forekommer i luften og de omtrentlige koncentrationer, kan måleren kalibreres med hvert af disse fem stoffer. Herefter kan måleren angive koncentrationerne af stofferne, og man kan umiddelbart holde øje med, hvornår kulfilteret skal skiftes eller regenereres⁵.

Hvis virksomheden producerer efter forskellige recepter med forskellige opløsningsmidler, kan man lave en ny kalibrering for hvert sæt stoffer. Kalibreringerne kan gemmes og bruges efter behov.

Hvis der er mere end fem stoffer, kan man ikke kalibrere sig helt ud af krydsinterferens, og målingerne bliver da ikke helt nøjagtige.

Denne type måler er f.eks. velegnet, hvor et hovedgruppe 2, klasse I stof med den lave emissionsgrænseværdi findes i blanding med klasse II eller klasse III stoffer.

Innova 1312 afløses nu af Innova 1412, som i princippet fungerer på samme måde. Prisniveauet er 175.000 DKK til 350.000 DKK afhængigt af målerens bestykningskompleksitet.

3.4.3 Thermocouples – måling af varmeudvikling

Firma Buhl & Bønsøe forhandler en måler af mærket ADOS, hvor måleprincippet bygger på måling af varmeudvikling ved forbrænding af de organiske forbindelser, der er i luften. Prøveluften tages ind i målecellen, hvor temperaturen måles. Herefter sker der en total forbrænding af stofferne, hvorefter den resulterende temperatur måles. Temperaturforskellen er proportional med forbrændingsvarmen af de organiske stoffer, og den kan dermed anvendes som et mål for indholdet.

Forskellige stoffer har forskellig forbrændingsvarme, og der må derfor være varierende responsfaktor og forskellig detektionsgrænse.

En måler af denne type kan ikke bruges til at måle specifikke stoffer i en blanding af flere.

⁵ Samtale med Jørgen Møller, LumaSense

3.4.4 Flammeionisationsdetektor

Referencemetoden for måling af kulbrinter anvender en flammeionisationsdetektor (FID). Prøveluften opvarmes og ioniseres i en brintflamme. Ionisationsenergi- en registreres og er et direkte mål for indholdet af organiske stoffers CH-bindinger.

Forskellige organiske stoffer er forskelligt opbygget og kan udover kulstof, C, og brint, H, indeholde ilt, nitrogen, svovl og halogener. CH-bindingerne har varierende ioniseringsenergi, og detektorens visning skal korrigeres med en responsfaktor, som er specifik for den enkelte detektor og det enkelte opløsningsmiddel. Detektorens responsfaktorer kan for opløsningsmidler variere fra ca. 0,5 - 1,2, og målingen skal divideres med responsfaktoren.

Hvis der er ét kendt stof i luften, kan koncentrationen beregnes ud fra en omregningsfaktor mellem stoffet og den anvendte kalibreringsgas.

En FID måler har typisk flere måleområder der springer med en faktor 10 fra 0 – 16 mg C/m³ og op til 0 – 160.000 mg C/m³. Detektionsgrænsen er omkring 1 mg C/m³.

FID målere kræver jævnlig kontrol med kalibreringsgasser og er forholdsmæssigt komplicerede at betjene, for utrænede personale. De er forholdsvis store og uhandterlige, men der findes batteridrevne bærbare modeller.

En FID måler kan ikke give oplysninger om specifikke stoffer i en blanding og kan derfor ikke anvendes, hvis der skal skelnes mellem koncentrationen af forskellige stoffer f.eks. et klasse I stof i blanding med klasse III stoffer.

3.4.5 Photoionisationsdetektor

Målere med photoionisationsdetektorer (PID) er enklere i opbygningen end FID målere og fås bl.a. i håndholdte udgaver, der er praktiske til sporing af stoffer. Prøveluften ioniseres ved energien fra en lampe på enten 9,8 eV, 10,6 eV eller 11,7 eV. Kun stoffer der har et ioniseringspotentiale, der er mindre end den anvendte lampes energi kan måles.

Forskellige organiske stoffer har forskellige ioniseringspotentialer og giver derfor varierende respons. Detektorens visning skal derfor korrigeres med en omregningsfaktor, som er specifik for det enkelte stof. Detektorens korrektionsfaktorer kan for stoffer variere fra under én til flere hundrede, og der skal multipliceres med denne. Den meget store forskel mellem forskellige stoffers omregningsfaktorer gør PID vanskelig at anvende, når der er mere end ét stof i afkastet.

Hvis der er ét kendt stof i luften, kan koncentrationen beregnes i mg stof/m³(n,t) ved hjælp af omregningsfaktoren mellem stoffet og den anvendte kalibreringsgas.

En sådan detektor har typisk et meget stort måleområde, f.eks. fra 0,001 ppm til 10.000 ppm.

3.4.6 Sammenligning af FID og PID målinger

I nedenstående tabel 2 vises omregningsfaktorer for udvalgte stoffer til brug med hhv. PID⁶ (tre lamper) og FID⁷.

Tabel 2. Omregningsfaktorer for PID og FID for en række opløsningsmidler

Stof	Hovedgruppe	Klasse	PID			FID
			Responsfaktor i forhold til isobutylene			
			9,8 eV	10,6 eV	11,7 eV	
Isobutylene			1	1	1	
Propan					1,8	
Aceton	2	III	1,2	1,1	1,4	1,4
Acetonitril Methylcyanid	2	II	id	id	100	1,7
Benzol	1	-	0,55	0,53	0,6	0,5
Dichlormethan	1		id	id	0,89	2,5
Ethanol			id	10	3,1	2,1
Ethylacetat			id	4,6	id	1,1
i-Butylacetat	2	III	id	2,6	id	0,6
i-Propanol	2	III	500	6	2,7	1,3
Methanol	2	III	id	id	2,5	4,0
n-Butanol	2	III	70	4,7	1,4	0,9
n-Butylacetat	2	II	id	2,6	id	0,6
n-Heptan	2	III	45	2,8	0,6	0,5
n-Propanol	2	III	id	5	1,7	1,2
Trichlormethan	1	-	id	id	3,5	4,1
Tetrahydrofuran THF	2	II	1,9	1,7	1	1,0
Toluol	2	III	0,54	0,5	0,51	0,4
Trichlorethylen	1	-	0,62	0,54	0,43	1,4
Vinylchlorid	1	-	id	2	0,6	1,4

id - betyder enten, at lampen ikke giver respons for stoffet eller, at der ikke findes data

Det fremgår af tabellen, at ingen af PID lamperne har respons for alle de udvalgte stoffer, hvorimod FID giver respons for alle. Det fremgår ligeledes, at PID omregningsfaktorerne varierer væsentligt mere (0,5 til 500) end FID omregningsfaktorerne (0,4 til 4).

Dette er ikke nødvendigvis et problem, men det viser, at det er noget vanskeligere at finde anvendelse for en PID end for en FID. For begge gælder, at man skal vurdere den aktuelle situation og vælge sin måler ud fra denne vurdering og klart beskrive begrænsningerne i den valgte metode. Hvis en omtrentlig relativ sammensætning af stofferne i luften kendes, og disse tilhører samme stofklasse, kan man estimere en gennemsnitlig responsfaktor og bruge denne. Hvis ét af stofferne er kritisk, bør man bruge responsfaktoren for dette.

Det indebærer imidlertid en risiko for at overestimere koncentrationen af det kritiske stof meget. Det er bl.a. tilfældet, hvis ét af de andre stoffer i blandingen giver et stærkt signal (responsfaktor <1), mens det kritiske stof giver et svagt signal (responsfaktor >1). I det tilfælde multiplicerer man et stærkt signal med en høj faktor. Det er også tilfældet, hvis de ikke kritiske stoffer er til stede i væsentligt højere koncentrationer end det kritiske stof.

⁶ Technical note ppBRAE

⁷ Liste over responsfaktorer for Bernath Atomic FID måler type 2006

Der er ingen risiko for at underestimere koncentrationen.

For at illustrere dette ser vi på målte koncentrationer fra case 1 – se nedenfor. Her indgår seks hovedgruppe 2 stoffer, hvoraf ét tilhører klasse II, mens resten er klasse III. PID og FID responsfaktorer ses i tabel 3.

Tabel 3. Responsfaktorer for stofferne fra case 1

Stof	Hoved-gruppe	Klasse	PID			FID
			Responsfaktor i forhold til isobutyleen			Omregningsfaktor fra ppm propan til ppm stof
			9,8 eV	10,6 eV	11,7 eV	
Toluol	2	III	0,54	0,5	0,51	0,4
n-Propanol	2	III	id	5	1,7	1,2
i-Butylacetat	2	III	id	2,6	id	0,6
Ethanol	2	III	id	10	3,1	2,1
i-Propanol	2	III	500	6	2,7	1,3
Tetrahydrofuran THF	2	II	1,9	1,7	1	1,0

Hvis PID skal anvendes, kan kun lampen med 10,6 eV kan anvendes. Tetrahydrofuran er det kritiske stof med en emissionsgrænseværdi på 100 mg/m³ mod 300 mg/m³ for de øvrige stoffer. Toluol giver et relativt stærkt respons, mens tetrahydrofuran giver et moderat svagt respons. Forholdet mellem omregningsfaktorerne for de to stoffer er 3,4, hvilket betyder at indholdet af toluol tolkes som 3,4 gange så meget som tetrahydrofuran, hvis omregningsfaktoren for tetrahydrofuran benyttes. Det betyder videre, at 30 mg/m³ toluol svarer til 102 mg/m³ tetrahydrofuran. Det ville gå helt galt, hvis ethanol var det kritiske stof.

Hvis FID anvendes, vil indholdet af toluol blive tolket som 2,4 gange så meget tetrahydrofuran.

Eksemplet viser, at tilstedeværelsen af et kritisk stof giver anledning til omhyggelige overvejelser af de øvrige stoffers omregningsfaktorer.

3.4.7 Generelt om valg af målemetode

Ved sammenligning af metoder gælder det samme som ved sammenligningen af PID og FID. Hver metode har sin begrænsning og alle har varierende respons over for forskellige stoffer. Det er derfor vigtigt at vurdere den betragtede situation nøje, og især vurdere om forskelle stofferne imellem giver anledning til væsentlige fejl i målingerne, som eksemplificeret for PID og FID.

Leverandørerne af målere bør give fyldestgørende oplysninger om følsomheden over for en række stoffer – som minimum for de aktuelle stoffer. Herved kan man vurdere hvilken måler og målemetode der er mest velegnet til de konkrete forhold man kan have til et konkret kulfilter.

Vurdering af kulfilterets virkning (kapacitet over for de aktuelle stoffer) bør indgå. Hvis det kritiske stof f.eks. vil komme ud som det første, er det naturligt at vælge responsfaktoren for dette og at skifte kullene, når den målte koncentration når grænseværdien.

Hvis det kritiske stof derimod kommer sidst ud, kan man ikke bruge en måler, der ikke måler stofs specifikt. Det vil enten koste for mange skift af kullene eller give en risiko for miljøet. Alternativt til en stofs specifik måler kan man overveje to filtre i serie og køre det første til mætning. Så udnyttes det optimalt, uden at det kritiske stof bryder igennem det andet filter. Måleren placeres så mellem de to kulfiltre, og ved skift kasseres filter nr. 1, som erstattes af filter nr. 2 og filter nr. 2 erstattes af et nyt filter.

3.5 Kontrol af kulfiltre

Som nævnt tidligere bør både virksomhed og myndighed have forholdt sig til, hvilke muligheder der er for at kontrollere kulfilteret. Hvor dette ikke sket, eller hvor der ikke findes en kontrolmulighed, eller myndigheden ikke har villet forlange anvendelse af en sådan mulighed, risikerer kulfilteret at blive unddraget regelmæssig kontrol, og efter en tid (nogen gange ganske kort tid) er effekten af det indkøbte filter væk.

Vi har undersøgt, hvilke vilkår der typisk er stillet i tilknytning til, at virksomheder har opstillet et kulfilter til at løse et forureningsproblem. Det viste sig, at egentlige vilkår til driften af kulfiltre er sjældne.

Virksomhed 1. Der er stillet vilkår i generelle vendinger, om at "virksomheden skal rense luften således, at lugtgener ikke forekommer" eller "således at emissions- og B-værdier for det/de pågældende stoffer kan overholdes".

Virksomhed 2. Filteret skal være i drift, og koncentrationen af stoffer ikke må overstige gældende grænseværdi.

Andre vilkår omhandler ikke den specifikke rensningsmetode, men at gældende grænseværdier skal overholdes. Der er således ikke mange eksempler på, hvordan virksomhederne skal sikre og dokumentere virkningen af kulfiltre.

3.6 Eksempler på anvendelse af kulfiltre

Eksempel 1:

En virksomhed bruger forskellige opløsningsmidler i et produktionsafsnit, hvor der kan produceres forskellige produkter. Der anvendes derfor forskellige opløsningsmidler både i blanding og til forskellige tidspunkter.

Ventilationen fra processen ledes over et kulfilter med 3.000 kg kul, og der er typisk 14.000 m³ luft per time (drift). Leverandøren har oprindeligt angivet, at kullene skal skiftes årligt, men har siden justeret til ca. halvårligt. Virksomheden har angivet, at der sker skift efter varierende antal måneder.

Der er monteret en gasdetektor fra firmaet Geopal med to alarmniveauer. Denne type måler anvender som tidligere nævnt halvledere og måler ikke specifikt på stoffer, men følsomheden for forskellige stoffer varierer ikke så meget. Derfor kan en sådan sensor være udmærket. Vi har ikke kendskab til de aktuelle alarmniveauer, men har haft lejlighed til at regne på nogle måleresultater fra tilgangen til kulfilteret. Ved samme lejlighed blev koncentrationen i afgang fra filteret målt. Målingerne viste, at kulfilteret tilbageholdt ca. 18 % af den samlede mængde opløsningsmidler i måleperioden. Ved en tidligere må-

ling et halvt år tidligere var koncentrationen efter kulfilteret højere end koncentrationen ind i kulfilteret.

Tabel 3 viser beregninger af koncentrationer, et typisk kuls aktivitet overfor de enkelte stoffer og et estimat af kulfilterets levetid. Det skal understreges, at det aktive kul i eksemplet ikke er det samme, som anvendes i virksomhedens kulfilter, det er et typisk kul til adsorption af organiske opløsningsmidler. Kullenes kapacitet varierer med koncentrationen i luften således, at højere koncentration giver højere relativ kapacitet (% w/w). I det aktuelle tilfælde er de faktiske koncentrationer lavere end den koncentration, for hvilken aktiviteten er angivet. Den reelle kapacitet er derfor nok noget lavere.

Estimatet er foretaget således, at det er beregnet hvor meget kul, der skal møttes for at fjerne hver enkelt komponent fuldstændigt i én kubikmeter luft. De enkelte mængder er adderet til et samlet forbrug af kul for rensning af én kubikmeter.

Det totale forbrug til rensning af 14.000 m³ i én time er beregnet og til sidst divideret op i kulmængden i filteret.

Tabel 3. Beregning af kulfilter kapacitet

Opløsningsmiddel	mg/m ³ (n,t)	Kapacitet % w/w ved 100 mg/m ³	Kulforbrug mg kul/m ³
Toluen	15	21	70
n-propylalkohol	0,02	11	0,2
Iso-butylacetat	0,1	23	0,5
Ethanol	33	4	829
Iso-propanol	5	11	46
THF (TetraHydroFurane)	59	9	660
Total	112	7,0	1.606
Belastning af kullene	14.000	m ³ /h	
Kulmængde	3.000	kg	
Kulmætning	22	kg/h	
Levetid	133	timer	
Renset luftmængde	623	m ³ /kg	

Vi har ikke fået oplyst vilkår fra miljøgodkendelsen eller VOC-bekendtgørelsen, som viser hvorfor der skal renses. Umiddelbart overskrider de viste værdier ikke emissionsgrænseværdier for klasse II og klasse III stoffer. De målte værdier kan være fra en periode uden maksimal produktion. Højere koncentrationer vil betyde større kapacitet på kullene.

Det viste estimat for levetiden betyder, at med 8 timers daglig produktion, skal kulfilteret skiftes hver ca. 17. dag. Kulfilteret er ikke regenererbart, og det koster godt 100.000 kr. at udskifte kullene.

Dette eksempel viser, at et kulfilter måske ikke er den rigtige løsning til den aktuelle produktion, fordi aktivt kul har lav kapacitet for både ethanol og tetrahydrofuran, som forekommer i relativt store mængder.

Eksempel 2:

En virksomhed producerer maling, og i processen bruges bindere og opløsningsmidler. Der er installeret et aktivt kulfilter med ca. 1.800 kg kul til at rense en luftstrøm på ca. 550 m³/h (drift ved ca. 25 °C). Kulfilteret er sat op for

at fjerne lugt, men principielt skal også to organiske opløsningsmidler fjernes (toluen og terpentin).

Der er ikke etableret en fast detektor til at vise, hvornår kullene skal skiftes. Det kan heller ikke umiddelbart lade sig gøre, når der er tale om lugt. Kun hvis der etableres en sammenhæng mellem lugt og kulbrinter, kan en kontinuert registrering komme på tale. Virksomhedens kontrol baseres derfor på punktmålinger af lugt efter så lang tid, som kulfilteret forventes at virke tilfredsstillende.

Leverandøren har angivet, at kullene skal skiftes efter ca. 5.000 timer med produktion, men virksomheden har for at være sikker valgt at skifte efter ca. 2.500 timer.

Vi har haft lejlighed til at regne på resultaterne af en sådan kontrolmåling, hvor der også blev målt før kulfilteret. Beregninger kan kun give et groft estimat, idet tilgangskoncentrationerne formodentlig har varieret i løbet af de foregående 2.500 timer. For både lugt og TOC (målt som mg C med en Brüel & Kjær Gasmonitor 1302) er indgangskoncentrationen multipliceret med volumenstrøm per time og videre med 2.500 timer. Forskellen mellem samlet mængde ind og ud svarer til den adsorbere mængde. De beregnede tal er vist i

Tabel 4. Estimat af aktivt kuls effektivitet.

Luftmængde gennem kul		Indhold			
Total m ³ /h (drift)	m ³ /kg	Ind LE/m ³	Ud LE/m ³	Ind TOC (mg C/m ³)	Ud TOC (mg C/m ³)
1.375.000	764	37.000	2.800	390	34
Adsorberet					
LE/kg	g C/kg				
27.194.444	285				

Virksomheden har ikke direkte krav i sin miljøgodkendelse til kulfilterets virkning, men må ikke bidrage med mere end 5 lugtenheder per kubikmeter (LE/m³) ved boliger og institutioner og 10 LE/m³ andre steder uden for virksomheden.

En beregning af lugtbidraget viser, at det er 1 LE/m³ ved boliger og institutioner og 4 LE/m³ som højeste værdi uden for virksomheden. Hvad lugt angår, burde det således være muligt at belaste kulfilteret i længere tid.

Angivelsen af koncentrationen af opløsningsmiddel som mg C/m³ giver ikke en nøjagtig værdi for mængden af toluen hhv. terpentin. Det er imidlertid sandsynligt, at emissionsgrænseværdien ikke er overskredet for de to stoffer.

Kullene har adsorberet ca. 30 % af sin egen vægt, og må derfor formodes at være tæt på mætning. Hvor længe kullene endnu kan fortsætte er svært at estimere, men kul kan for visse stoffer adsorbere mere end svarende til 40 % af egen vægt².

Kullene har renset ca. 760 m³/kg, hvilket er samme størrelsesorden som i eksempel 1. Forskellen er imidlertid, at kullene i eksempel 1 ikke adsorberer mere (burde derfor have været skiftet), mens kullene i nærværende eksempel formodentlig kan bruges nogen tid endnu. Endelig forekommer tilgangskoncentrationerne i dette eksempel at være noget højere end i eksempel 1.

Dette eksempel viser, at et aktivt kulfilter er en god løsning til den betragtede proces. Det viser også, at en kontinuert måler evt. kan optimere anvendelsen af kullene, hvis der kan skabes en relation mellem lugt og TOC. Kulfilteret er ikke regenererbart, og udgiften til skift er ca. 50.000 kr.

Eksempel 3:

En virksomhed producerer lægemidler og har et kulfilter til at fjerne flere opløsningsmidler. Der bruges ca. 20 forskellige opløsningsmidler i forskellige produktioner. Blandt opløsningsmidlerne er der emissionsgrænseværdi for dichlormethan, dimethylformamid, acetone og ethylacetat. Miljøgodkendelsen har vilkår om overholdelse af disse grænseværdier og B-værdier.

Kulfilteret indeholder 1.000 kg kul og kan regenereres. Indholdet i luften efter kulfilteret følges med en Inova 1312 måler, der bruger infrarød spektroskopi og er sat op til at måle de specifikke stoffer. Kulfilteret kan således regenereres efter behov, når koncentrationen af ét af de udpegede stoffer nærmer sig grænseværdien. Perioden mellem hvert regenerering varierer afhængt af produktionerne.

3.7 Vilkår for kulfilter

Normalt vil en myndighed ikke stille krav om brug af særlig metode til rensning af luft fra virksomheders afkast, men kun stille vilkår om, at emissionsgrænser og B-værdier skal overholdes. Kontrol af overholdelse af emissionsgrænserne er normalt en almindelig præstationskontrol med 3 en-times målinger ved maksimal produktion, og det er ikke en velegnet metode til at afsløre om kullene er mættede. Kontrolmålinger bør ske efter perioder med belastning af kulfilteret, dvs. det bør aldrig ske mandag morgen ved fuld produktion, for der kan et mættet kulfilter kan have stået og afdampet løst tilbageholdte solventer, og det vil derfor kunne vise en nogenlunde rimelig rensning, som ikke afslører at kullene reelt er mættede og skal udskiftes. Målinger bør ske over længere tid med kontinuert TOC måling før og efter kulfilteret, så målingerne dækker både høj og lav tilgangskoncentration, samt en periode efter at tilførsel af solventer er ophørt.

Vilkårsfastsættelse er ikke helt enkelt, som det vil fremgå af det foregående, og må afhænge af den enkelte situation og dermed de emissionsforhold, som kulfilteret skal virke i. Det er således vigtigt at se på

- Hvor mange stoffer findes i luften og ved hvilken koncentration forekommer de?
- Varierer koncentration og sammensætning over tid?
- Hvilke af disse er der grænseværdier for?
- Hvilket stof er det kritiske (mængde, grænseværdi)?
- Er der tale om lugtrensning?
- Er der i givet fald ikke lugtende stoffer i luften?
- Økonomi ved investering af måleudstyr contra hyppigere skift af kul?

Et konstruktivt vilkår, som kan hjælpe virksomheden med at finde den rigtige løsning, foreslås at være et vilkår om omhyggeligt design af kulfilteret. Det kan forekomme indlysende og overflødigt, men erfaringerne fra vores undersøgelser viser, at det ikke altid er tilfældet.

3.7.1 Dokumentation for kulfilter kapacitet

Virksomheden skal beskrive alle de forhold, der har betydning for valget af filter- og kulstype. Herunder skal typiske koncentrationer af alle opløsningsmidler beskrives for alle de processer, der kan forekomme i produktionen, og som ventileres over kulfilteret.

Der bør foreligge målinger (eller beregninger) af koncentration og variation over tid for alle væsentlige solventer, så kulfilteret kan dimensioneres i forhold til det, og kullenes levetid kan beregnes.

Leverandøren af kulfilteret skal dokumentere, at de valgte kul kan adsorbere de aktuelle stoffer med en tilfredsstillende kapacitet. Dokumentationen kan bedst ske ved hjælp af adsorptionsisotermer for de enkelte stoffer, og bør omfatte både de høje og lave koncentrationer der kan forekomme. Kullene skal udvælges med størst mulig hensyntagen til især kullenes adsorptionskapaciteter over for de kritiske stoffer.

Der skal tages hensyn til, om de kritiske stoffer evt. kan desorberes af andre stoffer, hvilket betyder at kulfilteret evt. skal skiftes, før det er mættet. Det er gennembruddet for de kritiske stoffer, der skal afgøre skift eller regenerering.

Virksomheden og leverandøren skal overveje, om kulfilteret evt. skal udformes som to filtre evt. med forskellige kul i de to typer. Installation af to filtre kan være særlig fordelagtigt, hvis emissionsgrænseværdien er meget lav, og måling med kontinuert måleudstyr dermed er vanskelig, eller måleudstyret ikke kan måle stofs specifikt. Ved 2 filtre i serie kan man med fordel måle mellem de to filtre og dér opdage et gennembrud, når koncentrationen er blevet tilstrækkelig høj, men inden der er gennembrud på det næste filter.

4 Partikelfiltre

Partikelfiltre er enheder, der med et filtermateriale tilbageholder partikler fra en luftstrøm. Der findes flere varianter af partikelfiltre, som beskrives nærmere i de følgende afsnit (oplysningerne er baseret på telefoninterviews af flere filterleverandører og forbrugere samt anvendelse af egne erfaringsdata).

Princippet i et partikelfilters filtreringsproces er, at gassen suges eller trykkes gennem en dug af naturligt eller syntetisk tekstil, hvor partikler tilbageholdes, enten på overfladen af et membranbelagt filtermedie, eller ved en kombination af tilbageholdelse af partikler inde i filtermediet og filtrering i den filterkage der efterhånden dannes på overfladen af filtermediet. Mekanismen er en kombination af egentlig sivirkning, indfangning, diffusion og elektrostatiske tiltrækning. En helt ny og ren dug filtrerer dårligere, end når den har været brugt en tid, dels fordi filtermaterialet fyldes op med små partikler, og dels fordi der opbygges et tykt lag af partikler på filterdugen (filterkagen), som i høj grad medvirker til en større filtreringseffektivitet.

Da filterelementet typisk er poseformet kaldes de posefiltre (se figur 1). Posefiltre har filtre der er formet som lange runde poser. I Sverige kaldes de slangefiltre, hvilket også ses anvendt i Danmark.

Et veldimensioneret partikelfilter, med filtermateriale, der er velegnet til den pågældende støvtype og en god filterkage, kan rense støv fra mange forskellige processer med mere end 99 % effektivitet.

Partikelfiltre er specielt effektive overfor de store partikler, fordi de simpelthen ikke kan trænge igennem filtermaterialet, så de udskilles 100 %, med mindre der er utætheder i partikelfiltret.

De udskilte partikler, der danner filterkagen, øger trykfaldet over filterdugen, således at luftflowet på et tidspunkt vil være faldet for meget i forhold til den nødvendige udsugning. Det er derfor nødvendigt med jævne mellemrum at fjerne filterkagen fra dugen.

Partikelfiltre kan enten renses mekanisk ved rystning eller ved at blæse luft baglæns gennem filtermaterialet. Sidstnævnte princip er mest udbredt, fordi det både er mere effektivt og mere skånsomt overfor filtermaterialet end mekanisk rensning.

Den nødvendige og optimale rensfrekvens afhænger i høj grad af koncentrationen af partikler i rågassen: Jo højere koncentration jo hyppigere rensning. Rensningen er derfor ofte styret af en differenstrykmåler, som starter rensningen, når differenstrykket har nået setpunktet. Timerstyring af rensningen findes også, men er knap så udbredt, da rensningen ikke bliver optimal i forhold til belastningen.

Efter rensningen vil der være en kort periode med en lidt ringere rensningseffektivitet, indtil der igen er opbygget en filterkage. Selve rensningsprocessen kan også give anledning til kortvarig forhøjet emission.

4.1 Partikelfiltertyper

Til filtrering af partikler findes forskellige filterløsninger afhængig af hvilken type applikation, der er tale om. I de følgende figurer vises forskellige typer partikelfiltre med eksempler på anvendelsesområder.

Figur 1: Forskellige typer partikelfiltre og eksempler på applikation

Forskellige typer partikelfiltre⁸



Posefilter



Pose- og kuvertfilter⁸



Posefilter hus⁸



Dry Flo Mist Collector
Posefilter - støvopsamler⁸



Anvendes til store støvbelastninger

- støbeprocesser, sandblæsning, slibning, polering og andre forædlingsprocesser
- forskellige skæreprocesser
- plast, kemiske og farmaceutiske pulvere

⁸ Donaldson

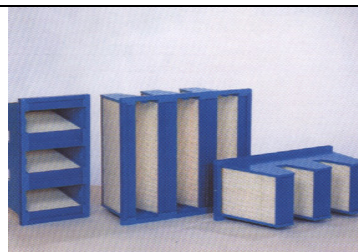
Kassettefilter



Anvendes til let eller medium støvindhold

- udsugningsluft fra slibeprocesser, siloer mm.
- cement, beton, sand, ler, tegl sten m.v.
- plast, farmaceutiske og kemiske pulvere, papirstøv
- selvrensende eller engangsfilter

Kuvertfiltre



Compact kassette filter⁹

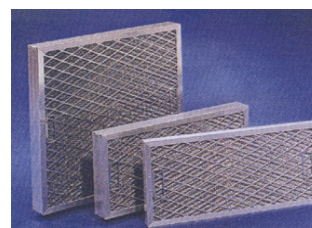
Anvendes til lav støvbelastning

- rumventilation
- engangsfilter

Metalfilter



Olietågefilter⁸



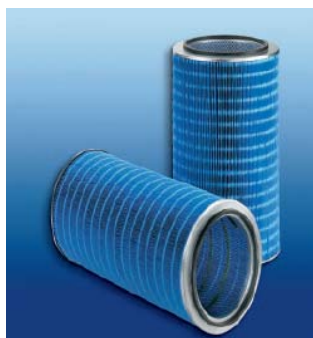
Metalfilter

Anvendes til olietåge, fedtfang i emhætter og gnistfang

- forfilter i procesindustri
- procesfiltrering, metalbearbejdning
- filtrering af aerosoler

⁹ Filtertek A/S

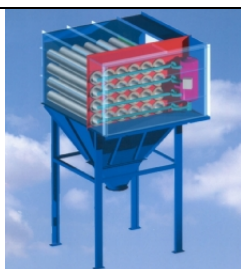
Patronfilter



Patronfilter⁸



Plisseret patronfilter⁸



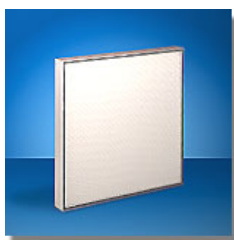
Anvendes til lav støvbelastning

- metalindustrien
- Hvor behov for effektiv filtrering på begrænset plads
- filtrering af støv og luftarter fra industriprocesser, bl.a. svejserøg, plasmaskæring, sprøjtelakeringsanlæg, gasturbiner m.m.

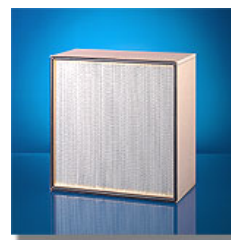
Keramisk Filter

Anvendes hvor der er behov for partikelfiltrering ved høj temperatur, op til 800 – 900 ° C

Absolutfilter



Hepafilter¹⁰



Hepafilter¹⁰

- Medicinalindustrien ved indsuigningsluften for at sikre rent miljø ved sterilproduktion. Anvendes også på udblæsningsluft bl.a. for at sikre nul-emission ved biologisk aktive stoffer.

¹⁰ American Air Filter AAF

4.2 Filtermateriale og klassificering

I takt med, at der stilles store krav til kvaliteten af filtermaterialer, findes der efterhånden et stort udvalg af tekstil-kombinationer. Selve filtermaterialet er fremstillet af mange forskellige materialer, nogle af de hyppigst forekommende er vævet filt, som enten er vævet alene eller er vævet op over et strukturmateriale, samt syntetisk filtermateriale. På den måde tilpasses materialet den luft, der skal renses. Vævningens komposition har stor indflydelse på filtreringsresultatet. I tilfælde hvor der er behov for yderligere filtreringseffektivitet kan man påføre en membran (f.eks. teflon) på filtermaterialet.

Ofte bliver nye anlæg startet op med "standard" filterposer, der måske ikke giver den mest optimale filtrering af partiklerne. Det er ikke usædvanligt, at filtermaterialet udskiftes til en mere velegnet filtertype i forbindelse med første udskiftning.

Posefiltermaterialer er underlagt europæiske standarder, der er bindende for alle EU medlemmer og desuden tiltrådt af Island, Norge og Schweiz.

Grov- og Finfiltre testes og klassificeres efter EU Standarden EN 779:2003 og mikrofiltre testes og klassificeres efter EN 1822:2000.

Ved klassificeringen opereres der med to begreber, udskilningsgrad og afsværtningsgrad.

Udskilningsgraden angiver, hvor stor en del af det støvet der tilbageholdes af filteret. Hvis der f.eks. tilføres 100 mg/m^3 støv, og 80 mg/m^3 opfanges på filteret, er udskilningsgraden 80 %.

Afsværtningsgraden udtrykker, hvor effektivt filteret tilbageholder fine partikler, fra $0,4 \mu\text{m}$ til $1,0 \mu\text{m}$.

Filtrene placeres i filterklasser afhængig af testresultaterne. Der er ofte stor forskel på filterets kvalitet, selvom de er i samme filterklasse, fordi klassificeringen udelukkende sker med korttidstest på helt nye filtermaterialer, med standard støv/aerosoler, med en meget lav partikelstørrelse.

Filtereffektiviteten vil næsten altid være væsentlig større i praksis fordi:

- Filtermaterialet fyldes op med små partikler, så filteret bliver mere effektivt efter nogen tids drift.
- Den filterkage der altid opbygges medvirker til en mere effektiv filtrering.
- Der er normalt en stor andel af større partikler, som udskilles 100 %, fordi store partikler slet ikke kan komme igennem filtermaterialet.

Filterklasserne fra de to standarder er vist i Tabel 5.

Tabel 5. Filterklasser fra standarderne DS/EN 779 (G og F) og DS/EN 1822 (H og U)

Filtergruppe	Filterklasse	Klassegrænse%	Metode
Grovfiltre (G)	G1	50 < Am < 65	Udskilning syntetisk støv (grove partikler) A _m = Middel tilbageholdelse af syntetisk støv (Average arrestance)
	G2	65 < Am < 80	
	G3	80 < Am < 90	
	G4	90 < Am	
Finfiltre (F)	F5	40 < Em < 60	Afsværtning af fine partikler (aerosoler 0,4 - 1 µm) Em = Middel tilbageholdelse af 0,4 µm partikler (Average efficiency)
	F6	60 < Em < 80	
	F7	80 < Em < 90	
	F8	90 < Em < 95	
	F9	95 < Em	
Mikrofiltre: Hepa (H)	H10	Min. 85	Afsværtning af aerosol partikler (0,04 µm-1,0 µm)
	H11	Min. 95	
	H12	Min. 99,5	
	H13	Min. 99,95	
	H14	Min. 99,995	
Ulpa (U)	U15	Min. 99,9995	
	U16	Min. 99,99995	
	U17	Min. 99,999995	

EU standarden EN 779:2003 angiver to testmetoder, gældende for Grov- og Finfiltre. Det drejer sig om Udskilningsgrad, der opgøres i % ved vejning, og afsvævningsgrad, der opgøres i % ved optisk måling.

EU standarden EN 1822:2000 angiver testmetoden gældende for Mikrofiltre. Det drejer sig her også om optisk måling af afsvævningsgraden.

Grovfiltre afprøves med syntetisk støv, bestående af:
72 vægt % standardiseret teststøv, ISO 12103-1 Fine (Arizona vejstøv)
23 vægt % carbon black
5 vægt % bomuldslinters

Partikelstørrelsesfordelingen for det syntetiske støv er vist i Tabel 6.

Tabel 6. Partikelstørrelsesfordeling for teststøv ISO 12103.1 fine

Størrelse µm	Volumen mindre end:
1	2,5 - 3,5
2	10,5 - 12,5
3	18,5 - 22
4	25,5 - 29,5
5	31 - 36
7	41 - 46
10	50 - 54
20	70 - 74
40	88 - 91
80	99,5 - 100

Støvkonsentrationen skal under filterafprøvningen holdes omkring 70 mg/m³ støv. Udskilningsgraden angiver, hvor stor en del af det grove støv, der filteres. Hvis der f.eks. tilføres 100 gram støv, og 80 gram opfanges på filtret, er udskilningsgraden 80 %.

Finfiltre afprøves med aerosoler (0,4-1,0 µm), med måling af Afsvævningsgraden. Man sammenligner luften før og efter filteret gennem en filterskive,

bestående af et bestemt antal meget fine glasfibre. Derefter måler man, efter en standardiseret metode, mængden af lys, der kan passere igennem hver af de to filterskiver. Forholdet mellem lysgennemtrængeligheden på de to prøver angiver Afsværningsgraden.

Mikrofiltre afprøves med aerosoler og måling af Afsværningsgraden på samme måde som finfiltre. Der udføres flere målinger, idet aerosolpartiklernes størrelse varieres mellem 0,04 μm og 1,0 μm ved afprøvning af filtermediet.

Et filter vil typisk ændre filtreringsevne, efterhånden som filtret belastes med støv. Den vil altid stige i begyndelsen, og som regel falde efterhånden. Det er derfor ofte nødvendigt at tage hensyn til såvel filtreringsevnen i begyndelsen som over perioden. Filterklasserne tager kun udgangspunkt i den gennemsnitlige filtreringsevne for helt nye filtermedier.

Samtidig vil tryktabet over filtret naturligvis stige, efterhånden som filtret fyldes med støv. Her er det værd at bemærke, at der ses forskellige udviklingskurver for stigningen i tryktabet, afhængigt af det anvendte filtermateriale. Dette kan af gode grunde have stor indflydelse på den samlede filtreringsøkonomi, der jo afhænger af en lang række faktorer (filterpris + udskiftningsomkostninger + evt. driftstab + energiomkostninger + filtrets tryktab og støvakumuleringsevne).

4.3 Mikrofiltre

Der anvendes mange navne og betegnelser på filtre. BIA C er en tysk standard, som opfylder Arbejdstilsynets krav til opsugning af sundhedsfarligt støv. BIA C holder 99,9 % af støvet tilbage. Filtrene er desuden i materialer, der har meget lang levetid, som er lette at holde rene.

Princippet i BIA testen er at placere filtermaterialet i en luftstrøm med kendt hastighed (200 m/h), der indeholder et veldefineret teststøv (200 mg/m³) med veldefineret partikelstørrelsesfordeling mellem 0,2 og 2 μm . Mængden af teststøv der trænger igennem filtermaterialet måles, og angives som penetreringsprocenten.

HEPA er engelsk standard. Den holder 99,995 % af støvet tilbage.

4.4 Løsninger og levetider

Valget af den rette filterløsning inkl. filtermateriale er afgørende for en tilfredsstillende filterdrift og bør foretages i samarbejde med filterleverandøren og en autoriseret. Følgende faktorer har indflydelse på optimal filtreringseffektivitet samt levetid på filtret – med andre ord korrekt dimensionering:

- Volumenstrøm
- Over- eller undertryksstrøm
- Temperatur
- Fugtighed
- Filtermateriale
- Emissionskrav

Uanset filterløsning er den generelle holdning fra leverandørens side, at det er kundens ansvar, hvorledes de vælger at vedligeholde filtret. I forbindelse med tilbudsgivning hører der for nogle leverandørers vedkommende en serviceaftale med, som 90 % af deres kunder vælger at acceptere. Serviceaftalen indeholder leverandørens anbefalinger om hvor hyppigt de pågældende filtre skal kontrolleres. Ellers følger der ved levering sædvanligvis nogle vejledninger til, hvordan man selv kan foretage servicekontrol.

For at sikre sig, at utætheder i filtret opdages tidligt eller allerbedst slet ikke opstår, anbefaler leverandørerne udover at anvende støvalarmer og støvmålere, at indføre nogle rutiner og sin sunde fornuft, som vist i . Der gives ikke generelle anbefalinger om hyppigheden af filterskift eller kontrol. Det vurderes ud fra den enkelte sag.

Tabel 7. Anbefalinger til driftskontrol for partikelfiltre

Partikelfilter type	Anbefalede rutiner / driftkontrol
Posefilter Kuvertfilter	<ul style="list-style-type: none"> • Alle filtre skiftes under revision • Kontinuerlig støvmåler signalerer utætheder • Overvågning af tryktabet over filteret • serviceeftersyn 1-2 gange pr år
Kassettefilter	<ul style="list-style-type: none"> • Overvågning af tryktabet over filteret • visuel alarm – ”Jeg skal have service” i display • serviceeftersyn 1-2 gange pr år
Metal- og olietågefilter	<ul style="list-style-type: none"> • lækagetest • serviceeftersyn 1-4 gange pr år
Patronfilter	<ul style="list-style-type: none"> • Overvågning af tryktabet over filteret • serviceeftersyn 1-2 gange pr år • ved filtrering af svejserøg ⇒ skifter filtret hyppigt afhængig af type <ul style="list-style-type: none"> ○ indikatorer: tryktab, farve på filter ○

Erfaringen viser, at de virksomheder, der vælger leverandørens serviceaftale meget sjældent har uforudsete driftstop og filtrene bliver rensed og skiftet i tide. En af de adspurgte leverandør (der ikke automatisk anbefaler serviceaftaler) udtaler, at 98 % af de registrerede reklamationer, kommer fra kunder, der ikke har nogen serviceaftale, så de udfører egenkontrol af filteret, eller har ikke afstemt dimensioneringen med hverken leverandør eller autoriseret person.

4.5 Typiske fejl på partikel filtre

Som regel er nye filtre tætte og renses luften effektivt, men der ses alligevel eksempler på defekte poser fra starten eller efter kort tids drift. Årsagen kan være, at fabrikantens forskrifter ikke er fulgt ved monteringen, så der er utætheder, poserne falder af eller at anlægget kører med for høje og forcerede trykforhold, hvilket kan medføre lækager ved filterposernes befæstelse.

Efter længere tids drift, er de typiske årsag til forhøjet emission utætheder i filtermaterialet, hvilket enten skyldes slid i forbindelse med regenereringen, brændte hulle forårsaget af gnister eller gløder, eller huller forårsaget af skarpe/spidse genstande der har ramt filtermaterialet.

En tredje type fejl er utætheder i selve filterhuset, hvilket ikke har nogen relation til filtermaterialerne. Årsagen er typisk tæring eller utætheder i samlinger, hvor en eventuel fugemasse ikke mere lukker tæt.

Ved anvendelse af partikelfiltre til procesluftrensning er de fejl der typisk opstår enten forkert valg af filtermateriale, for stor belastning på filtret eller, at der er lukket for trykluft.

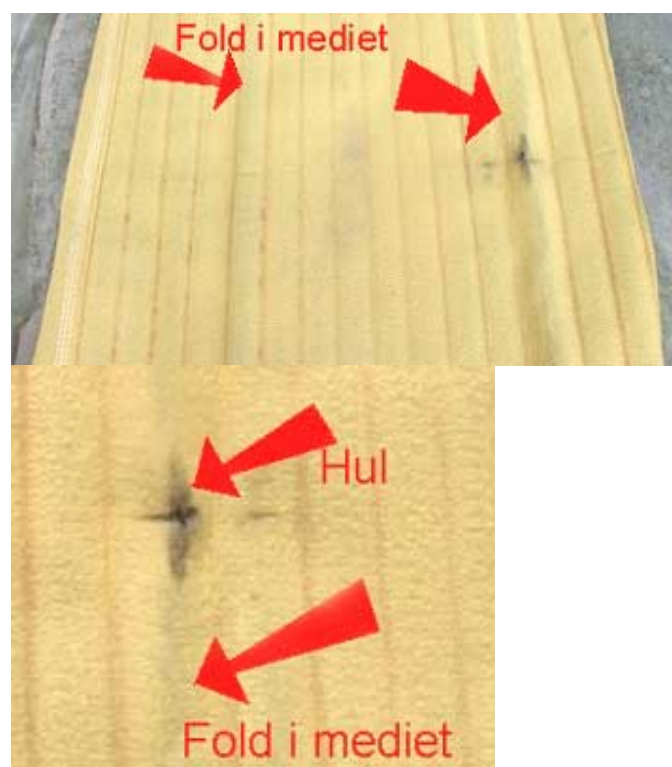
Når partikelfiltrene bruges til røggasrensning kan der også forekomme skader på filtret forårsaget af for høje driftstemperaturer, hvilket kan medføre en væsentlig ændring i vævstrukturen, fordi fibermaterialet smelter eller kollapser. Det kan bevirke, at filtermateriale ikke kan bære en støvkage, eller at partiklerne trænger direkte igennem filteret og ud på rengassiden.

Nedenfor er givet et eksempel på en udført filterinspektion fra et partikelfilter anvendt til røggasrensning.

Eksempel på resultat af en filterinspektion¹¹

De undersøgte poser bærer præg af, at de har haft for stor diameter i forhold til den støttekurve, som de har været monteret på. Når filterposen er for stor i forhold til støttekurven, opstår der folder på filtermediet, hvor alle posens bevægelser normalt vil foregå, eksempelvis når der renses med trykluft. Denne lokale påvirkning medfører ofte, at filtermediet nedbrydes i tide. Der kan opstå huller i folderne, hvor støvet kan passere igennem under driften, og renseluften skydes igennem med stor hastighed under rensningen. Hullerne kan derfor i værste fald udvikle sig til revner, især hvis styrken af mediet er svækket af for høje temperaturer, bevægelser og kemisk påvirkning.

Resultatet af den efterfølgende analyse af de udtagne filterposer viser, at diameteren har været ca. 134 mm. Den korrekte diameter ville have været 127 - 129 mm – dvs. ca 7 mm for stor i forhold til støttekurven. Derfor opstår de folder, som forårsager at der med tiden slides hul i filterdugen (se nedenstående billeder).



Der forekommer enkelte steder med begyndende korrosion, som det ses af nedenstående billeder, men ellers er det undersøgte filterkammer forsat egnet til mange års drift. Rensesystemet og valg af filtermateriale kan og bør optimeres.

¹¹ Reduktionsanlæg / anlægstyper og anvendelse - wha



Samlingen på de tværgående ringe er placeret maskinelt. Den optimale placering af samlingen (som ses ved den røde pil) er håndplaceret under en langsgående stav, så en eventuel grat ikke beskadiger poserne. De grater, der var på de undersøgte kurve, var dog ikke udtalt skarpe, men de befinder sig steder, hvor poserne vil gnave på graterne, så risikoen for skader er forøget. Bunden af kurven kan i uheldige tilfælde forårsage et uønsket slid på poserne på grund af de ret skarpe knæk, der ses på nedenstående billeder.



Konklusion

De undersøgte filterposer havde for stor diameter, hvilket medførte, at der var opstået slid og huller i utide. Den mekaniske tilstand af poserne var til mange måneders fortsat drift, hvis poserne havde været intakte. Der trænger meget støv ind, som ikke kan fjernes, ind i nålefilten, hvorved differensstrykket øges. Filterposer med korrekt diameter, som er kalandreret for mindre støvindtrængning, vil kunne opnå længere levetid. Der er begyndende tæring hist og her på det filterkammer, der blev undersøgt. Rensesystemet bør optimeres, så filtret opnår en højere kapacitet og/eller et lavere differenstryk, samtidig med at udgiften til trykluft reduceres, men dette kræver nye øverste halvdele på kurvene med venturidyser monteret og nye tanke, ventiler og renserør med specialdyser.

4.6 Kontrolmålinger

Der er principielt to typer støvpartikler:

Partikler der fylder filtermaterialet op, så tryktabet og rensningsgraden øges med tiden, indtil poserne skiftes pga. for stort tryktab. Filterposernes levetid er normalt kortere end for type 2 støvpartikler.

Slidende partikler, som slider hul i filtermaterialet, og derved øges emissionen med tiden. Filterposerne skiftes ofte først når emissionen er forhøjet, hvilket ofte skyldes huller pga. slid.

Det giver basis for lidt forskellig strategi for kontrol af emissionen.

Type 1 støv

- Med tætte filtre og filterposer, vil der normalt aldrig være noget problem i, at overholde emissionsgrænsen med type 1 støv, fordi filtreringseffektiviteten er meget høj.
- Dokumentation fra leverandøren, at filteret og filterposerne er velegnet til den aktuelle type støv, med garanti for at grænseværdien kan overholdes.
- Driftskontrollen bør kunne begrænse til at sikre at filteret er tæt, f.eks. jævnlig inspektion og evt. årlig måling med kontinuert støvmåler. Afhængigt af levetiden for filterposerne, kan støvmålingen evt. begrænses til en kontrolmåling af filterets tæthed, f.eks. 1 - 2 måneder efter udskiftning af filterposerne. Ved konstaterede utætheder, bør udbedring af utæthederne dokumenteres ved yderligere en måling.

Type 2 støv

- Der vil normalt heller ikke være nogen problem i at overholde emissionsgrænsen for filtre med slidende støvpartikler, men problemet er, at emissionen kan stige med tiden, efterhånden som filtermaterialet blive slidt tyndere og mere porøst.
- Leverandøren bør dokumentere, at filteret og filterposerne er velegnet til den aktuelle type støv, og bør kunne oplyse om filtermaterialets normale levetid før emissionsgrænsen risikeres at være overskredet.
- Driftsvilkår om hyppighed for skift af filterposer, journalføring over skift af filterposer, samt måling af støvemissionen med kontinuert støvmåler hver eller hver andet år, samt altid 1 - 2 måneder efter skift af filterposer, for at sikre at det er tæt. Ved konstaterede utætheder, bør udbedring af utæthederne dokumenteres ved yderligere en måling.
- Evt. orienterende målinger af emissionen umiddelbart inden filterposeskift.

Hvis der er anvendt et filter og filtermateriale der er velegnet og effektivt til den aktuelle type støv, så emissionen er langt under emissionsgrænsen, så kan man tilrettelægge emissionskontrollen på anden måde, end den normale præstationskontrol til dokumentation for at emissionsgrænseværdien overholdes.

Hvis emissionen er langt under grænseværdien når filteret er i orden, så kan man ved kontrol af, at filteret er tæt, også vide, at emissionen er langt under grænseværdien.

En driftskontrol, med jævnlige inspektioner for utætheder og evt. krav til hyppighed for udskiftning af filterposerne og journal for utætheder og skift af poserne, kan medvirke til at sikre tætte og velfungerende posefiltre.

Driftskontrollen kan evt. kombineres med simple målinger af emissionen med kontinuert støvmåler.

Er der tale om slidende partikler, så vil det være mere aktuelt med hyppigere måling, så en stigning kan blive registreret, og indgå i vurderingen af hvornår filterposerne skal udskiftes.

4.7 Silo filter⁸

I et silofilter monteres enten et posefilter eller patronfilter (se afsnit 4.1). Patronfiltret kan med fordel vælges med plisseret materiale, for at give optimalt

filtreringsareal samt lette rengøringen og derved udelukke risikoen for støvopbygning i bunden af filtret. Filtret kan både være monteret på toppen eller i bunden af siloen.

Ved anvendelse af silofilter er der tale om korttidsbelastning. Selve processen består af belastningen fra tømning af tankvogn, selvrensning efter påfyldning af silo og efterskyl.

Der kan opnås en god drift af silofiltre ved at følge nedenstående retningslinjer:

Dimensionering;

- Luftflow: 1200 m³/h
- Filterareal: 2 m³/m²/min ca. 10 m² filter
- Overtrykssikring på silo, der sikrer, at der ikke fyldes for meget i siloen. Derved undgås materiale udslip ved overfyldning.
- Niveaumelder i silo (fyldt)
- Alarm, der træder i kraft, hvis enten niveaumeldereren svigter eller den ikke er monteret/tilsluttet

Det kan anbefales, at der som minimum udføres kontrol af silofiltret en gang årligt af leverandøren eller anden filterkyndig person/firma.

4.8 Svejserøgfilter

Almindelig ventilation med engangs filtre duer generelt ikke til svejserøg, enten fordi filtreringen er for dårlig fordi svejserøg består af meget små partikler, som ikke tilbageholdes i et for groft filter, eller fordi filteret effektivt tilbageholder partiklerne, og hurtigt stopper til, så det skal skiftes med meget korte intervaller, og så "glemmer" brugeren ofte at købe og montere et nyt filter.

Engangsfiltre anvendes normalt kun til "ren" luft, hvor de typisk skiftes 1 – 2 gange årligt. Anvendes de til svejserøg, skal de skiftes meget hyppigt, typisk med 1 – 2 ugers mellemrum.

Filtre til svejserøg bør være med trykluftrensning, hvilket giver lang levetid for filtermaterialet.

Er den udelukkende svejserøg er patronfiltre velegnede, men er der større støvbelastning, f.eks. fra slibning, kan posefiltre være mere velegnede, fordi de kan håndtere større støvmængder.

Filtermaterialet kan være almindelig polyester på f.eks. 500 g.

Nogle specielle støvtyper, primært fra plasmaskæring og slyngrensning, tilbageholdes ikke af almindelige polyesterfiltre. Her kan anvendes et tefloncoatet filter (gerne polyester) med ca. 5 µm porer. Det filtrerer 10 – 20 gange bedre end polyester uden tefloncoatning.

4.9 Støvvagter eller AMS til posefilter

I forbindelse med udarbejdelse af branchebilaget for asfaltvirksomheder, har FORCE Technology i efteråret 2005 udarbejdet Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen, 1/2006, om Støvvagter/-målere samt CO- og O₂-målere i asfaltindustri-

en. Her redegøres for anvendelsen af støvvagter/-målere i forhold til AMS kontrol, hvilket er fundet hensigtsmæssigt at medtage her, da simple, driftssikre og rimeligt nøjagtige støvmålere kan fås til en så lav pris, at de nogle steder kan være et realistisk alternativ til årligt tilbagevendende emissionsmålinger.

4.9.1 AMS kontrol af støvemission

Ifølge luftvejledningen skal der installeres AMS-kontrol af støvemissionen, hvis massestrømmen er større end kontrolgrænsen på 200 kg/h. Ved massestrøm forstås den mængde af et stof pr. tidsenhed (over et skift på 7 timer), som ville udgøre hele virksomhedens udledning af stoffet, hvis der ikke blev foretaget emissionsbegrænsning. Massestrømmen fastlægges inden egentlige rensningsanlæg men efter procesanlæg.

Ifølge luftvejledningen er AMS-kontrol automatisk mælende og registrerende udstyr, der måler hele tiden, og derved dokumenterer emissionen time for time i alle perioder med produktion.

Det er klart, at der med det formål skal foreligge en grundlæggende kalibrering af AMS-måleren, ligesom der jævnlige bør foretages parallelmålinger for at kontrollere og justere kalibreringen. Ved omregning af AMS-målingen til mg/m^3 ved referencetilstanden skal der korrigeres for temperatur og vandindhold.

Standardvilkårene for G201: Kraftproducerende anlæg, varmeproducerende anlæg, gasturbiner og gasmotoranlæg med en samlet indfyret effekt på mellem 5 MW og 50 MW i bilag 5 til godkendelsesbekendtgørelsen¹² er følgende fastsat om kalibrering af AMS- målere:

Alle AMS-målere skal gennemgå en årlig kontrol og et årligt serviceeftersyn af et sagkyndigt firma. AMS-måleudstyr til støv skal efter installation af måleren gennemgå en grundlæggende kalibrering med parallelmålinger til fastlæggelse af kalibreringskurven (efter principperne i EN 13284-2 med mindst 5 målinger). AMS-målere til O_2 , CO og NO_x skal efterses og kalibreres med kalibreringsgasser efter leverandørens anvisninger. Dato og resultatet skal føres i journal. Alle AMS-målere skal kontrolleres ved en parallelmåling hvert 3. år.

Referencelaboratoriet har i 2006 revideret og uddybet disse anbefalinger om AMS målere i Ref-lab rapport nr. 40, Anbefalinger til anvendelsen af AMS i industrivirksomheder, der ikke er omfattet af bekendtgørelserne om affaldsforbrænding og store fyringsanlæg.

Formålet med projektet var, at definere helt præcist, hvordan kvalitetssikring og kontrol af AMS i industrivirksomheder håndteres. Rapporten definerer, i hvilket omfang industrivirksomheder, som anvender AMS, men ikke er omfattet af bekendtgørelserne om affaldsforbrænding eller store fyringsanlæg, skal følge standarden DS/EN 14181 og metodebladet MEL-162.

Hensigten med projektet er at sikre en tilstrækkelig kvalitet i de AMS, der anvendes i industrien. Med tilstrækkelig menes tilstrækkelig til, at:

- Kunne give troværdige oplysninger om virksomhedens emission til myndigheder og samfund, som står i mål med den potentielle emission fra virksomheden

¹² Bekendtgørelse nr. 943 af 16. september 2004.

- Kunne opdage og reagere på u hensigtsmæssige emissioner
- Kunne give informationer til virksomheden om drift og styring af deres processer.

AMS skal altså kunne levere tilstrækkelig kvalitet i data, samtidig med at virksomheden pålægges så små byrder som muligt til kvalitetssikring af AMS.

4.9.2 Støvmålere

Med udgangspunkt i de indsamlede oplysninger og FORCE Technologys generelle viden om støvvagter og posefiltre, er det vurderet, om støvvagter/målere er anvendelige til detektering af utætheder og til egenkontrol i forhold til overholdelse af emissionsgrænseværdien for støv på f.eks. $10 \text{ mg/m}^3(\text{n,t})$ ved den aktuelle O_2 -koncentration.

Betegnelsen støvvagter/-målere er anvendt, for ikke at udelukke den ene type, uden at forskellen dog på forhånd er defineret. For at kunne anvende den rigtige betegnelse i det følgende, indføres følgende definition. For at komplettere definitionen medtages også AMS-målere til støv.

Støvvagter er simple målere, som udelukkende kan give en alarm, når en forudindstillet grænse overstiges. Støvvagter kan ikke umiddelbart kalibreres, så alarmgrænsen indstilles efter erfaring eller ved at skrue den ned indtil den giver alarm ved normal drift, og efterfølgende skrues den lidt op.

Støvmålere har en dataudgang, så den aktuelle måleværdi kan føres ind til kontrolrummet, og data kan logges. Støvmålere kan kalibreres ved parallelmåling af støvkonzentrationen, og kalibreringsfaktoren kan enten lægges ind i måleren eller i SRO systemet, så målingen omregnes til en visning i mg/m^3 .

AMS-støvmålere er afprøvet og godkendt af f.eks. TÜV eller CERT, så de kan leve op til kravene i QAL systemet i CEN standarden EN 14181.

4.9.2.1 Sick støvvagt med optisk måleprincip

Støvvagten FW56 er en optisk transmissionsmåler, hvor princippet i målingen er, at en lysstråle kastes på tværs af kanalen og returneres af en reflektor, der er placeret på den anden side af kanalen. Denne reflektor er sammenbygget med en modtager og en sender. Herved måles intensiteten af det udsendte lys og det returnerede lys. Transmissionen defineres som det returnerede lys divideret med det udsendte lys.

Transmissionsmålere kræver forholdsvis store skorstene for at måle de lave koncentrationer, der findes i skorstene i dag. Da absorptionen ved samme partikkelkoncentration stiger proportionalt med længden på målestrækningen, her udtrykt som kanaldiameteren, er en måling i en skorsten med en diameter på 10 meter, 10 gange mere følsom end en måling i en skorsten med en diameter på 1 meter.

Opaciteten, der er den procentdel af lyset, der forsvinder og ikke bliver reflekteret på reflektoren, kan anvendes som et mål for partikkelkoncentration. Det vil sige, jo mindre lys der bliver reflekteret på grund af partikler i røggassen, jo højere opacitet.

Ved måling af lysets dæmpning registrerer man tværsnitsarealet af partiklerne i kanalen. Dette har betydning for målingens resultat, da partiklens vægt er

proportional med volumenet og ikke med arealet. Selvom måleren er kalibreret med parallelmålinger, så er den følsom overfor ændringer i partikelstørrelsesfordelingen. Ved brud på en filterpose, som måleren nemt vil kunne detektere, vil der komme flere større partikler, som måleren vil registrere med en mindre koncentration, end der i virkeligheden er.

Nogle typer støv har måleren svært ved at registrere, f.eks. hvis partiklerne reflekterer lyset, så det kastes tilbage til detektorer. FW 56 sælges derfor ikke mere, og Sick anbefaler at anvende en FW102, der anvender et mere robust måleprincip.

Begge typer målere er også følsom overfor kondens/vanddråber, fordi både vanddråber i luften og på linserne vil blive målt som partikler. Hvis kondens og vanddråber kun forekommer periodevis, og vandet efterfølgende fordamper, vil måleren igen detektere støvkoncentrationen, uden at vandet har efterladt nogen påvirkning.

En komplet FW102 måler koster knap 35.000 kr.

DG Teknik, der forhandler og servicerer Sick udstyr, anbefaler, at måleren tilses og justeres af leverandøren 2 gange årligt, hvilket vil koste godt 2.000 kr. pr. gang. Servicering af denne type optisk måler kræver specialviden, idet de to enheder overfor hinanden i skorstenen skal være justeret præcist i forhold til hinanden.

4.9.2.2 Triboelektrisk støv målere

Ordet triboelektrisk er afledt af det græske ord for gnidning eller friktion.

Metoden er baseret på den elektrostatiske opladning, en isoleret sonde får, når partikler grides mod denne. Opladningen stiger med stigende partikelkoncentration i røggas. Da der er tale om elektrisk opladning i meget små mængder, er det en forudsætning for at anvende metoden, at hverken luften omkring partiklerne eller partiklerne er elektrisk ledende, og at sonden er isoleret effektivt fra luftkanalen.

Målemetoden er afhængig af støvets elektriske egenskaber, som bl.a. påvirkes af fugtindholdet i røggassen og støvpartiklerne. Er der dråber eller aerosoler i luften, vil de blive målt som partikler, og vandindholdet i partiklerne vil ligeledes blive målt, fordi det bidrager til partiklernes elektriske egenskaber. Variationer i støvets fugtindhold på asfalanlæg vurderes ikke at have nogen væsentlig betydning for målingen. Er der så meget fugt, at det kondenserer på overfladerne i kanalerne, så sonden kortsluttes til kanalvæggen, vil måleren slet ikke fungere. Det vil typisk kunne ske under opstarter på asfalanlæg, hvor systemet er koldt.

Store partikler detekteres bedre end små partikler, og der er også en nedre grænse for detektering af små partikler, når de er så små, at de følger luften rundt om sonden i stedet for at ramme den. Det betyder, at partikler mindre end 0,3 μm detekteres dårligt ved triboelektrisk måling. Partikler fra et effektivt og tæt posefilter er typisk mindre end 1 μm , men ved utætheder vil der være mange større partikler. Triboelektrisk måling er derfor velegnet til at detektere posefilterbrud eller andre utætheder, som medfører forhøjet emission.

Målingen er proportional med vægten af partiklerne, så ved korrekt anvendelse og kalibrering med parallelmålinger, kan koncentrationen vises direkte i mg/m^3 .

Lidt belægninger på sonden betyder ikke noget for målingen, men tykke belægninger kan nedsætte målerens følsomhed.

For at sikre korrekt måling skal sonden med mellemrum tages ud, og støvaflejringer fjernes. Den nødvendige hyppighed kan være ugentligt eller hvert halve år, alt efter støvets beskaffenhed og koncentration. Tidsforbruget til vedligeholdelse er således begrænset til nogle få timer om året.

En triboelektrisk støvvagt med alarmgrænser og udgangssignal, så den øjeblikkelige måling kan vise og logges i kontrolrummet, koster fra omkring 20.000 kr. og op efter. Mere avancerede typer, hvoraf nogle er TÜV certificeret til anvendelse på affaldsforbrændingsanlæg, koster fra omkring 35.000 kr. og op til knap 100.000 kr.

Triboelektriske målere er følsomme overfor kondens/vanddråber, fordi vanddråber vil blive målt som partikler. Hvis kondens og vanddråber kun forekommer periodevis, og vandet efterfølgende fordamper, vil måleren igen detektere støvkoncentrationen, uden at vandet har efterladt nogen påvirkning, med mindre støvets karakter ændres, f.eks. ved at danne hårde belægninger.

På store posefiltre, kan støvmåleren registrere utætheder, og de kan desuden anvendes til at identificere hvor i posefilteret utætheden er, så hele filteret ikke skal gennemgås for at reparere utætheden. Den top der typisk registreres under regenereringen, kommer når der regenereres i den filtersektion der har en utæthed, så toppen skal bare sammenholdes med en registrering af regenereringen i de forskellige filtersektioner.

4.9.3 Alternativ måling af støv

Koncentrationen af støv kan måles med en transportabel kontinuert målende støvmåler, f.eks. en DataRAM, der suger en luftprøve igennem et målekammer, hvor koncentrationen måles ved refleksion af en lysstråle.

Målinger på Junckers Industrier har vist, at emissionen af træstøv fra velfungerende og tætte posefiltre er mindre $0,1 \text{ mg/m}^3$, hvilket var langt mindre end luften omkring posefiltrene. Målingerne måtte derfor afbrydes, når filtersektionen blev regenereret med returblæsning af udeluft, hvilket sker flere gange i timen. Det betyder, at måles der i afkast fra almindelige posefiltre med påmonterede forlængerrør, så vil målingen blive alt for høj, med mindre målingen afbrydes, når filtersektionen regenereres.

Det er vores erfaring, at målingerne med DataRAM øjeblikkeligt afslører utætheder i posefiltre, og det derfor er rigeligt at måle i nogle få minutter, bare filteret er i drift og bliver belastet med støv. Denne kontrol vil afsløre eventuelle utætte filtersektioner, selvom de kun giver anledning til forhøjede emissioner, som ikke overskrider grænseværdien. Virksomheden kan efterfølgende ordne disse filtersektioner, så de bliver tætte, og målingen kan eventuelt gentages for at dokumentere, at det nu er helt tæt. Målingerne kan således kombineres med virksomhedens vedligeholdelse af posefiltrene og dermed medvirke til at sikre, at alle posefiltre er tætte, så den samlede emissionen er lavest mulig.

5 Litteraturliste

- /Ref.1/ Industriel Luftrensning. L. Alfred Hansen. Kemiingeniørgruppen 1978. Side 72-78.
- /Ref.2/ Air Pollution Engineering Manual. Air & Waste Management Association. 2000. Side 37-44.
- /Ref.3/ Air Pollution and Industri. R.D. Ross. Van Nostrand Reinhold Company 1972. Side 445-451.
- /Ref.4/ Air pollution, Its Origin and Control. Kenneth Wark, Cecil F. Warner. Harper and Row Publisher 1976. Side 245-256.

Personlig oplysninger fra flere telefonsamtaler med:

- /Ref.5/ Aage Christensen, ved Martin Birck
- /Ref.6/ Lesni Air Purification, ved Leif Eskildsen
- /Ref.7/ Flemming Zwicky A/S, ved Flemming Zwicky

Oplysninger fra flere aktivt kul producenters hjemmesider:

- /Ref.8/ Carbochem Inc.,
www.carbochem.com/activatedcarbon101.html
- /Ref.9/ CPL carbon Link, www.activated-carbon.com/solrec6.html
- /Ref.10/ CPL Carbon Link, www.activated-carbon.com/2-1.html
- /Ref.11/ Norit Nederland B.V.,
<http://www.norit.com/activatedcarbon.asp>
- /Ref.12/ Norit Nederland B.V., www.norit.com/nac/acd.html. Denne reference er ikke mere tilgængelig fra hjemmesiden!
- .