



Referencelaboratoriet for måling af emissioner til luften

Titel	CO grænseværdi for LCP i relation til emission af PAH og dioxin
Undertitel	
Forfatter(e)	Ole Schleicher
Arbejdet udført, år	2016
Udgivelsesdato	November 2016
Revideret, dato	-

Indholdsfortegnelse

1	Indledning og formål	2
2	Dannelse og emission af PAH og dioxin.....	2
2.1	Diskussion	3
2.2	Konklusion	4
2.3	Litteratur	4

1 Indledning og formål

Miljøstyrelsen har bedst Referencelaboratoriet om at udarbejde et kort notat om CO grænseværdier for LCP i relation til emissionerne af PAH og dioxin

Formålet er, at redegøre for en eventuel sammenhæng mellem CO koncentrationen og den dannede koncentration af henholdsvis PAH og dioxin, og dermed den mulige betydning af en emissionsgrænseværdi for CO i forhold til emissionen af de to stofgrupper.

Dioxin betyder i dette notat summen af de dioxiner og furaner, for hvilke der findes internationale toksicitetssværdier, som angivet i affaldsforbrændingsbekendtgørelsen.

2 Dannelse og emission af PAH og dioxin

CO dannes når der er underskud af O₂ til forbrændingen, og der vil altid være lokale områder i enhver forbrænding, hvor der er iltunderskud. Hvis der efterfølgende er høj temperatur og iltoverskud, så vil en større eller mindre del af den dannede CO brænde videre til CO₂.

Hvis de tre T-er opfyldes, dvs. høj Temperatur, lang Tid og stor Turbulens, som er forudsætningen for en effektiv forbrænding, så vil emissionen af CO være lille, dels fordi der ikke dannes så meget CO, og dels fordi en stor del af den CO der er dannet brænder videre til CO₂.

Både PAH og dioxiner dannes grundlæggende ud fra organiske komponenter og fragmenter i forbrændingen og røggassen. Jo mere effektiv forbrændingen er, jo færre af disse byggesten, som kan medvirke til dannelsen af PAH og dioxin, vil der være. Da koncentrationen af CO indikerer forbrændingens kvalitet, så vil den også indikere mængden af byggesten, der potentielt kan medvirke til dannelsen af PAH og dioxiner. Dannelsen af CO, PAH og dioxin er dog forskellige, og da de afhænger af forholdene forskellige steder i forbrændingsprocessen, så er det også forskellige faktorer, der påvirker dannelsen af hver af komponenterne. Derfor er der ikke nogen direkte og lineær sammenhæng mellem CO og henholdsvis PAH og dioxin.

Mekanismerne for dannelse og emission af både PAH og dioxin har visse ligheder med dannelse af CO, men er alligevel anderledes og væsentligt mere komplicerede, idet både PAH og dioxiner består af mange forskellige molekyler, som dannes ved mange forskellige kemiske reaktioner i forskellige trin og under forskellige fysiske og kemiske forhold. Fælles for dannelsen af både PAH og dioxin er, at grundlaget for dannelsen er uforbrændte kulstofforbindelser, som kommer fra en ufuldstændig forbrænding af brændslet. Jo dårligere en forbrænding, jo mere uforbrændt vil der være, og jo mere PAH og dioxin kan der dannes. Den store forskel på dannelsen af PAH og dioxin er, at PAH i dannes i selve forbrændingen og efter flammen, mens dioxiner primært dannes ved afkølingen af røggassen, specielt i området fra 600 til 300 °C. Dioxinerne menes at blive dannet på overfladen af sodpartikler, og forudsætter tilstedeværelse af klor og en katalysator, f.eks. kobber, som medvirker til kloreringen af de ringformede strukturer, som dioxin molekylerne består af. Dioxin indeholder iltatomer, og dannes sandsynligvis dårligere hvis der er meget iltfattigt, mens netop de forhold favoriserer dannelsen af PAH.

Notat

CO grænseværdi for LCP i relation til emission af PAH og dioxin

Typen af brændsel har stor betydning for dannelse af CO i forbrændingen, fordi der er forskel på hvor nemt man kan skabe en effektiv forbrænding med et minimum af områder med lokalt iltmangel. F.eks. kan gasformige og flydende brændsler brændes i en flammeforbrænding, hvor det er relativt nemt at sikre en god opblanding af brændslet med forbrændingsluften med en stor turbulens, og således opnå lav CO emission. Modsat kan faste brændsler, der brændes på en rist, medføre dannelse af relativt store mængder CO i det brændsel, der ligger på risten, men afhængigt af de tre T-er i flammeforbrændingen over risten, kan den resulterende CO emission alligevel blive meget lav. Det er det, man typisk ser i affaldsforbrændingsanlæg, som normalt vil have en stor CO dannelse på ristelaget pga. lokale områder med iltunderskud. Affaldsforbrændingsanlæggene har alligevel ofte en lav CO emission, fordi de har en opholdstid på mindst 2 sekunder ved mindst 850 °C efter sidste luftindblæsning, hvilket giver en meget effektiv udbrænding af røggasserne, herunder CO.

Brændslets kemiske sammensætning har også betydning for den potentielle dannelse af PAH og dioxiner, men det formentlig ikke har nogen væsentlig indflydelse på dannelsen af CO. Brændsler der indeholder en stor andel af aromater, dvs. kulbrinter der er opbygget af ringstrukturer (benzen-ringe), har en større tilbøjelighed til at give PAH ved forbrænding end brændsler uden ringstrukturer, dvs. lineære kulbrintekæder. PAH'er består af ringstrukturer, og ved ufuldstændig forbrænding af brændsler med ringstrukturer, vil der være en større andel af ringstrukturfragmenter, som bidrager til dannelsen af dioxiner.

Naturgas er den simpleste form for lineær kulbrinte, som derfor har mindst tilbøjelighed til at danne PAH ved forbrænding. Olieprodukter består af mere komplekse lineære kulbrintekæder med varierende sidegrene og et vist indhold af aromater, så de vil have større tilbøjelighed til at give PAH. Kul indeholder ligeledes en varierende mængde ringstrukturer, der kan danne PAH. Biobrændsler indeholder også en varierende mængde ringstrukturer, idet træstoffet lignin er opbygget af komplekse ringstrukturer. Biobrændsler kan derfor potentielt også give højere PAH dannelse ved ufuldstændig forbrænding.

Brændsler med ringstrukturer har sandsynligvis også en større tendens til at danne dioxiner ved forbrænding, da dioxiner består af to benzenringe med et varierende antal chloratomer. Der er som tidligere nævnt andre faktorer der har stor betydning for dannelsen af dioxin, specielt tilstedeværelsen af klor, katalysatoren kopper, samt temperaturforholdene ved afkølingen af røggassen, så der er sandsynligvis en meget svagere sammenhæng mellem CO og dannelsen af dioxin, end der er for dannelse af PAH. Det er således sandsynligt, at man kan have en forhøjet dioxinmission, hvis brændslet har et højere indhold af klor og kobber, uden at man har en forhøjet CO koncentration, og modsat kan man sandsynligvis have en uforandret eller mindre dioxinmission, hvis CO er høj pga. dårlig forbrænding, hvis indholdet af klor og kobber er meget lavt. Den gængse opfattelse er, at en højere CO koncentration er en forudsætning for en højere PAH emission, mens noget tilsvarende sandsynligvis ikke gælder for dannelse og emission af dioxin.

2.1 Diskussion

Der er tydeligt en sammenhæng mellem koncentrationen af CO og koncentrationen af PAH, fordi CO er en indikator for dårlig forbrænding, og PAH dannes i højere grad under dårlig forbrænding, men der er ikke nogen dokumenteret direkte sammenhæng mellem de to parametre. Der er dog en god dokumentation for, at en højere CO er en forudsætning for en højere PAH koncentration. Der findes ikke nogen tilsvarende erfaring og dokumentation for en generelt gældende sammenhæng mellem CO og dioxin, selvom det er velkendt, at en mere effektiv forbrænding giver mindre dioxin, men det er ikke ensbetydende med, at en dårligere forbrænding med højere CO giver mere dioxin.

Notat

CO grænseværdi for LCP i relation til emission af PAH og dioxin

Grænseværdier for CO vil specielt kunne have en betydning for emissionen af PAH, men CO er også en indikator for en effektiv udnyttelse af brændslets brændværdi med lav sodemission, hvilket generelt er en vigtig driftsparameter for LCP anlæg. Det er derfor sandsynligt, at for hovedparten af de store anlæg der er omfattet af LCP, vil en grænseværdi for CO reelt ikke have nogen betydning for PAH emissionen, idet anlæggene af egen drift søger at køre med lav CO.

Grænseværdier for CO for LCP anlæg vurderes umiddelbart at have mindre betydning for dioxinemissionen end andre faktorer, som brændslets indhold af specielt klor og kobber, samt røggassens afkølingsforhold.

LCP anlæg kan også omfatte, eller udelukkende bestå af flere mindre fyringsanlæg, med mindre optimale forbrændingsforhold end de store fyringsanlæg. For disse mindre anlæg vil en CO grænseværdi formentlig have en større effekt på emissionen af PAH.

2.2 Konklusion

Hovedkonklusionen er derfor, at emissionen af både CO og PAH er stigende ved dårligere forbrænding, og høj CO er en forudsætning for høj PAH, men der er ikke nogen tilsvarende dokumenteret generel sammenhæng mellem koncentrationen af CO og koncentrationen af dioxin.

2.3 Litteratur

Miljøstyrelsen har fremsendt følgende liste med litteratur om emnet:

1. [Emissioner fra halm- og flisfyr, hovedrapport og bilagsrapporter: http://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/1996/87-7810-530-7/pdf/87-7810-530-7.pdf](http://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/1996/87-7810-530-7/pdf/87-7810-530-7.pdf) og <http://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/1996/87-7810-531-5/pdf/87-7810-531-5.pdf> .
2. Dannelse af POM og NO_x ved forbrænding af naturgas i procesbrændere. Litteraturreport. dk-TEKNIK, Christensen, B. H., maj 1990 og november 1992. Udgivet under Energiministeriets Forskningsudvalg for produktion og fordeling af el og varme og medfinansieret af Dansk Gasteknisk Center. ISBN 87-7782-035-5 og EM-journal 1323/89-5. Referencen omfatter to delrapporter:
3. Thellesen, H.Z., Statens Jordbrugstekniske Forsøg, september 1989: "PAH i røg fra halmkedler, forundersøgelse." Orientering nr. 65. Udført af dk-TEKNIK.
4. Planeringsgruppen för polyornasinsk material. Arrhenius, E. , L. Huyadi, F. Larsson, U. Stenberg, B. Timmi: "Polyaromatiska Kolväten från förbränningsanläggningar". Nämnden för energiproduktionsforskning. NE 1982:15. Planeringsrapport.

Referencer 1 og 2 er skippet og relevante dele er nærlæst, og specielt dele af reference 1 er anvendt i dette notat.

Referencerne 3 og 4 kunne ikke umiddelbart fremskaffes, og er derfor ikke anvendt, da det også blev vurderet, at de nok ikke ville bidrage med væsentlige nye oplysninger i forhold til de to første referencer.