

Vurdering af emissionsgrænseværdien for ammoniak efter DeNO<sub>x</sub> anlæg

Vurdering af behovet for krav om AMS for ammoniak

Vurdering af den anbefalede målemetode MEL-24 for ammoniak i relation til kalibrering af AMS

Karsten Fuglsang  
Lars Kristian Gram  
Januar 2009

**Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for måling af emissioner til luften**

Park Allé 345, DK-2605 Brøndby

TEL +45 43 267 000 FAX +45 43 267 011 WEB [www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk) E-MAIL [ref.lab@ref-lab.dk](mailto:ref.lab@ref-lab.dk)

## Indhold

1.	Baggrund.....	2
2.	AMS-krav for ammoniak – er det rimeligt og relevant at forlange AMS for ammoniak efter DeNO <sub>x</sub> anlæg.....	4
3.	Vurdering af emissionsgrænseværdien for ammoniak i forhold til BREF-noterne for store fyringsanlæg og affaldsforbrændingsanlæg .....	5
3.1.	Overslagsberegning af ammoniak udledningen fra kul og affaldsforbrænding ved udvalgte emissionsgrænseværdier .....	6
3.2.	Lokal forurening og spredning af ammoniak.....	6
3.3.	Forslag til emissionsgrænseværdi for ammoniak efter DeNO <sub>x</sub> .....	6
3.4.	Forslag til emissionsgrænseværdi for ammoniak efter DeNO <sub>x</sub> på industrivirksomheder.....	7
4.	Vurdering af den anbefalede målemetode MEL-24 for ammoniak i relation til kalibrering af AMS .....	7
4.1.	Måling af ammoniak i røggas efter DeNO <sub>x</sub> -anlæg .....	7
4.2.	Nuværende praksis for overvågning af ammoniak med AMS. ....	9
4.3.	Anbefalede ændringer i metodeblad MEL-24. ....	10
5.	Konklusion .....	10
6.	Referencer .....	11

## 1. Baggrund

I 2007 udgav Referencelaboratoriet et metodeblad for måling af ammoniak i emission, MEL-24/<sup>1</sup>. I metodebladet er der under "2.2 Begrænsninger" følgende bemærkning: *Ved parallelmåling over for kontinuert registrerende anlægsmålere (AMS) på varme gasser skal der derfor tages hensyn til, at visse anlægsmålere (typisk in-situ) kan give lavere resultater i forhold til den her anbefalede metode, idet in-situ målemetoder kun måler den gasformige ammoniak i røggassen. Sammenlignelighed over for in-situ metoder til måling af ammoniak i røggas kan tilstræbes ved filtrering ved røggastemperaturen.* Denne bemærkning har givet lidt usikkerhed hos brugerne om hvordan de skal forholde sig ved kalibrering af AMS og samtidig en diskussion af om der kan kræves AMS for ammoniak fx efter DeNO<sub>x</sub> anlæg<sup>1</sup>.

Det har også været diskuteret hvilket niveau en emissionsgrænseværdi for ammoniak efter DeNO<sub>x</sub> anlæg skal have.

BREF-noten for store fyringsanlæg/<sup>2</sup> og BREF-noten for rensning i den kemiske industri/<sup>3</sup> angiver et BAT-niveau for ammoniak-emission efter DeNO<sub>x</sub> anlæg på mindre end 5 mg/m<sup>3</sup>(n,t) og BREF-noten om affaldsforbrænding/<sup>4</sup> har et tilsvarende BAT-niveau:

<sup>1</sup> DeNO<sub>x</sub> anlæg omfatter i nærværende rapport SCR (Selective Catalytic Reduction) og SNCR (Selective Non Catalytic Reduction), som begge har ammoniak dosering. I Danmark anvendes primært SCR på store fyringsanlæg og SNCR på affaldsforbrændingsanlæg. SNCR er i princippet ikke et DeNO<sub>x</sub> anlæg, men inddysning af ammoniak i fyrrummet.

Klippet fra BREF-noten om store fyringsanlæg:

### 6.5.3.6 Ammonia (NH<sub>3</sub>)

The disadvantage of SNCR<sup>1</sup> and SCR systems is the emission of unreacted ammonia into the air (ammonia slip). The ammonium concentration in the emission associated with the use of BAT is considered to be below 5 mg/Nm<sup>3</sup>. The ammonium slip is often the limiting factor in the utilisation of an SNCR technique. To avoid the ammonia slip with the SNCR technique. A layer of SCR catalyst may be installed in the economiser area of the boiler, if the flue-gas temperature level is adequate to. As this catalyst reduces ammonia slip, it also reduces the corresponding amount of NO<sub>x</sub>.

Klippet fra BREF-noten om affaldsforbrænding (kapitel 3):

### Ammonia

Ammonia has a significant impact on eutrophication and acidification of the environment. Ammonia emissions can arise from the overdosing or poor control of NO<sub>x</sub> reduction reagents that are used for NO<sub>x</sub> control. The emissions normally range from 1 to 10 mg/Nm<sup>3</sup>, with an average of 4 mg of NH<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup>.

[64, TWGComments, 2003]

Klippet fra BREF-noten om rensning i den kemiske industri (kapitel 4):

BAT-associated emission levels and reduction performance of combustion exhaust gas treatment are listed in Table 4.11.

Parameter	Emission levels [mg/Nm <sup>3</sup> ] <sup>1</sup>
dust	<5-15
HCl	<10
HF	<1
SO <sub>2</sub>	<40-150 <sup>2</sup>
NO <sub>x</sub> (gas boilers/heaters)	20-150 <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub> (liquid boilers/heaters)	55-300 <sup>3</sup>
NH <sub>3</sub> <sup>4</sup>	<5 <sup>5</sup>
dioxins	0.1 ng/Nm <sup>3</sup> TEQ

<sup>1</sup> ½ hourly average, reference oxygen content 3 %  
<sup>2</sup> lower range for gaseous fuel, upper range for liquid fuel  
<sup>3</sup> higher value for small installations, using SNCR  
<sup>4</sup> NH<sub>3</sub> slip with SCR  
<sup>5</sup> value for new catalysts, but higher NH<sub>3</sub> emissions occur as the catalyst ages

Table 4.11: BAT-associated Emission Levels and Performance Rates for Combustion Exhaust Gas Treatment in the Chemical Sector

Emissionsgrænseværdien i Luftvejledningen<sup>5</sup>/ er 500 mg/m<sup>3</sup>(n,t). Denne emissionsgrænseværdi er fastsat på et tidspunkt, hvor der ikke fandtes DeNO<sub>x</sub> anlæg (den stammer fra gødningsproduktion), og er dermed ikke relevant i denne sammenhæng.

Miljøstyrelsen har følgende generelle holdning til anvendelsen af BAT-nivauer for affaldsforbrænding og store fyr:

Klippet fra MST's hjemmeside:

**Særligt vedr. store fyringsanlæg og affaldsforbrændingsanlæg**

For 2 brancher gælder der helt specielle forhold, idet der udover BREF findes et EU direktiv, implementeret i en bekendtgørelse.

For begge direktiver/bekendtgørelser gælder det, at emissionsgrænserne ikke længere er udtryk for BAT. Der skal derfor i forbindelse med udarbejdelse af en miljøgodkendelse altid foretages en uafhængig og supplerende vurdering med udgangspunkt i BREF dokumentet. Denne vurdering kan føre til, at der fastsættes lavere emissionsgrænseværdier.

EU Kommissionen har klart tilkendegivet, at direktiverne om luftforurening fra store fyringsanlæg og om affaldsforbrændingsanlæg er minimumsdirektiver, som gælder parallelt med IPPC-direktivet.

Anbefalingerne i BREF dokumenterne skal derfor lægges til grund ved fastsættelse af vilkår i en godkendelse, uagtet bekendtgørelsens grænseværdier måtte sige noget andet.

Hverken bekendtgørelsen om store fyringsanlæg eller bekendtgørelsen om affaldsforbrændingsanlæg har krav om monitorering af ammoniak med AMS. Der er ligeledes ikke angivet kvalitetskrav (krav til maksimal usikkerhed på AMS) for ammoniak AMS, som der er for andre parametre med AMS-krav.

Nærværende rapport belyser problemstillingen vedr. AMS-krav for ammoniak samt emissionsgrænseværdien.

## **2. AMS-krav for ammoniak – er det rimeligt og relevant at forlange AMS for ammoniak efter DeNO<sub>x</sub> anlæg**

Som nævnt i kapitel 1 er der pt. ingen krav om at der skal måles ammoniak på store fyr eller affaldsforbrændingsanlæg. I de første udkast til affaldsforbrændingsdirektiv var ammoniak en AMS parameter, men den faldt ud i den endelige udgave. Dette er formentlig årsagen til at en del anlæg i dag har krav om AMS måling for ammoniak. Nogle anlæg (især dem med multikomponent målere, hvor en ekstra parameter ikke koster det store) vælger af egen fri vilje at måle ammoniak med AMS, så de evt. kan styre deres ammoniak dosering efter slippet.

Et DeNO<sub>x</sub> anlæg kræver dosering af ammoniak eller urea for at virke. Optimal virkemåde opnås med en god fordeling og med et lille overskud af ammoniak eller urea (som resulterer i et ammoniak slip). Anlæg med vådrengning efter DeNO<sub>x</sub> vil ikke have betydelige emissioner af ammoniak selv om slippet er stort, idet ammoniak optages nemt i vandet. Anlæg med tør og semitør rengning vil ikke tilbageholde ammoniak slippet i samme omfang. Ønskes AMS for ammoniak med henblik på at styre ammoniak doseringen er det mest hensigtsmæssige målested altså før en vådkemisk rengning, eller for tørre og semitørre rengningsprodukter efter røgrengningen samme sted som andre AMS parametre måles.

Ammoniak bindes i flyveasken som ammoniumforbindelser. Kulfyrede anlæg afsætter deres flyveaske og er derfor afhængig af et lavt indhold af ammoniumforbindelser. Affaldsforbrændingsanlæg har problemer med kraftig ammoniaklugt fra spildevandet, hvis der er for stort ammoniakslip. De har muligvis også problemer med at overholde udledningskrav for spildevand. Samtidig er dosering af ammoniak til DeNO<sub>x</sub> en væsentlig omkostning, som anlægsejerne nok skal sørge for at holde nede. De fleste anlæg har således gennemført målinger og har optimeret deres ammoniak dosering med henblik på optimal NO<sub>x</sub> reduktion og minimalt ammoniak slip. Endvidere vil den løbende kontrol af flyveaskens kvalitet med henblik på afsætning (kun store fyringsanlæg sælger deres flyveaske) sikre at en unødigt overdosering af ammoniak stoppes relativt hurtigt. Der er således en række driftsmæssige og økonomiske incitamentter for anlægsejerne til at reducere ammoniak slippet.

AMS måling for ammoniak af hensyn til anlæggets udledninger af ammoniak til miljøet bør placeres efter alle rengningsforanstaltninger og samme sted som AMS for andre parametre. Denne AMS må-

ling vil vise om anlægget udleder ammoniak, men vil ikke sige noget om hvorvidt der overdoseres ammoniak til DeNO<sub>x</sub> på anlæg med vådrengning.

AMS måling for ammoniak af hensyn til korrekt dosering af ammoniak bør placeres efter DeNO<sub>x</sub>, men før vådrengning. Anlæg med tør og semitør rengning kan placere en AMS til styring af dosering samme sted som andre AMS, nemlig i skorstenen efter samtlige rengningsprocesser.

En korrekt placeret AMS for ammoniak kan således skabe værdi for anlægsejeren, som kan styre ammoniak doseringen efter ammoniak og NO<sub>x</sub> måling. Der er her tale om en driftsmæssig disposition på anlægget, som miljømyndighederne ikke behøver at stille krav om.

Som nævnt tidligere er der ikke krav om AMS for ammoniak i de to relevante bekendtgørelser, og den umiddelbare vurdering er at en dansk skærpelse på dette punkt er unødvendig og overflødig. Der kan dog med en vis rimelighed forlanges præstationskontrol for ammoniak, som på frivillig basis kan erstattes af AMS hvis anlægsejeren beslutter dette.

### **3. Vurdering af emissionsgrænseværdien for ammoniak i forhold til BREF-noterne for store fyringsanlæg og affaldsforbrændingsanlæg**

Som nævnt i kapitel 1 eksisterer der følgende emissionsgrænseværdier og BAT-niveauer:

	Emisisonsgrenseværdier	BAT-niveau
Luftvejledning	500 mg/m <sup>3</sup> (n,t)	-
Store fyr	-	< 5 mg/m <sup>3</sup> (n,t)
Affaldsforbrænding	-	1 – 10 mg/m <sup>3</sup> (n,t)

### 3.1. Overslagsberegning af ammoniak udledningen fra kul og affaldsforbrænding ved udvalgte emissionsgrænseværdier

Beregningen er udført under følgende antagelser:

- Kulmængde pr år: ca. 8 mio ton/år
- Røggasmængde kulforbrænding (fra Luftvejledningen ved 6 % ilt): ca. 8,7 m<sup>3</sup>(n,t)/kg kul
- Affaldsmængde som forbrændes: ca. 3,6 mio ton/år
- Røggasmængde affaldsforbrænding: (vurderet ud fra driftstal på I/S Kara): ca. 5,6 m<sup>3</sup>(n,t)/kg affald
- Samtlige anlæg monterer DeNO<sub>x</sub> og udleder den foreslåede emissionsgrænseværdi for NH<sub>3</sub> hele året.
  - Denne antagelse er stærkt overvurderet, da de fleste anlæg ved normal god drift vil udlede mellem 0 og 10 mg/m<sup>3</sup>(n,t) NH<sub>3</sub> efter et DeNO<sub>x</sub> anlæg.
- Beregningen er udført for en emissionsgrænseværdi på 10 mg NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>(n,t).
- Beregningen skal blot give et fingerpeg om størrelsesordenen og underbygge påstanden om at landbrugets udledning af NH<sub>3</sub> er væsentlig større end den potentielle udledning fra DeNO<sub>x</sub> anlæg.

Emissionsgrænseværdi, NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> udledning Kulfyring	NH <sub>3</sub> udledning Affaldsforbrænding	Samlet NH <sub>3</sub> udledning (kul + affald)	Samlet NH <sub>3</sub> udledning (kul + affald) i % af NEC loftet 2010 (69.000 ton/år)
10	690	200	890	1,3 %

### 3.2. Lokal forurening og spredning af ammoniak

B-værdien for ammoniak er 2,4 gange større end B-værdien for NO<sub>x</sub>, hvilket i praksis betyder at en emissionsgrænseværdi for ammoniak kan være 1,2 gange større end den tilsvarende emissionsgrænseværdi for NO<sub>x</sub> uden at ammoniak bliver dimensionerende for skorstenshøjden. Er emissionsgrænsen for NO<sub>x</sub> eksempelvis 200 mg/m<sup>3</sup>(ref) kan ammoniak emissionsgrænseværdien for ammoniak være op til 240 mg/m<sup>3</sup>(ref) uden at ammoniak bliver dimensionerende for skorstenshøjden. Dette lille regnestykke viser at en emissionsgrænseværdi på eksempelvis under 200 mg/m<sup>3</sup>(ref) for ammoniak (på anlæg der udleder 100 mg/m<sup>3</sup>(ref) NO<sub>x</sub> vil sikre at ammoniak ikke er dimensionerende og at ammoniak dermed ikke er et lokalt sundhedsproblem. Der vil stadig være deposition af ammoniak i lokalområdet. Ammoniak udledningen bør derfor primært betragtes regionalt, og i den sammenhæng vil en emissionsgrænseværdi på 10 mg/m<sup>3</sup>(ref) vil betyde marginalt i forhold til den samlede ammoniak udledning fra landbruget, som i 2006 udledte 87.000 tons/år<sup>ii</sup>. NEC direktivet foreskriver et emissionsloft på 69.000 tons/år i 2010. Den samlede NH<sub>3</sub> udledning fra kul- og affaldsfyring er overslagsmæssigt beregnet til 1,3 % af NEC-loftet (ved udledning af 10 mg/m<sup>3</sup>(n,t) i samtlige driftstimer) (se kap. 3.1). Det batter således mest at reducere landbrugets emissioner, men en stigning i NO<sub>x</sub>-reduktionen på kraftværker og affaldsforbrændingsanlæg betyder reelt også en stigning i ammoniakudledningen, selvom den er marginal i forhold til landbrugets emissioner.

### 3.3. Forslag til emissionsgrænseværdi for ammoniak efter DeNO<sub>x</sub>

Miljøstyrelsen angiver at der skal foretages en vurdering med udgangspunkt i BREF-noterne ved fastsættelse af emissionsgrænseværdier. Som der er redegjort for i denne rapport er det ikke afgørende

<sup>ii</sup> Kilde: DMU AU Emission Inventory (<http://www.dmu.dk/Luft/Emissioner/Home+of+Inventory>)

at få bragt emissionsgrænseværdierne for ammoniak så langt ned som muligt, men de bør dog være væsentlig lavere end Luftvejledningens emissionsgrænseværdi på  $500 \text{ mg/m}^3(\text{n,t})$ .

Da samtlige Bref-noter angiver  $10 \text{ mg/m}^3(\text{n,t})$  eller lavere som BAT-niveau anbefales en emissionsgrænseværdi på  $10 \text{ mg/m}^3(\text{n,t})$ . Referenceiltprocenten bør være den samme som for andre parametre på anlægget (eksempelvis 11 % for affaldsforbrændingsanlæg).

Emissionsgrænseværdien for ammoniak bør kontrolleres ved præstationskontrol på samme måde (samme frekvens og midlingstid) som der gennemføres præstationskontrol for spormetaller og HCl/HF. Dermed bliver udgiften for anlægget til ammoniakmåling mindre, da målefirmaet er på stedet i forvejen.

Såfremt anlægget ønsker at måle ammoniak med AMS, eksempelvis med en allerede installeret multi-komponent måler, kan præstationskontrollen erstattes af AMS målinger efter EN 14181. I den forbindelse kan døgnmiddelværdien eksempelvis fastsættes til  $10 \text{ mg/m}^3(\text{ref})$  og  $\frac{1}{2}$ -times middelværdien til  $20 \text{ mg/m}^3(\text{ref})$ . Kvalitetskravet bør være det samme som for HCl (40 % af laveste GV =  $0,4 \cdot 10 \text{ mg/m}^3(\text{ref}) = 4 \text{ mg/m}^3(\text{ref})$ ). Myndigheden bør ikke stille krav om AMS måling for ammoniak.

### **3.4. Forslag til emissionsgrænseværdi for ammoniak efter DeNO<sub>x</sub> på industrivirksomheder**

Ovennævnte betragtninger er alle taget med udgangspunkt i DeNO<sub>x</sub> på store fyringsanlæg eller affaldsforbrændingsanlæg. I andre industrivirksomheder anvendes DeNO<sub>x</sub> også, og anvendelsen vil sandsynligvis vokse i takt med at NO<sub>x</sub>-afgiften træder i kraft i 2010. I industrivirksomheder kan der være andre driftsmæssige problemer ved DeNO<sub>x</sub> end der ses på fyringsanlæggene. Eksempelvis kan NO<sub>x</sub> koncentrationen svinge så meget at styringen af NH<sub>3</sub> doseringen ikke kan følge med og dermed risikeres der enten for høje NO<sub>x</sub> udledninger eller et større NH<sub>3</sub> slip. BAT niveauet er i BREF-noten angivet til  $5 \text{ mg/m}^3$  for nye SCR anlæg, men det angives også, at niveauet stiger ved ældre katalysatorer. Som nævnt tidligere er det ikke afgørende om emissionsgrænseniveauet er 5, 10 eller  $50 \text{ mg/m}^3(\text{n,t})$  når det ses i forhold til den samlede udledning i DK, herunder udledningen fra landbruget. Miljømyndigheden bør derfor, i dialog med virksomheden, finde et fornuftigt emissionsgrænseniveau, som sikrer en optimal drift af DeNO<sub>x</sub> anlægget både med hensyn til NO<sub>x</sub> udledningen og ammoniakslippet, under skyldig hensyntagen til overholdelse af B-værdier mv.

Emissionsgrænseværdien for ammoniak bør kontrolleres ved præstationskontrol.

Såfremt anlægget ønsker at måle ammoniak med AMS, eksempelvis med en allerede installeret multi-komponent måler, kan præstationskontrollen erstattes af AMS målinger efter Referencelaboratoriets rapport 40/6/.

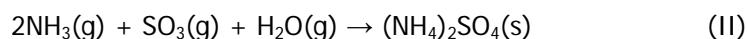
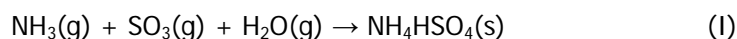
## **4. Vurdering af den anbefalede målemetode MEL-24 for ammoniak i relation til kalibrering af AMS**

### **4.1. Måling af ammoniak i røggas efter DeNO<sub>x</sub>-anlæg**

Metodebladet MEL-24 følger måleprincippet beskrevet i standarden USEPA CTM-027/7/. Der anbefales manuel opsamling ved absorption i  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (svovlsyre) med efterfølgende analyse for ammoniak spektrofotometrisk eller ved ionkromatografi.



Når denne metode anvendes til måling af ammoniak i en røggas, hvor der samtidigt forekommer SO<sub>2</sub>, som specielt efter en SCR DeNO<sub>x</sub> katalysator i et vist omfang vil være omdannet til SO<sub>3</sub>, vil der være risiko for, at ammoniak omdannes til ammoniumsulfat eller ammoniumhydrogensulfat efter følgende reaktioner:



Reaktioner mellem for eksempel HCl og HNO<sub>3</sub> kan også danne ammoniumforbindelser, men da disse ikke vil være relevante i en relativ varm røggas, vil det i praksis være reaktionerne (I) og (II), der er afgørende i forbindelse med emissionsmålinger på røggas efter et SCR DeNO<sub>x</sub>-anlæg.

Reaktionerne (I) og (II) vil – afhængig af koncentrationerne af NH<sub>3</sub> og SO<sub>3</sub> – opstå i temperaturområdet 180 °C - 230 °C<sup>8/</sup>. Dette betyder, at man under prøvetagningen kan risikere tab af ammoniak, idet gasformig ammoniak kan blive afsat som partikelformig ammoniumsulfat eller ammoniumhydrogensulfat på partikelfilteret, inden opsamlingen i vaskeflaskerne med absorptionsvæske.

MEL-24 anbefaler i de tilfælde, hvor der er risiko for dannelse af ammoniumforbindelser, at gassen opvarmes til en temperatur, der er på niveau med eller lidt over den temperatur, der er i røggassen på prøvetagningsstedet (hvor der kan forekomme vanddråber, kan det være nødvendigt at opvarme til en temperatur på op til 20 °C over røggassens temperatur).

Da temperaturen på prøvetagningsstedet ofte vil være under 180 °C, vil der kunne forekomme "udfældning" af ammoniumforbindelser på partikelfilteret under prøvetagningen. Med andre ord kan koncentrationen af ammoniak blive mindre efter partikelfilteret i forhold til koncentrationen af ammoniak i røggassen. Figur 1 skitserer problematikken.

Referencelaboratoriet er ikke i besiddelse af data, der kan vise hvor stor afvigelsen mellem for eksempel DOAS anlægsmålere og måling efter MEL-24 potentielt kan være.

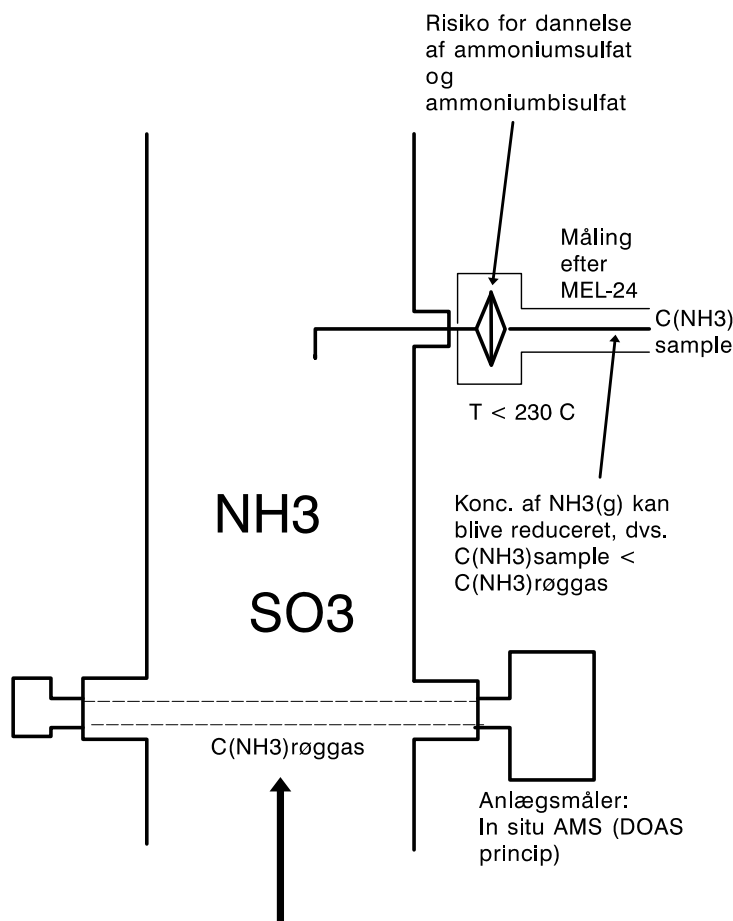
Da summen af gasformig ammoniak og partikulært ammonium vil være uændret, anbefaler MEL-24 at man altid analyserer både den opsamlede mængde ammonium på partikelfilteret og den opsamlede mængde ammoniak, når der er risiko for dannelse af ammoniumforbindelser under prøvetagningen.

Det er Referencelaboratoriets holdning, at det vil være rimeligt at benytte summen af ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) og ammoniak (NH<sub>3</sub>), når der skal sammenlignes med emissionsgrænseværdien for ammoniak, eller når immissionskoncentrationsbidraget for ammoniak skal vurderes ved hjælp af OML-beregning. Dette skønnes rimeligt, da forholdet mellem ammoniak og ammonium oftest vil være ganske forskelligt i den emitterende skorsten, og i den resulterende udeluft. Ligevægtsforholdet mellem ammoniak og ammoniumforbindelser er stærkt temperaturafhængigt, og man kan derfor ikke beregne immissionskoncentration for gasformigt ammoniak alene ud fra en måling af gasformigt ammoniak i for eksempel en varm røggas efter et DeNO<sub>x</sub> anlæg. En del af den gasformige ammoniak vil under afkølingen i atmosfæren danne ammoniumforbindelser. Summen af ammoniak og ammonium målt i det emitterende afkast vil imidlertid uden forbehold kunne benyttes til beregning af immissionskoncentrationsbidraget af den samlede mængde ammoniak og ammonium.

Det skal dog understreges, at grænseværdien for ammoniak ikke på nuværende tidspunkt er angivet som summen af ammoniak og ammonium i hverken Luftvejledningen eller i B-værdilisten.

**Figur 1.** Der opstår risiko for, at man måler mindre koncentrationer af gasformig ammoniak med den anbefalede metode MEL-24 i forhold til koncentrationen af ammoniak målt med in situ anlægsmålere, når

- (1) der måles med en anlægsmåler af typen in situ, optisk måleprincip (eks. DOAS), og når
- (2)  $\text{SO}_3$  samtidigt er til stede i røggassen. Da en lille del af gassens  $\text{SO}_2$  kan omdannes til  $\text{SO}_3$  i en DeNOx katalysator, vil problematikken ofte kunne optræde ved måling efter SCR DeNOx anlæg.



#### 4.2. Nuværende praksis for overvågning af ammoniak med AMS.

På kraftværker og affaldsforbrændingsanlæg er der visse steder AMS (Automatiske Måle Systemer), der kontinuert registrerer ammoniak. Oftest måler disse efter et DeNOx anlæg og før en evt. scrubber, og målingerne udføres typisk med det formål at styre ammoniaktilsætningen. Der er også eksempler på AMS måling efter rensning som miljøparameter.

Referencelaboratoriet har kendskab til to måleprincipper, der i dag anvendes til permanent overvågning af ammoniak (AMS):

- DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy)
- FTIR (Fourier Transform Infrarød Spektroskopi)

DOAS systemet vil i princippet måle koncentrationen af gasformig ammoniak korrekt. Partikulære ammoniumforbindelser vil ikke influere på målingen med DOAS.

FTIR systemet benytter typisk et prøvetagningssystem, hvor partikler indledningsvis fjernes i et in-situ filter. Reaktionen (I) og (II) vil kunne ske på dette filter på samme måde, som det er tilfældet for målingen med vaskeflasker efter MEL-24. Hvis der er  $\text{SO}_3$  til stede (typisk efter et SCR anlæg) vil man derfor risikere at måle for lavt, idet en del af den gasformige ammoniak reagerer med svovlsyre, som afsættes på filteret på grund af  $\text{SO}_3$  indholdet. Herved dannes ammoniumforbindelser, som tilbageholdes på partikelfilteret. Ammonium opsamlet på FTIR systemets partikelfilter analyseres ikke.

Hvad enten AMS målingen udføres for at kontrollere ammoniak slippet efter DeNO<sub>x</sub>, eller for at kontrollere udslippet til miljøet, vil det være relevant at bestemme ammoniakemissionen ud fra summen af gasformigt ammoniak og partikulært ammonium. Derfor anbefaler Referencelaboratoriet, at "kalibrering" af AMS udføres ved parallelmåling ved hjælp af vaskeflasker jf. MEL-24. Da MEL-24 som nævnt kun kan benyttes til at måle summen af ammoniak og ammonium, når  $\text{SO}_3$  er til stede, bliver der i givet fald ikke tale om en egentlig kalibrering, men derimod en sammenlignende måling, hvor  $C_{\text{NH}_3(\text{g})}(\text{AMS})$  sammenlignes med målte værdier af  $C_{\text{NH}_3(\text{g})}(\text{MEL24}) + C_{\text{NH}_4^+(\text{p})}(\text{MEL24})$ . Ud fra de sammenlignende resultater fås en mulighed for at omregne den målte koncentration af gasformig ammoniak med AMS til den samlede koncentration af ammoniak og ammonium. Denne omregning vil være behæftet med en relativt stor usikkerhed, da forholdet mellem  $C_{\text{NH}_3(\text{g})}(\text{AMS})$  og  $C_{\text{NH}_3(\text{g})}(\text{MEL24}) + C_{\text{NH}_4^+(\text{p})}(\text{MEL24})$  vil afhænge af de aktuelle koncentrationer af henholdsvis  $\text{NH}_3$  og  $\text{SO}_3$ , samt af de aktuelle prøvetagningsforhold.

Hvis der er tale om en drifts AMS til eksempelvis styring af ammoniak dosering til DeNO<sub>x</sub> er det ikke relevant for myndighederne at stille krav om kalibreringsmålinger og rapportering af emissioner og anlægsejeren må vurdere om den valgte målemetode for AMS'en er relevant for løsning af opgaven.

Der har ikke været muligt inden for rammerne af dette projekt at indhente erfaringsværdier fra parallelmålinger mellem AMS og MEL-24.

### 4.3. Anbefalede ændringer i metodeblad MEL-24.

Metodeblad MEL-24 blev i 2007 sendt i høring, og høringssvar blev modtaget ultimo 2007. Høringssvarene er indarbejdet i et revideret metodeblad, som blev udgivet primo 2008.

Ud fra den vurdering, der er foretaget i dette projekt, er der i det reviderede metodeblad foretaget nogle tekstmæssige forbedringer, og indført et nyt afsnit, der beskriver problematikken i forhold til AMS.

## 5. Konklusion

- Der bør ikke stilles krav om AMS for ammoniak.
- Emissionsgrænseværdien for ammoniak efter DeNO<sub>x</sub> anlæg på store fyr og affaldsforbrændingsanlæg bør fastsættes på BAT niveauet svarende til 10 mg/m<sup>3</sup>(ref). Referenceiltprocenten bør være den samme som for andre parametre på anlægget (eksempelvis 11 % for affaldsforbrændingsanlæg).
- Der bør stilles krav om præstationskontrol for ammoniak på anlæg med DeNO<sub>x</sub>.
- Emissionsgrænseværdien for ammoniak efter DeNO<sub>x</sub> anlæg på industrivirksomheder bør fastsættes under skyldig hensyntagen til virksomhedens muligheder for at styre DeNO<sub>x</sub> anlægget samt overholdelsen af B-værdien.
- Såfremt AMS for ammoniak vælges som alternativ til præstationskontrol bør AMS følge samtlige procedurer i EN 14181 og kvalitetskravet bør fastsættes til 40 % af laveste emissionsgrænseværdi.
- Emissionsgrænseværdierne ved anvendelse af AMS til måling af ammoniak på affaldsforbrændingsanlæg med DeNO<sub>x</sub> bør fastsættes til ca. 10 mg/m<sup>3</sup>(ref) for døgnmiddelværdien og

B-kravet og ca. 20 mg/m<sup>3</sup>(ref) for A-kravet (A og B krav er ½ timesmiddelværdier). Referenceiltprocenten bør være den samme som for andre parametre på anlægget (11 vol %).

- På store fyringsanlæg med DeNO<sub>x</sub> bør AMS emissionsgrænseværdien for ammoniak fastsættes til ca. 10 mg/m<sup>3</sup>(ref). Referenceiltprocenten bør være den samme som for andre parametre på anlægget.
- Emissionsgrænseværdien for præstationskontrol for ammoniak efter DeNO<sub>x</sub> anlæg bør defineres som summen af ammoniak og ammonium (måling efter MEL-24).
- AMS til måling af ammoniak bør kalibreres efter MEL-24 (summen af ammoniak og ammonium), idet forskellen mellem målemetoderne på denne måde indarbejdes i kalibreringsligningen, således at AMS udlæsning i princippet bliver som summen af ammoniak og ammonium.
- Ønsker anlægsejeren en kalibrering i forhold til gasformig ammoniak (MEL-24 uden analyse af filteret), således at AMS udlæsning bliver som gasformig ammoniak kan denne kalibreringskurve benyttes, men ikke til indrapportering af miljødata. Begge kurver kan lægges ind i beregningsprogrammet efter behov.
- Den billigste løsning vil for de fleste anlægs vedkommende være at gennemføre præstationskontrollen for ammoniak samtidig med andre præstationskontroller, og lade en evt. AMS for ammoniak fungere på baggrund af leverandørens anvisninger og service (dvs. ikke at gennemføre QAL2 etc. for ammoniak). Styringen af ammoniak doseringen kræver ikke at AMS er omhyggeligt kalibreret og kvalitetssikret efter DS/EN 14181, men måleren bør naturligvis serviceres og indstilles af leverandøren.

## 6. Referencer

<sup>1</sup> MEL-24 Bestemmelse af koncentrationen af ammoniak i strømmende gas, 2007

<sup>2</sup> Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants, July 2006

<sup>3</sup> Reference Document on Best Available Techniques in Common Waste Water and Waste Gas Treatment / Management Systems in the Chemical Sector, February 2003

<sup>4</sup> Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration, August 2006

<sup>5</sup> Vejledning fra miljøstyrelsen Nr. 2 2001; Luftvejledningen - Begrænsning af luftforurening fra virksomheder

<sup>6</sup> Anbefalinger til anvendelsen af AMS i industrivirksomheder, der ikke er omfattet af bekendtgørelserne om affaldsforbrænding og store fyringsanlæg (rapport 40 se [www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk))

<sup>7</sup> USEPA CTM-027 1997: Procedure for collection and analysis of ammonia in stationary sources.

<sup>8</sup> Kraft, E et al. (1996). Regenerative Heat Exchangers Combined with Catalytic Measures for NO<sub>x</sub> Reduction. Alstom Power Energy Recovery GmbH.