

Privat anvendelse af petroleumskoks

Ole Schleicher, Knud Christiansen og Jørgen Boye
FORCE Technology

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

INDHOLD	3
FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	11
1 INDLEDNING	15
2 FORBRUG AF PETROLEUMSKOKS	17
2.1 FORBRUGSMØNSTER, INDUSTRI/PRIVATE OVNE	17
2.2 GRÆNSEHANDEL	18
2.3 PRIVAT ANVENDELSE AF PETROLEUMSKOKS I DANMARK	20
2.4 DANSKE IMPORT OG LEVERANDØRER AF PETROLEUMSKOKS	20
2.5 HANDELSPRISER OG ENERGIAFGIFTER	21
2.6 REGLER FOR PETROLEUMSKOKS I DANMARK	22
2.7 REGLER FOR PETROLEUMSKOKS I TYSKLAND	22
2.8 REGLER FOR PETROLEUMSKOKS I IRLAND	23
3 OPRINDELSE OG EGENSKABER	25
3.1 OPRINDELSE	25
3.2 ANVENDELSE	27
3.3 KVALITETER OG EGENSKABER	27
3.4 FORBRÆNDINGSTEKNISKE EGENSKABER	29
3.5 EMISSIONER TIL LUFT OG ASKE VED FORBRÆNDING	30
3.5.1 <i>Emission af SO₂ og SO₃</i>	30
3.5.2 <i>Emission af støv og metaller</i>	31
3.6 KLASSIFICERING AF ASKE (AFFALD/KEMIKALIEAFFALD)	32
3.7 ARBEJDSSTILSYNETS REGLER FOR ARBEJDE MED CARCINOGENE STOFFER	34
4 TUNGMETALLER I PETROLEUMSKOKS	37
4.1 TUNGMETALLER I ASKEN FRA PETROLEUMSKOKS	37
4.2 NIKKEL I LUFTEN	38
4.3 NIKKELS EGENSKABER	38
4.4 HÅNDTERING AF ASKE	39
5 EMISSION OG B-VÆRDIER	41
5.1 SO ₂ -EMISSION FRA ANVENDELSE AF PETROLEUMSKOKS	41
5.2 OVERHOLDELSE AF B-VÆRDIEN FOR SO ₂	41
5.3 OVERHOLDELSE AF B-VÆRDIEN FOR SO ₃	42
5.4 OVERHOLDELSE AF B-VÆRDIEN FOR NIKKEL	43
6 DISKUSSION OG KONKLUSION	45
6.1 KONSEKVENSER VED EN GRÆNSE PÅ 1% SVOVL	45
6.2 KONSEKVENSER VED ET FORBUD	45
6.3 FORBRUGEROPLYSNINGER	46
6.4 ERSTATNINGSBRÆNDSEL	46

6.5	KONKLUSION	47
	LITTERATURLISTE	49
7	BILAG	51

Forord

Denne rapport er resultatet af arbejde udført som rådgivning og bistand for Miljøstyrelsen omkring privat anvendelse af petroleumskoks.

Formålet med projektet har været at belyse miljøforholdene ved privat anvendelse af petroleumskoks i forhold til en ændring af grænseværdien for svovlindholdet samt i forhold til indholdet af tungmetaller.

Projektet er udført af følgende medarbejdere i dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ:
Ole Schleicher (projektleder), Knud Christiansen og Jørgen Boye.

November 2003
dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ

Ole Schleicher

Sammenfatning og konklusioner

Oprindelse og anvendelse

Petroleumskoks er et restprodukt fra olieraffinaderierne, hvor en stor del af forureningerne i råolien opkoncentreres. Mest udtalt er det høje indhold af svovl, nikkel og vanadium, hvor koncentrationerne primært bestemmes af råoliens indhold, og i nogen grad af hvilke processer råolien har været igennem på raffinaderiet.

Verdensproduktionen af petroleumskoks er mere end 60 millioner tons om året, hvor det meste produceres på kystnære raffinaderier i Nord- og Sydamerika.

På verdensplan er cementfabrikker og kraftværker de største aftagere af petroleumskoks. Der er en mindre anvendelse i teglværker og til opvarmningsformål i Europa. Desuden anvendes specielle typer petroleumskoks med meget lavt svovl- og metalindhold til fremstilling af specielle kemikalier og grafit anoder til aluminium industrien.

Den stigende anvendelse af tunge råolier med større svovlindhold, fordi produktionen af de lette råolier med lavt svovlindhold er blevet mindre, betyder, at indholdet af svovl i petroleumskoks er stigende. Langt den største del af verdensproduktionen af petroleumskoks har et svovlindhold på mellem 2 og 8%. Kun en mindre del har mindre end 2% svovl, og det er meget vanskeligt at finde noget med mindre end 1%.

Privatforbrug af petroleumskoks i Danmark

Det samlede danske forbrug af petroleumskoks i private hjem, hidrører dels fra salg i Danmark og dels fra grænsehandel, som ikke er belastet med danske afgifter.

Salget i Danmark er opgjort til omkring 8.000t/år, men grænsehandelen kan ikke opgøres nøjagtigt, fordi der ikke findes nogen registrering af det. En stor del af det er dog petroleumskoks, der er eksporteret fra de danske leverandører, og det kan opgøres til omkring 20.000 t/år. Hertil kommer en ikke uvæsentlig del, som importeres direkte til de tyske forhandlere. Mængden vurderes at være i intervallet 5 – 15.000 t/år.

Samlet kan det danske forbrug opgøres til mellem 33 og 43.000 t/år. Branchen har selv overfor Miljøstyrelsen vurderet mængden til omkring 40.000 t/år.

Egenskaber og emissioner

Petroleumskoks brænder ved meget høj temperatur, så det er ikke lige anvendeligt til alle former for fyringsanlæg. Uanset størrelsen af fyringsanlægget, så skal det være indrettet til de høje temperaturer, der forekommer. Der skal være en rist med tilførsel af primærluft under risten, risten skal være i

støbejern, og brændkammeret skal have en god ildfast udmuring, med et lille brændkammer. Flere brændeovnsproducenter kan levere rist m.v. til koks-fyring som ekstraudstyr, mens enkelte har det som standard.

Svovlindholdet i petroleumskoks kan give anledning til lugtgener, specielt ved optændingen. Desuden kan det give meget alvorlige tæring i stålskorstene og i nogen tilfælde også i ovnsens øvre dele.

Emissionen af SO_2 ved anvendelse af petroleumskoks er meget høj, på grund af det høje svovlindhold. Ved 1% svovl er emissionen 1.300 mg/m^3 og ved 1,3% er den 1.700 mg/m^3 ved 10% O_2 i røggassen.

OML-beregninger viser dog, at selvom de fleste husstande i et stilistisk parcelhuskvarter udelukkende anvender petroleumskoks til opvarmning, så overskrides B-værdien ikke.

Asken fra petroleumskoks indeholder 6-7% nikkel, og det skal derfor klassificeres som farligt affald. De kommunale affaldsregulativer anviser generelt, at aske skal indpakkes og bortskaffes som dagrenovationsaffald. Omfanget af deponering eller spredning i haven er ukendt, men vurderes at være lavt.

Konsekvenser ved en grænse på 1% svovl

Med en danske grænseværdi på 1% svovl i petroleumskoks kan det blive meget vanskeligt at fremskaffe den mængde petroleumskoks, som udgør det samlede danske marked, inklusiv grænsehandelen. Det mindre udbud på verdensmarkedet af petroleumskoks med meget lavt svovlindhold, vil utvivlsomt også medføre prisstigninger for forbrugerne. Dette kan medføre, at markedet bliver så uinteressant for de danske importører og leverandører, at deres import og salg, samt eksporten til salg via Tyskland, helt ophører.

Da efterspørgslen fra de nuværende danske forbrugere må formodes at vedblive, så kunne de tyske grænsehandlers salg af petroleumskoks med de nuværende maksimalt 1,3% svovl tænkes at vedblive i en vis udstrækning. Uden de danske importører som hovedleverandører til den tyske grænsehandel, kunne salget af petroleumskoks med et større indhold af svovl end 1,3% tænkes at stige, fordi det er umuligt for kunderne at kontrollere svovlindholdet. Selvom det danske forbrug af petroleumskoks derved blev mindre, så kunne den samlede mængde svovl forblive uændret.

Konsekvenser ved et forbud

Et egentligt forbud mod anvendelse af petroleumskoks i mindre anlæg kunne være nemmere at håndtere. Grundlaget for det tyske salg af petroleumskoks i sække ville helt forsvinde, fordi det ville være ulovligt at anvende i små fyrringsanlæg i både Danmark og Tyskland. Det formodes derfor at ville medføre, at de tyske grænsehandlere helt ophører med at sælge petroleumskoks, fordi der ikke vil være et legalt marked at sælge til.

Et egentlig forbud må forventes generelt at blive overholdt af danskere, uanset om det fortsat vil være muligt at købe petroleumskoks i Tyskland.

Forbrugerinformation

Nikkel og nikkelforbindelser er kræftfremkaldende, men det er især kendt i relation til nikkelallergi, som især rammer kvinder. 10 –15% af danske kvinder er nikkelallergikere.

Asken fra petroleumskoks indeholder 6-7% nikkel, og håndteringen kan derfor medføre en kraftig eksponering med nikkel. Almindelige forbrugere er ikke informeret om dette, ligesom de ikke er informeret om de mulige korrosionsproblemer, anvendelse af petroleumskoks kan medføre.

Det anbefales derfor at undersøge mulighederne for, at der gives en bedre oplysning til brugerne, dels om det høje nikkelindhold i asken og hvordan det skal håndteres, og dels om de korrosionsproblemer anvendelsen af petroleumskoks i visse tilfælde kan medføre.

En egentlig mærkning på emballagen var en oplagt mulighed, som kunne kombineres med krav om udlevering af samme mærkning ved køb af petroleumskoks i løs vægt. Et sådan krav om mærkning, som selvfølgelig skulle gennemføres af leverandørerne, ville formentlig medføre så meget fokus på problemet, at forbrugere, der køber ikke mærket petroleumskoks direkte i Tyskland udenom de danske forhandlere, ville blive orienteret om den danske mærkning. Det er også tænkeligt, at en sådan mærkning vil medføre et faldende forbrug, fordi nogle forbrugere fravælger petroleumskoks på grund af de omtalte risici.

Erstatningsbrændsel

Hvis anvendelsen af petroleumskoks falder bort, enten på grund af forbud eller stigende priser og leveringsproblemer, så skal de nuværende brugere skifte til et andet brændsel.

Noget af forbruget vil formentlig blive erstattet med et andet fast brændsel hentet i Tyskland, som f.eks. kul, koks, antracit og brunkul. De har dog alle en højere pris og lavere brændværdi, så den samlede besparelse ved at hente brændslet i Tyskland er derfor mindre. En væsentlig del af forbruget vurderes derfor at blive erstattet med indenlandske biobrændsler, i form af brænde, træpiller, korn og lignende, hvor der også er en stor besparelse i forhold til olie eller naturgas.

Konklusion

En fastholdelse af grænseværdien på 1% vil med stor sandsynlighed medføre forsyningsproblemer og prisstigninger og dermed forøge risikoen for, at der i større grad sælges petroleumskoks med for stort indhold af svovl.

Et egentligt forbud mod anvendelse af petroleumskoks i små fyringsanlæg til boligopvarmning kan også forventes at stoppe grænsehandelen, da der er et lignende forbud i Tyskland.

En fastsættelse af grænseværdien til 1,3% vil medføre et fortsat forbrug af petroleumskoks på det nuværende niveau, men måske med en faldende tendens.

Det anbefales, at mulighederne for at der gives en bedre oplysning til brugerne, dels om nikkelindholdet i asken, og hvordan asken skal håndteres, og dels om de korrosionsproblemer anvendelsen af petroleumskoks i visse tilfælde kan medføre. En egentlig mærkning på emballagen var en oplagt mulighed, som kunne kombineres med krav om skriftlig udlevering af mærkningen ved køb af petroleumskoks i løs vægt.

Summary and conclusions

Origin and utilization

Petcoke is a residue from refineries, where a substantial part of the polluting substances in the crude oil is concentrated. Most remarkable is the high concentration of sulphur, nickel and vanadium, where the concentrations mainly are depending on the concentrations in the crude oil, and to some extent in which refinery-processes it has been treated.

The world petcoke production is more than 60 million tons/year, and most of it is produced at refineries near the coast of North and South America

Cement factories and Power Plants are worldwide the biggest consumers of Petcoke. Some minor consumers are brickyards and for heating purpose in Europe. In addition, special types of petcoke with very low sulphur and heavy metal content are used for production of some sorts of chemicals and graphite anodes for the aluminium smelting industry.

The growing consumption of higher sulphur crude oil, because the supply of low sulphur crude oils is falling, means that the sulphur content in petcoke on average is rising. Most of the worldwide production of petcoke has sulphur content between 2% and 8%. Only a minor part is below 2%, and it is difficult to find petcoke with less than 1%.

Private consumption of petcoke in Denmark

A part of the total Danish consumption of petcoke in residential homes is coming from domestic sales, but the main part is from cross-frontier sales, which is not burdened with Danish duties.

The total sale in Denmark has been made up to app. 8,000 t/year, while the cross-frontier sales cannot be made up very accurately, because no formal registration is going on. A substantial part of the cross-frontier sales is exported from the Danish sellers, and that part can be made up to app. 20,000 t/year. Additionally is a considerable amount, which is imported directly by the German traders. This amount is estimated to be in the range of 5 to 15,000 t/year.

In total the Danish consumption in private homes can be made up to be in the range of 33 to 43,000 t/year. The industrial sector has informed the Danish EPA, that they have estimated the consumption to be around 40,000 t/year.

Property and emissions

Petcoke is not suitable for all sorts of stoves or boilers, as it will burn at a very high temperature. Independent of the size, the firing place must be adapted to the high combustion temperature. Primary combustions air must be injected below the grate, which should be made from cast iron, and firebricks should

cover the furnace and it should not be too large. Several stove producers can deliver cast iron grades for firing coke as accessories, and some have it as standard equipment.

The sulphur in petcoke can give smell nuisances, especially when lighting the fire. Additionally, it can give severe corrosion of steel chimneys, and in some cases even in the upper part of the stove.

The emission of SO₂ by using petcoke is very high, because of the high sulphur content. By 1% sulphur in the petcoke, the emission of SO₂ will be 1,300 mg/m³ and by 1.3% it will be 1,700 mg/m³ at standard conditions and 10% O₂ in the flue gas.

Even if most of the households in a stylistic residential quarter solely are using petcoke for heating the houses, a calculation with the OML dispersion model shows that the C-value (the Danish immission limit value) for SO₂ will not be exceeded.

The ash from burning petcoke contains 6-7% nickel, and must be classified as hazardous waste. The municipal regulation for waste generally instructs that ashes should be wrapped and discharged as domestic refuse. The extent of deposition or spreading the ashes in gardens is unknown, but the amount is estimated to be low.

Consequences by fixing the limit for sulphur content to 1%

It can be very difficult to provide enough petcoke with less than 1% sulphur, to cover the whole Danish market, including the cross-frontier sale. Increasing prices will undoubtedly be the result of the small supply of petcoke with less than 1% sulphur on the world market. The Danish market can consequently get so uninteresting for the Danish importers and sellers that all trading of petcoke, also from Germany, will stop.

As the present Danish demand for petcoke can be expected to continue, it is assumed, that the cross-frontier sale of the present petcoke with 1.3% sulphur (or higher) might continue to some extent. Without the Danish importers and traders delivering to the German cross-frontier sellers, the sales of petcoke with higher content of sulphur could increase, because it is impossible for the customers to control the sulphur content. Even if the Danish consumption of petcoke is decreased, the total amount of sulphur could be unchanged.

Consequences by a total ban of petcoke

A real ban of petcoke in small stoves and furnaces smaller than 5 MW could be easier to handle. The basis for the German cross-frontier sale of petcoke in bags would totally disappear, because it would be illegal to use in small stoves and furnaces in both Germany and Denmark. It is assumed that the German traders consequently would stop selling petcoke, because no legal market would exist.

Most Danes are expected to observe a ban of petcoke, even if it was still possible to buy it in Germany.

Consumer guidance

Nickel and compounds of nickel are carcinogenic, but it is mostly known as a strong allergenic compound, mainly against women. 10- 15% of all Danish women are allergic to nickel.

The petcoke ash contains 6-7% nickel, and handling can cause severe exposure of nickel. In generally, consumers are not aware of this, as well as they are not aware of the potential corrosion problems that the use of petcoke can cause.

It is recommended to investigate the options for efficient information to the consumers, mainly about the high nickel content in the petcoke ash as well as the connected potential allergic and cancerogenic risk, and secondly about the corrosion problems that the use of petcoke can cause.

A proper labelling directly on the petcoke bags is obvious, and it could be combined with demands for distribution of the same labelling if petcoke is bought in bulk. Such a demand for labelling, which naturally should be carried out by the sellers, is supposed to give enough focus on the problems with petcoke, that even people buying not labelled petcoke in Germany would be aware of the Danish demands for labelling. A consequence of such a labelling could be a declined consumption of petcoke, because some consumers will drop petcoke due to the mentioned risks.

Petcoke substitute fuels

The existing users of petcoke must change to other fuels, if the use of petcoke gets less attractive because of supply problems and rising prices or if it is banned.

Other solid fuels also bought in Germany, e.g. coal, brown coal, coke or anthracite, could replace some of the consumption. These fuels are more expensive and have a lower heating value compared to petcoke, so the overall saving is less by collecting these fuels in Germany. It is expected that a considerable amount of the consumption will be replaced by domestic biofuels, e.g. firewood, wood pellets, corn etc, which also gives a substantial saving compared to oil or natural gas.

Conclusions

A confirmation of the 1% limit for sulphur in petcoke will most likely entail delivery problems and rising prices, and the risk that traders are selling petcoke with too high sulphur content will consequently be increased.

A real ban on the use of petcoke in small stove and furnaces up to 5 MW is expected to end the cross-frontier sales, as such a ban already exists in Germany.

If the limit for sulphur is fixed to 1,3%, the consumption of petcoke is expected to continue at the present level, with a slightly declining tendency.

It is recommended to investigate the options for efficient information to the consumers, mainly about the high nickel content in the petcoke ash, and the connected potential allergic and carcinogenic risk, and secondly about the corrosion problems the use of petcoke can cause. A proper labelling directly on the petcoke bags is obvious, and it could be combined with demands for distribution of the same labelling if petcoke is bought in bulk.

1 Indledning

Dette projekt skal belyse forholdene vedrørende privat anvendelse af petroleumskoks og danne baggrund for en eventuel ændring af grænseværdien for indholdet af svovl i petroleumskoks indeholdt i Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 532 af 25. maj 2001.

Grænseværdien for svovlindholdet blev sat ned fra 1,3 til 1,0 vægtprocent i maj 2001 i forbindelse med ikrafttrædelsen af bekendtgørelse nr. 532 om begrænsning af svovlindholdet i visse flydende og faste brændstoffer. Bekendtgørelsen blev på det tidspunkt varetaget af Energistyrelsen. Branchen fik en dispensation til at afvikle deres varelagre, men i forbindelse med regeringsskiftet kontaktede de økonomi- og erhvervsministeren med henblik på at få sat grænseværdien op igen. Da forskellen i svovlemission kun var begrænset, stillede Miljøstyrelsen sig ikke imod en sådan ændring. Bekendtgørelsen overgik til Miljøstyrelsen i efteråret 2002 med aftale om, at Miljøstyrelsen gennemførte den planlagte ændring. Med baggrund i de indkomne høringsvar og oplysningen om at Miljøstyrelsen luftvejledning fraråder anvendelse af petroleumskoks i små fyringsanlæg, afviste miljøministeren at ændre bekendtgørelse før en planlagt undersøgelse af forholdene vedrørende privat anvendelse af petroleumskoks var gennemført.

Udover den kommende ændring af bekendtgørelse nr. 532 vil projektet have betydning for en eventuel kommende mere generel regulering af anvendelsen af petroleumskoks.

Petroleumskoks omtales og markedsføres under forskellige benævnelser, f.eks. energikoks, kokssingles, industrikoks og petroleumskoks. Told & Skat omtaler det generelt som jordoliekok, og nævner de øvrige navne som alternative navne. I denne rapport anvendes generelt ordet petroleumskoks, og de øvrige benævnelser vil kun blive brugt i få sammenhænge, hvor det vil være naturligt at anvende dem, f.eks. citater.

2 Forbrug af petroleumskoks

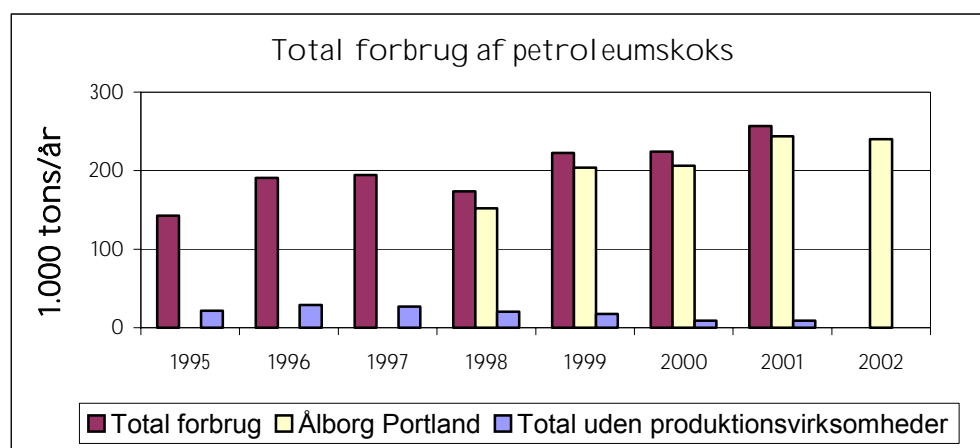
Energistyrelsens energistatistik har en ganske detaljeret opgørelse over udenrigshandel og forbrug af petroleumskoks. Oplysninger kan også hentes fra Danmarks Statistik, men der er ikke overensstemmelse mellem de to kilder.

Energistyrelsens tal menes at være de mest præcise, for de er primært baseret på oplysninger, der indberettes direkte for virksomheder og forbrugere, og derfor anvendes Energistyrelsens tal i denne opgørelse..

Opgørelser har dog en væsentlig mangel, idet der ikke findes nogen sikre opgørelser over den private import (grænsehandel) fra Tyskland. Energistyrelsens statistik har siden 1992 angivet grænsehandelen til at være 8.000 t/år, og det har formentlig altid været alt for lavt sat.

2.1 Forbrugsmønster, industri/private ovne

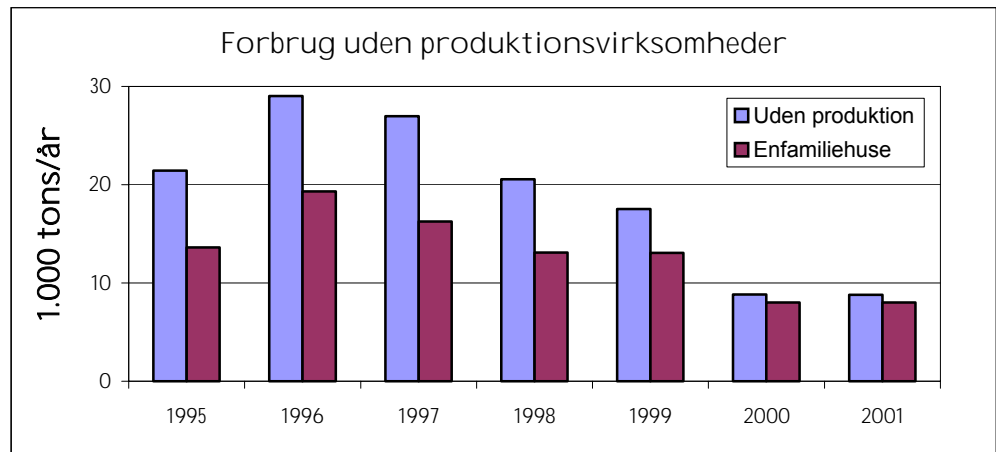
Det samlede forbrug af petroleumskoks i Danmark ifølge Energistyrelsens energistatistik 2001, er vist i Figur 1.



Figur 1. Dansk forbrug af petroleumskoks

En enkelt virksomhed, Ålborg Portland, forbruger langt den største del af det totale danske forbrug af petroleumskoks, som brændsel i cementovnene. Mængden udgjorde 95% af det samlede danske forbrug i 2001. Enkelte andre produktionsvirksomheder anvender petroleumskoks i mindre grad, bl.a. nogle teglværker. I midten af 90'erne blev petroleumskoks anvendt i nogle fjernvarmeværker, men det ophørte igen efter få år, formentlig på grund af for høje priser.

Det samlede danske forbrug, uden produktionsvirksomheder, dvs. forbruget udelukkende til opvarmning, er vist i Figur 12. Her fremgår det tydeligt, at forbruget er faldet væsentligt fra 1998 til 2001.



Figur 2. Dansk forbrug af petroleumskoks uden produktionsvirksomheder

Den tydelige nedadgående tendens i forbruget fra midten af 90'erne tilskrives i høj grad en kombination af stigende energiafgifter og overgang til anvendelse af træpiller i små automatiserede anlæg, men der kan også være tale om, at en større del af forbruget er flyttet til grænsehandel.

Den del af forbruget uden produktionsvirksomheder, som ikke er i enfamiliehuse, opgives af Energistyrelsen til at være: Engroshandel, detailhandel, privat service, offentlig service og etageboliger. Mængderne er relativt små, specielt i de to sidste år, og disse forbrug er ikke undersøgt nærmere.

Der findes ingen opgørelser eller undersøgelser over, hvordan det private forbrug i enfamiliehuse foregår. Efter samtaler med de danske importører og enkelte forhandlere i Danmark og Tyskland er det tydeligt, at der hovedsageligt er tale om fyring med petroleumskoks i brændeovne og ældre støbejernskedler. Der er delte meninger, om hovedforbruget findes i enfamiliehuse i villakvarterer eller i landejendomme. Landejendomme har ofte et større energiforbrug til opvarmning end enfamiliehuse, og besparelsen ved at anvende petroleumskoks er derfor større, hvilket taler for, at de kan stå for en væsentlig del af forbruget.

Der er ingen tvivl om, at forbruget af petroleumskoks er størst i områderne tættest på grænsen til Tyskland, og aftager med afstanden. En meget stor del af boligopvarmningen i Sønderjylland antages derfor at ske med petroleumskoks, mens forbruget formentlig ikke er så stort i Nordjylland.

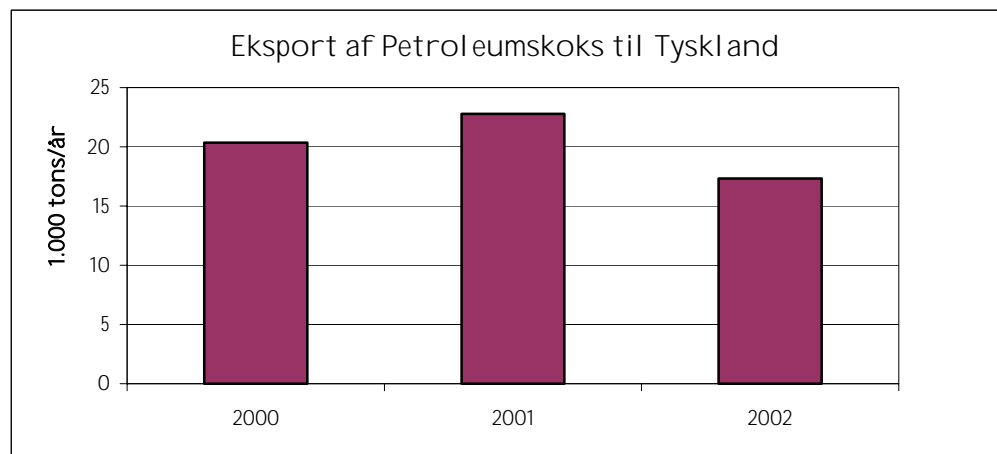
2.2 Grænsehandel

Som nævnt tidligere foregår der en vis grænsehandel med petroleumskoks. På grund af den store forskel i de danske og tyske afgifter, er der mange penge at spare, ved at købe petroleumskoks, og andre former for fossile brændsler, i Tyskland. Prisen for petroleumskoks i Tyskland er mindre end 50 % af prisen i Danmark, så besparelsen er mindst 2.500 kr. per tons.

Grænsehandlen er mest udbredt ved grænsen i Sønderjylland, hvor transporten ikke fordyres af en færgebillet og større transporttid, hvilket kan være meget væsentligt, hvis kørslen foretages af en vognmand. Fordyrelsen er dog ikke nok til at forhindre grænsehandlen, som derfor også foregår via færgeruterne til Tyskland.

Mange danske brændselshandlere reklamerer med salg af petroleumskoks, der lever op til danske krav, og til priser uden danske afgifter ved afhentning i Tyskland. Der er tale om helt legale forretninger, så længe kunden selv afhenter produkterne i Tyskland, og de lever op til de danske krav, m.h.t. indhold af svovl. Der er hovedsageligt tale om petroleumskoks som eksporteres fra Danmark til en række brændselshandlere i Tyskland.

Energistyrelsen opgør specifikt til hvilke lande, eksporten af petroleumskoks fra Danmark går, men det fremgår ikke af den officielle energistatistik. Eksporten fordelt på modtagerlande for årene 2000 til 2002 er oplyst fra Energistyrelsen, og der er en ganske stor og stabil eksport til Tyskland, som det fremgår af tallene i Figur 3.



Figur 3. Årlig dansk eksport af petroleumskoks til Tyskland

Tallet for eksporten i 2002 kunne tyde på en nedadgående tendens, men talmaterialet er for lille til en konklusion, da årsagen også kan være lagerudsving og forskelle i vintervejret. Det samlede årlige varmeforbrug i enfamiliehuse var større i 2001 i forhold til 2000, mens det i 2002 var på samme niveau som i 2000. Gennemsnittet for de tre års eksport er 20.100 t/år.

Der foregår også en grænsehandel med petroleumskoks, som ikke er eksporteret fra Danmark. Fra samtaler med danske importører/forhandlere, menes det, at hovedparten af grænsehandelen sker med dansk eksporteret petroleumskoks, i samarbejde med tyske brændselshandlere syd for grænsen.

Størrelsen af handelen med petroleumskoks, som tyske brændselshandlere selv hjemkøber/importerer, vurderes at være i størrelsen 5 til 15.000 tons om året. Der kan være tale om petroleumskoks, som overholder danske krav til svovlindhold, men det kan også være petroleumskoks med større indhold af svovl, fordi det er billigere, og der er et stort udbud af petroleumskoks med 2 – 8% svovl.

Ud fra samtalerne med importørerne og både tyske og danske forhandlere er der en tydeligt mistro til andre dele af branchens hæderlighed, som mistænkes for at sælge petroleumskoks med for stort svovlindhold, selvom der gives garantier for, at det overholder danske krav. Forbrugerne har normalt ingen mulighed for at kontrollere indholdet af svovl. Ved køb af petroleumskoks i løs vægt er der ingen mærkning med svovlindholdet, og selvom det købes i sække,

der er mærket med maks. 1,3% svovl, så er der ingen kontrolforanstaltninger, som sikrer, at indholdet også lever op til mærkningen.

Grænsehandel med petroleumskoks, som ikke overholder de danske krav til svovlindhold, formodes således at forekomme, men omfanget er umuligt at vurdere. Det antages, at kun et fåtal af danskere bevidst vil købe petroleumskoks, som ikke overholder danske krav, både fordi det er ulovligt at anvende i Danmark, og fordi forbrænding af petroleumskoks med højere svovlindhold giver væsentligt mere lugt og større risiko for korrosion, men da det er billigere, finder det nok sted.

En henvendelse til Institut for Grænsehandelforskning /14/ gav ikke nogen større afklaring af omfanget af grænsehandelen med petroleumskoks. Institutet laver en undersøgelse af grænsehandelen hvert år i maj måned, med interview af flere hundrede bilister der krydser grænsen. Da grænsehandelen med petroleumskoks primært forekommer i fyringssæsonen, så er maj måned ikke repræsentativ for den reelle grænsehandel, og undersøgelsesresultater er derfor uanvendelige.

2.3 privat anvendelse af petroleumskoks i Danmark

Det samlede årlige forbrug af petroleumskoks i private fyringsanlæg til boligopvarmning kan beregnes således:

Salg i Danmark med afgifter:	8.000 t/år
Grænsehandel med dansk eksport:	20.000 t/år
Grænsehandel med tysk import:	5 – 15.000 t/år
<u>Samlet årligt forbrug:</u>	<u>33 – 43.000 t/år</u>

Branchen har selv overfor Miljøstyrelsen vurderet det samlede danske forbrug af petroleumskoks til omkring 40.000 t/år.

2.4 Danske import og leverandører af petroleumskoks

Der er fundet tre danske importører af petroleumskoks, som er interviewet telefonisk.

To af de tre danske importører reeksporterer petroleumskoks til Tyskland, hvor det sælges til danske kunder, som ofte har bestilt det gennem en dansk forhandler. Den tredje importør oplyser også at have gjort det, men er ophørt med det.

De har alle tre oplyst, at salget af petroleumskoks er faldet væsentligt i de senere år, og at det skyldes de stigende energifgifter, og den ublu konkurrence fra grænsehandelen, som også hævdes et foregå ved, at tyske vognmænd kører til Danmark og sælger petroleumskoks uden afgifter. Dette er dog en udokumenteret påstand, som det selvsagt ikke er muligt at verificere.

Det hævdes også, at hvis det gennemføres, at grænseværdien for svovl skal være 1%, så vil det blive meget vanskeligt at skaffe petroleumskoks, der lever op til dette krav, og prisen vil helt sikkert stige. Salget i Danmark med afgifter forudses at ville ophøre helt, mens salget i Tyskland bedre vil kunne fortsætte, men med en risiko for, at en større del af salget ikke overholder den danske grænseværdi.

2.5 Handelspriser og energifgifter

Priserne på petroleumskoks er relativt høje i Danmark, på grund af de høje danske energifgifter. Handelspriserne opgivet i Tabel 1 er dels fundet i reklamer og hjemmesider på Internettet, og dels er det priserne ved køb af de sække med petroleumskoks, som er blevet analyseret i forbindelse med dette projekt.

Mængde	Pris afhentet i Danmark Kr./kg	Pris afhentet i Tyskland Kr./kg
I sække	5,30 – 6,00 kr./kg	2,80 kr./kg
Min. 5 ton i sække	5.280 kr./ton	2.699 kr./ton
Min. 10 ton i sække	-	2.599 kr./ton
Løs vægt	5.200 kr./ton (leveret)	1.595 kr./ton

Tabel 1. Handelspriser på petroleumskoks inkl. moms

Den danske energifgift for petroleumskoks udgør 1.675 kr./t, CO₂-afgiften er 323 kr./t og svovlafgiften 20 kr./kg svovl, og med 1,3% svovl i petroleumskoksen bliver den 260 kr./t. Afgiften er således samlet 2.258 kr., som inklusiv moms bliver til 2.822 kr./t.

Energifgiften har i de senere år været jævnt stigende indtil 2002, hvor regeringens skattestop har medført fastfrysning af energifgiften. Stigningen i energi- og svovlafgifter siden 1998 er vist i Tabel 2.

Årstal	Energifgift Kr./t	Svovlafgift 20 kr./t ved 1,3% svovl Kr./t	Kuldioxidafgift Kr./t	Samlet afgift Kr./t	Samlet afgift inklusive moms Kr./t
1998	1.350	160	323	1.933	2.416
1999	1.475	260	323	2.058	2.573
2000	1.550	260	323	2.133	2.666
2001	1.625	260	323	2.208	2.760
2002	1.675	260	323	2.258	2.822

Tabel 2. Energi- og svovlafgifter /8/ og /9/.

De danske afgifter inklusiv moms udgør over halvdelen af prisen på petroleumskoks. Da der er sammenfald i det faldende salg af afgiftsbelagt petroleumskoks i Danmark og den stigende afgift, er det nærliggende at konkludere, at faldet i høj grad skyldes den stigende afgift.

Følgende beskrivelse af en brugers erfaring ved afhentning og besparelsen ved at bruge petroleumskoks fra Tyskland. Beskrivelsen er fundet som en del af et svar på et spørgsmål om "hvordan man kan købe energikoks til en fornuftig pris?", på hjemmesiden kandu.dk på adressen www.kandu.dk.

"Tyskland er det billigste, jeg har fundet, jeg regner med, at jeg sparer ca. 1/3 i forhold til olie, når jeg indregner prisen på transport. Jeg køber en "billig"-billet og tager over Rødby-Putgarten, derved har jeg et minimum af tidsforbrug og kørsel. Jeg køber koks i 25 kg/sække, fylder ca. det halve ind i midten af bilen, og den anden halvdel på traileren, i alt 1 tons. Pas på med at lave et højt eller på anden måde ustabil læs, for så bliver du stoppet i Tyskland, inden du kører om bord på færgen".

Dette illustrerer dels den besparelse, man kan opnå ved at købe petroleums-koks i Tyskland, og dels den overlæsning af bilen der tilsyneladende kan forekomme. Hvis der købes mindre end 1 ton petroleumskoks, er prisen højere, og der skal desuden køres flere gange for at hente vinterens forbrug.

Miljømæssigt set er det heller ikke særligt hensigtsmæssigt, at petroleumskoks først fyldes i sække i Danmark, hvorefter det køres til Tyskland, for derefter at blive afhentet og transporteret tilbage til Danmark i mindre portioner i personbiler og varevogne.

2.6 Regler for petroleumskoks i Danmark

Grænseværdien for indhold af svovl i petroleumskoks har i en årrække været 1,3% (vægtprocent).

Med ikrafttrædelsen i maj 2001 af bekendtgørelse nr. 532 om begrænsning af svovlindholdet i visse flydende og faste brændstoffer, blev grænseværdien for svovlindholdet sat ned fra 1,3% til 1,0%.

Branchen fik dog en dispensation til at afvikle deres varelagre, men i forbindelse med regeringsskiftet kontaktede de økonomi- og erhvervsministeren med henblik på at få sat grænseværdien op igen. Begrundelsen var, at der ikke, eller kun meget vanskeligt og med store prisstigninger til følge, kan skaffes petroleumskoks, som overholder en grænseværdi for svovl på 1%.

Bekendtgørelsen overgik fra Energistyrelsen til Miljøstyrelsen i efteråret 2002 med aftale om, at Miljøstyrelsen gennemfører den planlagte ændring.

I Miljøstyrelsens luftvejledning /6/ frarådes anvendelse af petroleumskoks i små fyringsanlæg, idet der på side 77, står: "Kul, petcoke og brunkul bør ikke anvendes i nye anlæg, der er mindre end 5 MW".

Baggrunden var et valg mellem at forbyde anvendelsen i de mindre anlæg, eller at stille krav om at de skulle overholde de samme emissionsgrænseværdier (specielt dem for tungmetaller) der gælder for anlæg større end 5 MW.

2.7 Regler for petroleumskoks i Tyskland

De tyske regler for mindre fyringsanlæg fremgår af Erste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über kleine und mittlere Feuerungsanlagen – 1. BImSchV) /10/, og den følgende tolkning af reglerne er konfirmeret af Ministerium für Umwelt, Naturschutz und Landwirtschaft des Landes Schleswig-Holstein /20/.

I fyringsanlæg til faste brændsler på mindre end 15 kW må der kun anvendes følgende brændsler:

1. Stenkul, stenkulskoks og stenkulsbriketter som ikke indeholder beg som bindemiddel.
2. Brunkul, brunkulskoks og brunkulsbriketter.
3. Tørv og tørvebriketter.
4. Grill-kul og grill-briketter af træ.
5. Rent træ i form af brændestykker, træbriketter og træpiller af uforurenede træ.

Indholdet af svovl i brændslerne under punkterne 1 til 3, d.v.s. stenkuls-, brunkuls- og tørveprodukter må ikke overstige 1%.

Petroleumskoks nævnes ikke, fordi det ikke er et standardbrændsel, og derfor er det ikke tilladt at anvende i små fyringsanlæg på mindre end 1 MW. Petroleumskoks nævnes i 4.BImSchV som et tilladt brændsel i godkendelsespligtige anlæg på mellem 1 og 50 MW. For disse anlæg reguleres SO_2 -emissionen med emissionsgrænseværdier, og der er derfor ikke krav til brændslets indhold af svovl.

De tyske brændselshandlere må således gerne sælge petroleumskoks med mere end 1% svovl, men forbrugerne må ikke anvende det i fyringsanlæg, der er mindre end 1 MW. Selvom det var lovligt, er det tvivlsomt, om ret mange tyske forbrugere ville anvende petroleumskoks i stedet for fyringsolie, fordi besparelsen ville være minimal.

2.8 Regler for petroleumskoks i Irland

Der er tradition for at anvende små fastbrændselsfyr til opvarmning i Irland, og det har givet anledning til væsentlige luftforureningsproblemer i byerne, specielt om vinteren. Det har medført en række foranstaltninger til reduktion af emissionen af specielt partikler og SO_2 . For petroleumskoks er der grænser for svovlindhold og forbud mod at anvende petroleumskoks i ren form /16/.

Grænsen for svovlindholdet i petroleumskoks er 2,9% frem til januar 2005, hvorefter den nedsættes til 2%. Den estimerede reduktion af udledningen af SO_2 er herved 8 – 10.000 tons om året.

Desuden må petroleumskoks kun anvendes i blanding med andre faste brændsler, og må kun indgå med op til 50% af blandingen som vægt af tørstof. Blandingen skal have et askeindhold på mindst 2,5%, og brændværdien må ikke overstige 24 MJ/kg .

Yderligere skal blandingen forhandles i forsejlet emballage, som med mindst 2 cm høje bogstaver angiver navn og adresse for den, der har pakket blandingen, samt følgende:

“WARNING! THIS SOLID FUEL MAY SPARK IN USE. A CLOSE MESH SPARK GUARD SHOULD BE USED.”

“THIS SOLID FUEL COMPLIES WITH THE INDUSTRIAL RESEARCH AND STANDARDS (SECTION 44) (PETROLEUM COKE AND OTHER SOLID FUELS) ORDER, 1991.”

De Irske regler er ikke særlig relevante eller sammenlignelige med danske forhold, men er medtaget for at vise, at anvendelse af pet med væsentlig højere svovlindhold end det danske er tilladt andre steder i Europa. Det er dog et tydeligt ønske om at begrænse anvendelsen og at reducere det tilladte indhold af svovl.

3 Oprindelse og egenskaber

Petroleumskoks er det sidste restprodukt fra raffinering af råolie, efter at alle muligheder for produktion af mere værdifulde oliedestillater er udnyttet. Det består hovedsageligt af kulstof (90 til 95%), og det har et meget lavt askeindhold på omkring 0,5% eller mindre.

Den årlige verdensproduktion af petroleumskoks er omkring 60 millioner tons, og det meste produceres på kystnære raffinaderier i Nord- og Sydamerika. Produktionen ventes at øges til omkring 70 millioner tons i løbet af få år, fordi nye raffinaderier med det nødvendige procesudstyr til at producere petroleumskoks bliver bygget i USA, Mexico og Venezuela. Nord- og Sydamerika er nettoeksportører af kul, og det meste petroleumskoks eksporteres til de samme lande, der importerer kul, primært Europa og Japan.

Petroleumskoks fremstilles ved, at den resterende del af olien efter den egentlige raffinering opvarmes til ca. 500°C, hvorefter de faste bestanddele skæres ud med højtryksvandstråleskæring.

Petroleumskoks markedsføres under flere forskellige benævnelser, f.eks. jordoliekoks, energikoks, kokssingles, industrikoks og petcoke.

3.1 Oprindelse

For at udnytte råolien bedst muligt i raffinaderierne, krakkes oliekomponenterne i forskellige processer, så produktionen af specielt benzin og dieselolie forøges. Ved disse processer opkoncentreres oliens urenheder i restolien, og gør den til sidst uegnet til videre forarbejdning i katalytiske krakningsprocesser. Den sidste mulige behandling er en Cooking proces, som er en voldsom krakning ved opvarmning til ca. 500°C. Herved produceres benzin og lette olier, og der efterlades en fast rest, der kaldes petroleumskoks, som næsten udelukkende består af kulstof, samt mange af de urenheder der var i råolien.

Cooking processen er en batch proces, hvor der veksles mellem 2 eller flere reaktorer. Når en reaktor er fyldt op med den faste rest, udskæres den med højtryksvandstråle. Processen er meget fleksibel, idet alle kvaliteter af restolier kan behandles. Udbyttet er i størrelsesordenen 130 kg petroleumskoks per ton restolie, der behandles.

De væsentlige urenhederne, der opkoncentreres i olien, og som hovedsageligt ender i petroleumskoksen, er nikkell, vanadium og svovl. Indholdet af disse tre forureningskomponenter i petroleumskoks er direkte afhængig af indholdet i den restolie, der behandles i Cooking processen. Indholdet i restolien afhænger af indholdet i den oprindelige råolie, samt hvilke processer den har gennemgået på raffinaderiet. Petroleumskoksens kvalitet i forhold til forureningskomponenter kan derfor variere meget, dels efter hvor råolien stammer fra, og dels efter hvilke processer på raffinaderiet restolien kommer.

Indholdet af svovl er afhængig af svovlindholdet i råolien. De stigende krav om lavere svovlindhold i olieprodukter har medført indførelse af processer, der aktivt fjerner svovlet, men de anvendes normalt kun på destillaterne, og ikke på restolien. Den stigende anvendelse af tunge råolier med større svovlindhold, fordi produktionen af de lette råolier med lavt svovlindhold er blevet mindre, betyder, at indholdet af svovl i petroleumskoks er stigende. Langt den største del af verdensproduktionen af petroleumskoks har et svovlindhold på mellem 2 og 8%. Kun en mindre del har mindre end 2% svovl, og det er meget vanskeligt at finde noget med mindre end 1% /15/.

Indholdet af nikkel og vanadium i råolie varierer meget, hvilket tydeligt ses i Tabel 3 og Tabel 4.

	Koncentration mg/kg
Nikkel	3 – 120
Vanadium	5 – 1500
Jern	0,04 – 120
Kobber	0,2 – 12

Tabel 3. Variation af udvalgte metaller i råolie

Nikkel og vanadium findes i langt de største koncentrationer, og de er derfor mængdemæssigt de meste betydende. Flere andre metaller findes i råolien, specielt jern og kobber, men mængdemæssigt er den mindre betydende i forhold til nikkel og vanadium.

	Nikkel mg/kg	Vanadium mg/kg
East Texas	1,7	12
West Texas	4,8	7,9
Mirando	1,9	1,4
Jackson	1,8	0,9
Scurry County	1	0,8
Wilmington	46	41
Santa Maria	97	233
Kettleman	35	34
Ventura	33	49
Tibu-Petrolea	9	60
Kuwait	6	77,5
Mid-Continent	4,2	7,9
Kansas	5,8	20,8
Morocco	0,8	0,6
Redwater	10,6	4,5

Tabel 4. Nikkel og vanadium i forskellige specifikke råolier

I de fleste råolier er indholdet af vanadium langt større end indholdet af nikkel, men for enkelte er indholdet nogenlunde det samme.

3.2 Anvendelse

På verdensplan er cementfabrikker og kraftværker de største aftagere af petroleumskoks. Der er en mindre anvendelse i teglværker og til opvarmningsformål i Europa. Der er også et voksende marked for blandingsprodukter med petroleumskoks til stålindustrien.

Det normalt højere indhold af svovl i petroleumskoks i forhold til kul begrænser anvendelsesmulighederne til anlæg med SO₂-rensning eller mulighed for rensning, f.eks. ved tilsætning af kalk sammen med en kul og petroleumskoks-blanding i Fluidized Bed anlæg.

Desuden anvendes specielle typer petroleumskoks med meget lavt svovl og metalindhold til fremstilling af grafitelektroder og kemikalier.

3.3 Kvaliteter og egenskaber

Som nævnt tidligere, så varierer indholdet af forureningerne, svovl, nikkel og vanadium meget, da de afhænger af indholdet i den anvendte råolie, og fra hvilke processer på raffinaderiet restolien til produktion af petroleumskoksen kommer.

I BAT noten for Mineral Oil and GAS Refineries /12/ er opgivet typiske værdier for sammensætningen af en type petroleumskoks, som vist i Tabel 5.

Komponent	Vægt %
Kulstof (C)	87,1 – 90,3
Brint (H)	3,8 – 4,0
Ilt (O)	1,5 – 2,0
Kvælstof (N)	1,6 – 2,5
Svovl (S)	2,1 – 2,3
Flygtige stoffer	9,0 – 9,7
Rent kulstof	80,4 – 89,2
Vandindhold	0,9 – 10,2
Aske	0,2 – 0,4

Tabel 5. Sammensætning af en type petroleumskoks

Det opgivne svovlindhold i Tabel 5 er relativt lavt. En stor del af verdensproduktionen af petroleumskoks har højere indhold af svovl, med værdier helt op til omkring 8%, og noget af bl.a. det der sælges på det danske marked, har et lavere indhold af svovl. Prisen afhænger delvist af svovlindholdet, idet højere svovlindhold giver lavere pris. Petroleumskoks med lavt svovlindhold og lavt metalindhold har de højeste priser, og udbuddet er begrænset.

For at undersøge sammensætningen af petroleumskoks der sælges i Danmark, er der hjemkøbt en prøve af hver af de tre markedsførende produkter, og de er blevet analyseret på dk-TEKNIKs laboratorium for brændselsanalyser. Oplysninger om produkterne fremgår af Tabel 6, og analyseresultaterne fremgår af Tabel 7.

Leverandør/Importør	1	2	3
Produktnavn	Super Energikoks	Futurex Energikoks	Petrorex Energikoks
Emballage	Koksgrå plasticsæk	Blå plasticsæk	Rød plasticsæk
Indhold i sæk	30 kg	25 kg	25 kg
Pris	180 kr.	132 kr.	133,50 kr.
Pris pr. kg	6 kr./kg	5,28 kr./kg	5,34 kr./kg
Bemærkninger	Indholdsdeklaration og fyringsvejledning	Ingen oplysninger om indhold og fyring	Indholdsdeklaration og fyringsvejledning

Tabel 6. Oplysninger om indkøbt petroleumskoks til analyse

Kun en af de tre importører har efterkommet en anmodning om at få udleveret analyser på det solgte petroleumskoks. Begge de to andre havde lovet at fremsende analyser ved den første henvendelse, men ved en fornyet henvendelse svarede en af dem direkte nej til anmodningen, mens den anden ikke svarede tilbage.

Parameter	Super Energikoks	Futurex Energikoks	Petrorex Energikoks	Petrorex Energikoks leverandøranalyser	
				%	%
På indleveret prøve	%	%	%	%	%
Vand	6,7	8,2	6,6	6,4	8,4
Aske	0,6	0,6	0,6	0,38	0,38
Svovl	1,28	1,05	1,1	1,14	1,17
Flygtig stoffer	9,7	10	9,8	9,05	8,72
På tør prøve:	mg/kg	mg/kg	mg/kg		
Vanadium	400	450	470		
Nikkel	410	460	470		
Brændværdi:	MJ/kg	MJ/kg	MJ/kg		
Øvre Brændværdi	33,44	32,84	33,45		
Effektiv Brændværdi	32,54	31,9	32,54		

Tabel 7. Analyser på petroleumskoks fra det danske marked

Indholdet af svovl er mindre end den pt. gældende grænseværdi på 1,3% for alle tre prøver.

Alle værdier for de tre prøver er meget tæt på hinanden, og forlydende om at alle tre importører forsynes fra den samme leverandør i Rotterdam, er derfor meget sandsynlig.

Askeindholdet er lidt højt i forhold til det normale for petroleumskoks, og det er endda lidt højere end de opgivne 0,5% i indholdsdeklarationen på en af sækkene.

Indholdet af nikkel og vanadium er næsten ens, hvor et større indhold af vanadium i forhold til nikkel var forventet, ligesom det normalt forekommer i råolie. Dette underbygger, at der er tale om den samme producent, som anvender en råolie med nogenlunde samme indhold af nikkel og vanadium.

Tidligere analyser på petroleumskoks fra dk-TEKNIKs arkiv for analyseresultater har vist sig uanvendelige til at karakterisere den petroleumskoks, der sælges på det danske marked i dag. Der er tale om analyser udført for en række industrivirksomheder på petroleumskoks, som har andre anvendelser end fyring i private fyringsanlæg. Indholdet af svovl, nikkel og vanadium varierer som angivet i Tabel 8.

Parameter	Indhold i %
Svovl	0,56 – 4,44
Nikkel (på asken)	0,3 – 5,0
Vanadium (på asken)	0,3 – 18

Tabel 8. dk-TEKNIK analyser på petroleumskoks fra 90'erne

3.4 Forbrændingstekniske egenskaber

Petroleumskoks er forbrændingsteknisk set på mange måder et godt brændsel, for det har en meget høj brændværdi og et lavt askeindhold. På grund af det lave indhold af flygtige stoffer og ilt og brint, samt det høje indhold af kulstof, op mod 90%, brænder det næsten uden flammer. Forbrændingen er nærmest en glødning, ligesom koks eller trækul. Det brænder med en høj temperatur, og for at det brænder ordentligt, og først og fremmest vedbliver med at brænde, indtil der ikke er mere tilbage, skal den høje temperatur i brændkammeret bibeholdes. Bliver lufttilførslen for lille, så falder temperaturen, og forbrændingsprocessen stopper.

Miljømæssigt set er det et mindre godt brændsel. Det er reelt et affaldsprodukt fra olieraffineringen, og det indeholder en langt højere koncentration af forskellige affaldsstoffer end andre brændsler. Det gælder specielt svovl, nikkel og vanadium. Det betyder, at petroleumskoks grundlæggende kun bør anvendes i forbrændingsanlæg eller andre processer, hvor der på forsvarlig vis tages hånd om de emissioner, der forekommer, og asken håndteres og bortskaffes miljømæssigt forsvarlig.

Uanset hvilket fast brændsel der anvendes i små private fyringsanlæg, så er det helt afgørende for forureningen og graden af nabogener, hvordan der fyres med brændslet. Sammenlignes petroleumskoks med træ som brændsel, så kan fyring med træ utvivlsomt give langt større nabogener end fyring med petroleumskoks, fordi med træ kan der fastholdes en konstant dårlig forbrænding. Derved udvikles gasser, som på grund af for lav temperatur i ovnen slipper uforbrændt ud gennem skorstenen. Brændes petroleumskoks, så vil forbrændingen bare gå ud i løbet af kort tid, hvis lufttilførslen bliver for lav. Det betyder, at petroleumskoks reelt kun kan anvendes til privat boligopvarmning, når varmebehovet er størst i de kolde vintermåneder.

Petroleumskoks er ikke lige anvendelig til alle former for fyringsanlæg. Uanset størrelsen af fyringsanlægget, så skal det være indrettet til de høje temperaturer, der forekommer ved anvendelse af petroleumskoks. Der skal være en rist med tilførsel af primærluft under risten, risten skal være i støbejern, og brændkammeret skal have en god ildfast udmuring, med et lille brændkammer. Flere brændeovnsproducenter kan levere rist m.v. til koks-fyring som ekstraudstyr, mens enkelte har det som standard.

Svovlindholdet i petroleumskoks kan også give meget kedelige bivirkninger. Først og fremmest kan det give anledning til lugtgener, specielt ved op-tændingen, som nemt kan give gener for naboer. Desuden kan det give meget alvorlige tæring i stålskorstene og i nogle tilfælde også i ovns øvre dele. Skorstensfejeren i Gundsømagle beretter om flere tilfælde, hvor stålskorstene på brændeovne er tæret igennem i løbet af få år ved fyring med petroleumskoks.

Flere brændeovnsproducenter reklamerer med, at brændeovnen er velegnet til fyring med petroleumskoks, mens andre kraftigt fraråder det, primært på grund af for høj temperatur, som kan ødelægge ovnen. Der er kun fundet en brændeovnsproducent, som advarer om risikoen for tæring i stålskorstene på grund af svovlindholdet. Det er i brochuren "Alt om: Pejse- og brændeovne" /19/, hvor der er fundet følgende advarsel under overskriften "Kul på brændeovnen":

"Samtidigt kan der være grund til at påpege, at anvendelsen af energikoks, som er karakteriseret ved et højt svovlindhold, kan give andre problemer: først og fremmest tæring af ovn og skorsten samt misfarvning af tag og taginddækning"

Den omtalte misfarvning skyldes utvivlsomt reaktioner med SO_2 i forbindelse med regnvejr, hvor regndråberne absorberer SO_2 og bringer det ned på tagbelægningen. SO_2 er et kraftigt blegemiddel, og det kan derfor nemt ændre eller nedbryde farven på tagebelægningen, men der er formentlig også tale om en egentlig, om end langsom, nedbrydning af tagmaterialet.

I Irland skrives i baggrundsdokumentet for lovgivningen, side 30, om anvendelse af Petroleumskoks: "Ved blanding med et mindre energirigt brændsel, med et højere indhold af flygtige bestanddele, for eksempel brunkul, kan det opnå de egenskaber, der gør det anvendeligt til brug i ildsteder i almindelige boliger. Petroleumskoks bør ikke brændes i ren form, da den høje varmeudvikling kan ødelægge risten."

Ordentlig fyring med petroleumskoks er således ikke problemfrit, og besparelsen kan bogstaveligt talt forsvinde ud gennem skorstenen, hvis man ikke fyrer rigtigt.

3.5 Emissioner til luft og aske ved forbrænding

I de følgende beregninger af emissioner er der taget udgangspunkt i en beregning af, at røggasmængden ved forbrænding af et kg petroleumskoks ved 10% O_2 er $15 \text{ m}^3/\text{kg}$ ved normaltilstanden.

3.5.1 Emission af SO_2 og SO_3

Emissionen af SO_2 afhænger af svovlindholdet i brændslet, men også af hvor meget der bindes i asken. Ved kulfyring bindes i størrelsesordenen 10% af svovlet i asken som sulfatforbindelser. Ved et indhold af 0,5% aske og 1,3% svovl i petroleumskoks kan asken rent fysisk kun indeholde en meget lille del af svovlet. Hvis al svovlet blev til sulfat i asken, så ville sulfaten alene give en askemængde på 3,9% (sulfat vejer 3 gange så meget som svovl, så $1,3\% \times 3 = 3,9\%$). Da askeindholdet reelt er målt til 0,6%, og det også indeholder andre stoffer end sulfat, så er det tydeligt, at kun en meget lille del af svovlet kan ende i asken. Det antages derfor, at alt svovlet med rimelighed kan antages at

blive emitteres som SO_2 ved forbrændingen. SO_2 -koncentrationen i røggassen afhængigt af svovlindholdet er vist i Tabel 9.

Svovlindhold i petroleumskoks	SO_2 koncentration i røggas $\text{mg}/\text{m}^3(\text{n,t})$
1 %	1.300
1,3 %	1.700

Tabel 9. SO_2 -emission afhængigt af svovlindhold

Til sammenligning er SO_2 -emissionen ved fyring med gasolie mindre end $180 \text{ mg}/\text{m}^3$, og endnu mindre ved fyring med rent træ.

I forbrændingsprocessen og den efterfølgende afkøling af røggassen bliver en mindre del af svovlet omdannet til SO_3 i stedet for SO_2 . Mængden af SO_3 afhænger af mange forhold, bl.a. luftoverskud, forbrændingstemperatur, hvordan afkølingen foregår m.v. Andelen af SO_3 er typisk fra 1 til 5% /18/.

Vanadiumpentaoxid er en almindeligt anvendt katalysator til oxidering af SO_2 til SO_3 ved produktion af svovlsyre, og da petroleumskoks indeholder relativt meget vanadium, som hovedsageligt ender i asken, så er der en teoretisk mulighed for, at en større mængde SO_2 oxideres til SO_3 . Det skal dog bemærkes, at temperaturforholdene i glødelaget, hvor vanadiumoxidet forefindes, ikke er optimal for denne katalytiske proces.

En større emission af SO_3 kunne forklare de hurtige tæring i specielt stålskorstene, der er oplyst af skorstensfejeren i Gundsømagle. SO_3 danner svovlsyre ved kondensering, og det er en meget kraftigere syre end svovlsyring, som SO_2 danner ved kondensering. Yderligere er svovlsyredugpunktet ved en meget højere temperatur end svovlsyring dugpunktet (op til 180°C mod 100°C).

3.5.2 Emission af støv og metaller

Vi har ikke kendskab til nogen målinger af støvemissionen ved fyring med petroleumskoks, men koncentrationen vurderes normalt at være relativt lille. Støvemissionen fra en forbrænding kan enten komme fra dannelse af sodpartikler i gasfasen, ud fra de forbrændte komponenter, eller det kan være askepartikler, der medrives af forbrændingsluften.

For små manuelle fyringsanlæg, kan der regnes med, at maksimalt 10% af asken medrives og emitteres med røggassen, hvilket svarer til maksimalt $40 \text{ mg}/\text{m}^3$, og formentlig noget mindre.

Hvis alt asken fra forbrændingen blev emitteret med røggassen, så ville koncentrationen af støv i røggassen hidrørende fra asken være maksimalt $400 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Mulighederne for dannelse af sodpartikler er begrænset, fordi der er tale om næsten ren kulstofforbrænding ($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$), og der er meget lidt gasfaseforbrænding, som nemmere danner sodpartikler ved dårlig forbrænding. For lidt forbrændingsluft vil medføre, at kulstofforbrændingen ophører, frem for at medføre dårlig forbrænding og dannelse af sod.

Emissionen af støv ved fyring med petroleumskoks vil normalt være væsentlig mindre end ved fyring med træ. Røggasmængden i forhold til energiindholdet er omkring 3 gange større ved fyring med træ i forhold til fyring med petroleumskoks. Den større røggasmængde betyder en større hastighed, som meget nemmere bringer askepartikler fra forbrændingen med ud gennem skorstenen. Desuden udgør brændbare gasser op mod 80% af brændværdien i træ, og det giver store muligheder for dannelse af sodpartikler, som emitteres gennem skorstenen. Indholdet af brændbare gasser i petroleumskoks er meget lille, og muligheden for dannelse af sodpartikler er tilsvarende mindre. Er luftoverskuddet for lille, vil petroleumskoks primært danne CO. Ved forbrænding af træ ved for lille luftoverskud vil der også blive dannet CO, men forbrændingen af gasserne vil også blive markant dårligere, med dannelse og emission af sod og uforbrændte gasser, hvilket tydeligt vil kunne spores i røgens farve og lugt.

Emissionen af metaller afhænger af emissionen af støv, idet metallerne findes på partikelform i asken. Beregningerne i kapitel 4 viser, at indholdet af nikkel og vanadium i asken fra prøverne af petroleumskoks på det danske marked er omkring 6,5%. Det betyder, at hvis emissionen af aske er 10%, svarende til 40 mg/m³(n,t), så er den tilsvarende emission af nikkel og vanadium omkring 2,7 mg/m³(n,t) for hver af de to metaller. Hvis emissionen af aske er 1%, så er den tilsvarende emission af nikkel og vanadium ca. 0,3 mg/m³. Til sammenligning er emissionsgrænsen for nikkel ifølge luftvejledningen 0,25 mg/m³, ved en massestrømsgrænse på 0,5 g/h. Massestrømsgrænsen vil dog næppe kunne overskrides for små private fyringsanlæg. 1 kg petroleumskoks indeholder omkring 0,4 g nikkel, så selvom der emitteres 10% af asken, så skal der brændes mere end 12,5 kg/h, for at massestrømsgrænsen overskrides.

3.6 Klassificering af aske (affald/kemikalieaffald)

Ifølge affaldsbekendtgørelsen /2/ må aske fra private fyringsanlæg klassificeres som "10 01 99 00 Andet affald, ikke specificeret andre steder", under afsnittet "10 00 00 Uorganisk affald fra termiske processer".

I følge affaldsbekendtgørelsens bilag 4 /2/ angives procentgrænser for indholdet af farlige stoffer, som medfører, at affaldet er farligt affald, og skal behandles derefter. De relevante grænser for petroleumskoks er vist i Tabel 10.

Egenskab	Grænse
Sundhedsskadelig (R20, R21, R22)	25
Kræftfremkaldende, kategori 1 eller 2 (R45, R49)	0,1
Kræftfremkaldende, kategori 3 (R40)	1

Tabel 10. Procentgrænser, der gør affald farligt

Ifølge listen over farlige stoffer /1/ er nikkel og vanadium og forbindelser heraf farlige stoffer, og de er klassificeret som angivet i Tabel 11.

Stof	Klassificering	Mærkning
Nikkel	Carc. 3 R40, R43	Xn R40-43 S(2-)22-36
Nikkelmonoxid (NiO)	Carc. 1 R49, R43 N; R50/53	T R49-43-53 S53-45-61
Divanadiumpentaoxid (V ₂ O ₅)	Xn; R20/22 Xi;R37 T;R48/23 Rep3;R63 Mut3;R68 N;R51/53	T,N R20/22-37-48/23-63-68-51/53 S(1/2-)36/37-38-45-61

Tabel 11. Klassificering af nikkel og vanadium

Vanadiumpentaoxid falder ind under kategorien "Sundhedsskadelig (R20, R21, R22), som har en grænse på 25%. Da indholdet af vanadiumpentaoxid kun kommer op på knap 12%, så skal asken ikke behandles som farligt affald på grund af det.

Nikkelmonoxid falder ind under kategorien "Kræftfremkaldende, kategori 1 eller 2 (R45, R49)", som har en grænse på 0,1%. Den beregnede koncentration af nikkeloxid i asken er 8,5%, og selvom der kan være variationer i indholdet af nikkel i petroleumskoks, så kan der ikke være megen tvivl om, at asken altid vil indeholde meget mere end 0,1% nikkeloxid, og derfor er at betragte som farligt affald.

Nikkelindholdet i petroleumskoks vil ikke medføre nogen mærkning, da koncentrationen kun er omkring 0,04%. Her er der ikke tale om nikkeloxid, men formentlig nikkelsulfid, som dog har samme mærkning som nikkeloxid.

Ifølge Miljøstyrelsens bekendtgørelse om affald, så skal virksomheder, offentlige og private institutioner, der frembringer farligt affald, anmelde det til kommunalbestyrelsen. Det nævnes i §54 at:

§ 54. For farligt affald skal kommunalbestyrelsen etablere indsamlingsordninger i form af henteordninger. Dette gælder dog ikke for eksplosivt affald fra virksomheder, offentlige eller private institutioner, jf. § 55.

Stk. 2. For farligt affald, der forekommer i mindre mængder i kommunen, eller i særlige fraktioner og for farligt affald fra husholdninger, kan kommunalbestyrelsen i et regulativ beslutte at etablere indsamlingsordninger, der ikke er henteordninger.

Stk. 3. Virksomheder, offentlige eller private institutioner og husholdninger er forpligtet til at benytte de ordninger, der er fastsat efter stk. 1 og 2.

Den enkelte kommune er således pligtig til at etablere indsamlingsordninger for farligt affald, og private husholdninger er forpligtiget til at benytte de etablerede ordninger.

Kommunernes affaldsregulativer foreskriver normalt, at aske skal bortskaffes som dagrenovationsaffald. Vi har ikke kendskab til nogen kommuner, som ikke gør dette, og heller ikke specifikt foreskriver, at aske fra forbrænding af petroleumskoks skal afleveres til den kommunale indsamlingsordning for farligt affald.

Asken fra andre brændselstyper indeholder også nikkel, men i meget lavere koncentrationer end fra petroleumskoks.

Asken fra fyring med fuelolie kan indeholde 3% nikkel, men askemængden er meget mindre end for petroleumskoks og fjernes kun ved rensning af fyrboksen og røgkanaler. Gasolie indeholder meget mindre nikkel end fuelolie, men

det er uvist, om koncentrationen er større eller mindre end 0,1%. Askemængden fra gasolie er langt mindre end fra fuelolie, og det er skorstensfejeren, der fjerner asken og bortskaffer det til dagrenovationssystemet.

Aske fra kulfyring indeholder også nikkel. I en undersøgelse dk-TEKNIK lavede i 1995, fandt man et typisk indhold af nikkel på 20 mg/kg tør kul. Med et askeindhold på 10%, vil den gennemsnitlige koncentration af nikkel i asken være 0,02%. Privat anvendelse af kul i små fyringsanlæg er meget begrænset.

3.7 Arbejdstilsynets regler for arbejde med carcinogene stoffer

Arbejdstilsynet har fastsat en række regler for arbejde med kræftfremkaldende stoffer i bekendtgørelse nr. 906 af 8. november 2002, Bekendtgørelse om foranstaltninger til forebyggelse af kræfttrisikoen ved arbejde med stoffer og materialer.

En række af Arbejdstilsynets regler gælder også ved privat arbejde i hjemmet og i fritiden. I § 2 står der:

§ 2. Bekendtgørelsen gælder også for arbejde omfattet af §2, stk. 2, i lov om arbejdsmiljø, og arbejde, der ikke udføres for en arbejdsgiver.

Det er således tydeligt, at Arbejdstilsynets regler for arbejde med kræftfremkaldende stoffer i princippet skal følges ved tømning af fyringsanlægget for aske fra forbrænding af petroleumskoks, fordi det indeholder relativt meget af det kræftfremkaldende nikkel. Bestemmelserne i følgende paragraffer skal derfor følges:

§ 5. Et stof eller materiale må ikke anvendes, hvis det efter §§ 11-13 i bekendtgørelse om arbejde med stoffer og materialer (kemiske agenser) kan erstattes med et ufarligt eller mindre farligt stof eller materiale.

(Petroleumskoks kan umiddelbart erstattes af andre brændsler, f.eks. træ.)

§ 7. Der skal anvendes arbejdsprocesser, arbejdsmetoder og værktøj, der udelukker eller begrænser udvikling af dampe og støv, dannelse af røg og aerosoler m.v. samt sprøjt og stænk fra stofferne og materialerne så meget, som det er rimeligt under hensyntagen til den tekniske udvikling.

§ 11. Affald, der indeholder stofferne eller materialerne skal samles, opbevares og bortskaffes i egnede lukkede beholdere, eller hvor dette ikke er praktisk muligt på anden betryggende måde. Beholderne m.v. skal være mærket, som angivet i bilag 3.

§ 12. Ved arbejde omfattet af denne bekendtgørelse skal der anvendes egnede personlige værnemidler, hvis arbejdet ikke på anden måde kan udføres sikkerheds- og sundhedsmæssigt forsvarligt.

§ 13. I arbejdslokaler eller områder, hvor der er risiko for forurening fra stofferne og materialerne, må der ikke ryges, spises eller drikkes, ligesom opbevaring af tobak, mad og drikkevarer ikke må finde sted.

§ 17. Stk. 3. Hvis det ikke er teknisk muligt fuldstændigt at fjerne stofferne og materialerne, skal egnede personlige værnemidler anvendes.

§ 28. I det omfang, det fremgår af bilag 1 og 2, må arbejde med stofferne, materialerne og arbejdsprocesserne ikke udføres i den ansattes hjem.

Arbejdstilsynet har således en ganske detaljeret og restriktiv regulering for arbejde med kræftfremkaldende stoffer, som også omfatter privat arbejde i hjemmet. Hvis alle disse krav til arbejdets udførelse skulle opfyldes ved privat anvendelse af petroleumskoks, så ville anvendelsen nok hurtigt ophøre.

4 Tungmetaller i petroleumskoks

Asken efter forbrænding består af oxider af forskellige metaller og salte. F.eks. sulfater, fosfater og forskellige metaloxider. En del af asken kan emitteres sammen med røggasserne, og mængden afhænger af brændslet, fyringsanlægget, og fyringsteknikken. Olie har et meget lavt askeindhold, og fordi oliebrænderen forstøver olien ved forbrændingen, så emitteres stort set alt det aske, der dannes. Oliefyring er derfor en væsentlig kilde til nikkelemission i Danmark.

4.1 Tungmetaller i asken fra petroleumskoks

Forbrænding af energikoks foregår normalt langsom og med meget små røggasmængder, så emissionen af askepartikler vil under normale forhold være meget lille. Der regnes med at maksimalt 10% af asken, og formentlig væsentlig mindre, emitteres med røggassen, og mindst 90% af asken således bliver tilbage i fyrrummet. Nikkel og vanadium vil primært foreligge som nikkel- og vanadiumoxid i asken.

Omregnes indholdet af nikkel og vanadium i asken for de 3 prøver af handelsvare, som er analyseret, fås følgende mængder, som henholdsvis metaller og metaloxiderne NiO og V_2O_5 .

Metal	Prøve 1 Indhold i %	Prøve 2 Indhold i %	Prøve 3 Indhold i %	Middel %	Totalt i 33 - 43.000 tons petroleumskoks
Nikkel som Ni	6,5	7,2	6,3	6,7	13 - 17 tons
Nikkel som NiO				8,5	17 - 22 tons
Vanadium som V	6,4	7,1	6,1	6,5	13 - 17 tons
Vanadium som V_2O_5				11,7	23 - 30 tons

Tabel 12. Indhold af nikkel og vanadium i aske

Til sammenligning er indholdet af nikkel i flyveasken fra danske kulfyrede kraftværker, hvor 90% af kullenes nikkelindhold ender, målt til 94 - 210 g/t /7/. Det estimerede gennemsnit på 130 g/t, svarer til 0,013%. Indholdet af nikkel i asken fra petroleumskoks er således omkring 500 gange større end i flyveaske fra kulfyring.

Med et anslået total forbrug af petroleumskoks i Danmark på 33 - 43.000 ton årligt, er de totale mængder nikkel og vanadium beregnet, under forudsætning af, at de målte koncentrationer i asken er repræsentative for det totale forbrug.

Til sammenligning er den samlede danske emission af nikkel ifølge massestrømsanalysen i Miljøprojekt nr. 318 fra 1996 opgjort til følgende:

Anvendelse	Forbrug Nikkel T/år	Skønnet bortskaffelse og tab (tons Ni/år)				
		Til luft	Til vand	Til jord	Deponi o. lign	Andet
Kul	70 – 130	0,2 – 1,0	-	-	40 – 95	20 – 45
Olie og olieprodukter	32 – 75	21 – 49	2 – 7	2 – 7	5 – 11	0,2 – 0,6
Cementfremstilling	46 – 57	< 0,13	-	-	-	46 – 57
Biobrændsler	0,3 – 0,9	-	-	0,1 – 0,3	0,1 – 0,3	-
Handelsgødning og jordbrugskalk	6 – 12	-	-	6 – 12	-	-
Foderstoffer	32 – 99	-	-	32 – 99	-	-
Nikkelslagger og olivinsand	9 – 18	-	-	-	9 – 18	-
Andet	53 – 110	-	-	< 1	2 – 12	49 – 97
I alt	240 – 480	21 – 50	2 – 8	40 – 120	56 – 136	115 – 200

Tabel 13. Omsætning af nikkel som følgestof i Danmark; 1992. /7/

Asken fra forbrænding af petroleumskoks antages hovedsageligt at blive bortskaffet med dagrenovationsaffaldet, og ender derfor på deponi sammen med slagger og aske fra affaldsforbrændingsanlægget. De beregnede årlige 13 - 17 tons nikkel i asken fra petroleumskoks kan ikke umiddelbart genfindes i massebalancen, og er formentlig ikke medregnet på grund af manglende viden om denne grænsehandelskilde.

Nikkel fra petroleumskoks udgør kun en mindre del i forhold til den samlede emission af nikkel i Danmark, og i det omfang at det bortskaffes som dagrenovationsaffald, så er kilden under kontrol med en forsvarlig deponering. Emissionen til luften anses for meget lille, mens emissionen til jord, ved spredning af asken er ukendt, men formodes at være lille.

4.2 Nikkel i luften

På EU plan er der fokus på nikkel på grund af dets toksiske og allergifremkaldende virkninger overfor mennesker, idet EU-kommissionen har udsendt et høringsforslag til Europa-Parlamentets og Rådets direktiv om arsen, cadmium, kviksølv, nikkel og polyaromatiske kulbrinter i luften.

Forslaget indebærer fastsættelse af en vurderingstærskelværdi for nikkel på 20 ng/m³. Til sammenligning er B-værdien for nikkel 100 ng/m³, hvilket svarer til en gennemsnitlig koncentration på 2 – 3 ng/m³.

4.3 Nikkels egenskaber

Nikkel og nikkelforbindelser er kræftfremkaldende, men nikkel er især kendt i relation til nikkelallergi, og der er allerede indført regulering i denne sammenhæng. 10 – 15% af danske kvinder er nikkelallergikere, omkring 10% af dem har eksem, dvs. de ud over reaktion ved direkte kontakt med nikkel i smykker og lignende også reagerer på nikkel i fødevarer ved de koncentrationer, som normalt ses i fødevarer. Nyere undersøgelser har vist, at nikkel også kan være et problem i forbindelse med anvendelse og bortskaffelse af slagge fra affaldsforbrændingsanlæg /7/.

Ved intensiv arbejde med petroleumskoks kunne der også være problemer i forhold til nikkelindholdet, men det er ikke undersøgt nærmere, da det umiddelbart vurderes at være relateret til håndteringen ved produktionen og eventuelt ved store industrielle forbrugere, og ikke ved privat anvendelse af petroleumskoks til boligopvarmning. Håndtering af asken vurderes også at udgøre en langt større risiko på påvirkning af nikkel end håndtering af petroleumskoksen.

4.4 Håndtering af aske

Mængden af aske fra forbrænding af petroleumskoks er meget lille, kun omkring 0,5%. Brændes 25 kg petroleumskoks om dagen i en brændeovn i vinterperioden, så ophobes der 125 gram aske om dagen. Det bliver til knap 1 kilo aske om ugen, der skal fjernes.

Hvis forbrændingen har været effektiv, så efterlades en mørk aske, med en del struktur, som dog ødelægges ved berøring, og efterlader et mere fint pulver. Hvis forbrændingen har været mindre effektiv, så kan noget af petroleumskoksen ende som mindre porøse kokslignende stykker, som er mindre tilbøjelige til at støve.

Petroleumskoks vil normalt blive brændt på en rist, og en stor del af asken vil falde ned i askeskuffen. Ved tømning skrubes resten af asken hen på risten, så det også falder ned i askeskuffen, som nemt tømmes over i en pose eller en beholder. Ved forsigtig håndtering kan synlig støvafgivelse næsten undgås. Det er dog ikke ualmindeligt at askeskuffen er overfyldt når den tømmes, og så er det næsten umuligt at undgå spild og støvafgivelse.

En måde at minimere støvafgivelse er at støvsuge asken op, eventuelt med en speciel askebeholder koblet på, for at beskytte støvsugeren. Er støvsugeren forsynet med et mikrofilter (evt. HEPA-filter), så vil støvafgivelsen være minimal, og ellers er der stor mulighed for, at fine partikler med nikkeloxid passerer gennem støvsugeren og spredes i lokalet. Er nikkel først spredt i lokalet på den måde, vil det medføre, at husets beboere udsættes mere permanent for nikkel, idet det vil være vanskeligt at fjerne igen, dels fordi støvsugeren ikke tilbageholder partiklerne effektivt, og dels fordi der tilføres mere hver gang, ovnen tømmes for aske.

Arbejdstilsynets grænseværdi for nikkelforbindelser målt som nikkel er på 0,05 mg/m³. Grænseværdien svarer til, at ca. 80 mg aske med 6,7% nikkel spredes i luften i en stue på 100 m³ (40 m²). Arbejdstilsynets grænseværdier fastsættes for en gennemsnitlig udsættelse af stoffet over en 8 timers arbejdsdag for sunde arbejdsduelige personer. Eksponeringen i hjemmet er ofte overfor børn, syge og/eller ældre, og grænseværdien kan derfor ikke anvendes, men skal ses som en indikering af, at en acceptabel koncentration i indeklimaet vil være langt lavere.

Det formodes, at asken normalt bortskaffes sammen med dagrenovationen, når der er tale om almindelige parcelhuse, og i høj grad fra de formentlig få brugere i boligkomplekser.

For større forbrugere, som f.eks. landbrugsejendomme med en fastbrændselskedel, hvor forbruget kan være væsentlig større end i et parcelhus, kan håndteringen af asken være væsentligt anderledes. Både kedel og askemængde er større, og det betyder, at en større mængde aske skal fjernes, når askeskuffen

eller askebeholderen skal tømmes. Desuden står kedlen normalt i et fyrrum, hvor lidt støv ved askehåndteringen ikke betyder så meget, som hvis det var en brændeovn inde i stuen. Her vurderes derfor at være en meget større risiko for både støvafgivelse ved håndteringen, og at bortskaffelse af asken måske sker ved deponering eller spredning på grunden.

Spredes asken i haven eller på anden måde efterlades i naturen, vil nikkelkoncentrationen umiddelbart blive mangedoblet. Den vandopløselige del af nikkel vil blive fjernet med regnvandet, men den uopløselige nikkel vil forblive og give en varig forhøjet nikkelkoncentration.

5 Emission og B-værdier

5.1 SO₂-emission fra anvendelse af petroleumskoks

Med et samlet forbrug af petroleumskoks i Danmark på 33.000 tons om året kan den samlede SO₂-emission beregnes til maksimalt 660 tons om året ved en grænseværdi på 1% svovl, og maksimalt 860 tons om året hvis grænseværdien er 1,3% svovl.

Nedsættelse af grænseværdien fra 1,3 til 1% svovl sparer således miljøet for udledning af maksimalt 200 tons SO₂ om året, mens besparelsen ved et egentlig forbud mod anvendelse af petroleumskoks er maksimalt 860 tons om året, forudsat at forbruget erstattes af svovlfattigt brændsel, som f.eks. træpiller.

Denne reduktion af SO₂-emissionen kan sammenlignes med den samlede årlige emission af SO₂, som ifølge Energistyrelsens statistik var 34.000 tons i 1999, og som ifølge EU kvoteordningen skal reduceres yderligere til 22.000 tons i 2008.

5.2 Overholdelse af B-værdien for SO₂

SO₂ er et hovedgruppe 2 stofgruppe 3 stof, med en B-værdi på 0,25 mg/m³.

Der er opbygget en OML-beregningsmodel til beregning af SO₂, og derved overholdelse af B-værdien, ved fyring med petroleumskoks i et tæt lavt boligområde ved henholdsvis 1 og 1,3% svovlindhold.

Beregningerne for SO₂-emissionen i et område med tæt lav bebyggelse er foretaget under en række antagelser. De fundne immissionsværdier sammenlignes med B-værdien for SO₂.

- Der regnes med et areal på 900 m² pr. grund. Dette giver parceller på 30 x 30 meter.
- Der regnes med ens huse med en skorstenshøjde på 5 meter, og en generel bygningshøjde på 4 meter.
- Forbruget af petroleumskoks antages at være 25 kg/døgn pr. husstand, hvilket svarer til forbrug af fyringsolie på omkring 15 l/døgn. Det antages, at forbrændingen sker jævnt over hele døgnet. Med et svovlindhold på 1% giver det en emission på 20 kg SO₂/h = 5,8 mg SO₂/s. Det antages, at alt svovlet emitteres som SO₂, desuagtet at noget emitteres som SO₃, og en lille del bindes i asken.
- Røggasmængden er fundet ved beregning ud fra den analyserede sammensætningen af petroleumskoks. Det giver en røggasmængde på ca. 15 m³/kg(n,t) ved 10% O₂, hvilket svarer til den samme omtrentlige mængde per time.

Der er regnet på følgende 3 scenarier med varierende anvendelse af petroleumskoks:

- 1) En husstand i et kvarter bestående af 24 parceller fyrer med petroleumskoks.
- 2) Hver fjerde husstand i kvarteret, dvs. 6 husstande ud af 24, fyrer med petroleumskoks.
- 3) Alle 24 husstande fyrer med petroleumskoks.

De øvrige husstande forudsættes at anvende svovlfattige eller helt svovlfrie brændsler.

Resultaterne af beregningerne er vist i Tabel 14.

Scenarie	99% fraktil ved svovlindhold på 1 % mg/m ³	99% fraktil ved svovlindhold på 1,3 % mg/m ³	B-værdi for SO ₂ mg/m ³
1	0,08	0,10	0,25
2	0,12	0,15	
3	0,22	0,29	

Tabel 14. 99% fraktiler og B-værdi for SO₂

B-værdien overskrides således ikke i de 3 situationer, hvor svovlindholdet er 1%. Ved brug af petroleumskoks med et svovlindhold på 1,3% fås en 99% fraktil på 0,29 mg/m³, når alle husstandene fyrer med petroleumskoks. Denne værdi overskrider grænseværdien på 0,25 mg/m³ med 14%.

På basis af dette antages, at B-værdien normalt ikke vil blive overskredet i parcelhusområder, uanset om grænseværdien for svovl er 1% eller 1,3%, fordi det anses for usandsynligt, at alle husstande i et parcelhusområde vil fyre med petroleumskoks.

Det kan ikke udelukkes, at der kan forekomme uheldige lokale forhold, hvor en skorsten er placeret uheldigt i forhold til nærmeste nabo, således at B-værdien overskrides. I sådanne tilfælde bør petroleumskoks ikke anvendes, og det formodes at også andre faste brændsler vil kunne medføre gener

5.3 Overholdelse af B-værdien for SO₃

B-værdien for SO₂ er 0,25 mg/m³, mens den er 0,01 mg/m³ for SO₃. Det betyder, at hvis mere end 3% af SO₂ findes som SO₃, så er det emissionen af SO₃, der er dimensionerende for skorstenshøjden eller spredningen i forhold til overholdelse af B-værdien.

Der findes ikke nogen viden, om den faktiske emission af SO₃ er større eller mindre end 3% af den samlede emission, men muligheden foreligger. Det vil dog ikke betyde, at B-værdien nødvendigvis overskrides, med mindre en væsentlig større andel end 3% af svovlet emitteres som SO₃.

5.4 Overholdelse af B-værdien for nikkel

Nikkel er et hovedgruppe 1 klasse 1 stof, med en B-værdi på 0.0001 mg/m³. Den meget lave B-værdi betyder, at selvom emission af nikkel er meget lille, så kunne den godt være mere betydende for spredningen end SO₂.

Ved de samme forbrændingsforhold som beskrevet for SO₂, beregnes spredningsfaktorerne for nikkel og SO₂:

$$S_{Ni} = 440 \text{ mg/kg} * 25 \text{ kg/24 h} / 3.600 \text{ s/h} / 0,0001 \text{ mg/m}^3 = 1.272 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$S_{SO_2} = 2 * 13.000 \text{ mg/kg} * 25 \text{ kg/24 h} / 3.600 \text{ s/h} / 0,25 \text{ mg/m}^3 = 30 \text{ m}^3/\text{s}$$

Det stof, der har den højeste spredningsfaktor, er dimensionerende for skorstenshøjden, og dermed overholdelse af den respektive B-værdi.

Kun en mindre (eller meget lille) del af nikkellindholdet i petroleumskoks vil blive emitteret til luften ved forbrænding. Maksimalt 10% af asken kan ifølge erfaringer forventes emitteret fra den type forbrænding, men vi har ikke fundet nogen viden om den nøjagtige mængde. Der vil formentlig også kunne være variationer imellem forskellige ovntyper og betjeningsmetoder.

Der er derfor beregnet, for hvilken andel af asken der emitteres, at spredningsfaktorerne for SO₂ og nikkel være ens, hvilket er ved en emission på:
 $30 * 100 / 1.272 = 2,4\%$ af nikkellindholdet.

En emission af mere end 2,4% af asken er ikke urealistisk, og nikkel kan derfor være mere betydende for overholdelse af B-værdien end SO₂, men en egentlig afklaring vil forudsætte målinger for at bestemme nikkelemissionen.

6 Diskussion og konklusion

6.1 Konsekvenser ved en grænse på 1% svovl

Langt den største del af verdensproduktionen af petroleumskoks har et svovlindhold på mellem 2 og 8%. Kun en mindre del har mindre end 2% svovl, og det er meget vanskeligt at finde noget med mindre end 1%.

Med en dansk grænseværdi på 1% svovl i petroleumskoks kan det derfor blive meget vanskeligt at fremskaffe den mængde petroleumskoks, som udgør det samlede danske marked, inklusiv grænsehandelen. Det mindre udbud på verdensmarkedet af petroleumskoks med meget lavt svovlindhold vil utvivlsomt også medføre prisstigninger for forbrugerne. Dette kan medføre, at markedet bliver så uinteressant for de danske importører og leverandører, at deres import og salg, samt eksporten til salg via Tyskland, helt ophører.

Da efterspørgslen fra de nuværende danske forbrugere må formodes at vedblive, så kunne de tyske grænsehandlers salg af petroleumskoks med de nuværende maksimalt 1,3% svovl tænkes at vedblive i en vis udstrækning. Uden de danske importører som hovedleverandører til den tyske grænsehandel, kunne salget af petroleumskoks med et større indhold af svovl end 1,3% tænkes at stige, fordi det er umuligt for kunderne at kontrollere svovlindholdet. Selvom det danske forbrug af petroleumskoks derved blev mindre, så kunne den samlede mængde svovl forblive uændret.

6.2 Konsekvenser ved et forbud

Et egentligt forbud mod anvendelse af petroleumskoks i mindre anlæg kunne være nemmere at håndtere. Grundlaget for det tyske salg af petroleumskoks i sække ville helt forsvinde, fordi det ville være ulovligt at anvende i små fyringsanlæg i både Danmark og Tyskland. Det formodes derfor at ville medføre, at de tyske grænsehandlere helt ophører med at sælge petroleumskoks, fordi der ikke vil være et legalt marked at sælge til.

Et egentlig forbud må forventes generelt at blive overholdt af danskere, uanset om det fortsat vil være muligt at købe petroleumskoks i Tyskland.

En analogi kan måske rettes til fyringsolie, hvor det engang i 90'erne var populært at spare penge ved at købe dieselolie på tankstationen eller at hente det i Tyskland. Dette ophørte dog hurtigt igen, fordi reglerne for transport af farligt gods ikke tillader private at medbringe mere end 20 liter brandbare væsker i reservedunke.

6.3 Forbrugeroplysninger

Nikkel og nikkelforbindelser er kræftfremkaldende, men det er især kendt i relation til nikkelallergi, som især rammer kvinder. 10–15% af danske kvinder er nikkelallergikere.

Asken fra petroleumskoks indeholder 6-7% nikkel, og håndteringen kan derfor medføre en kraftig eksponering med nikkel. Almindelige forbrugere er ikke informeret om dette, ligesom de ikke er informeret om de mulige korrosionsproblemer, anvendelse af petroleumskoks kan medføre.

Det anbefales derfor at undersøge mulighederne for, at der gives en bedre oplysning til brugerne, dels om det høje nikkelindhold i asken og hvordan det skal håndteres, og dels om de korrosionsproblemer anvendelsen af petroleumskoks i visse tilfælde kan medføre.

En egentlig mærkning på emballagen var en oplagt mulighed, som kunne kombineres med krav om udlevering af samme mærkning ved køb af petroleumskoks i løs vægt. Et sådan krav om mærkning, som selvfølgelig skulle gennemføres af leverandørerne, ville formentlig medføre så meget fokus på problemet, at forbrugere, der køber ikke mærket petroleumskoks direkte i Tyskland udenom de danske forhandlere, ville blive orienteret om den danske mærkning. Det er også tænkeligt, at en sådan mærkning vil medføre et faldende forbrug, fordi nogle forbrugere fravælger petroleumskoks på grund af de omtalte risici.

6.4 Erstatningsbrændsel

Hvis anvendelsen af petroleumskoks falder bort, enten på grund af forbud eller stigende priser og leveringsproblemer, så skal de nuværende brugere skifte til et andet brændsel.

For mange, der henter petroleumskoks i Tyskland, vil det være nærliggende at skifte til et andet fast brændsel, og der er flere muligheder, som f.eks. kul, koks, antracit og brunkul, men fælles for dem alle er højere pris, lavere brændværdi og på nogen punkter mere problematisk forbrænding. Den samlede besparelse ved at hente brændslet i Tyskland vil derved blive mindre, og gøre det mindre attraktivt.

Forbrugere, der anvender petroleumskoks i brændeovne, eventuelt kun til at fyre over med om natten, kan umiddelbart anvende træ, eventuelt kombineret med briketter til nat fyring.

De lidt større forbrugere kan i højere grad tænkes at skifte til et andet fast fossilt brændsel, hvis det umiddelbart kan anvendes i fyret. En vis overgang til automatiserede træpillefyr vil formentlig forekomme, selvom det forudsætter en ombygning af fyret. Nogle har muligvis allerede et automatiseret stokerfyr, som både kan køre med træpiller, korn, flis eller petroleumskoks, og de kan umiddelbart skifte til et af de andre brændsler.

6.5 Konklusion

En fastholdelse af grænseværdien på 1%, vil med stor sandsynlighed medføre forsyningsproblemer og prisstigninger, og dermed forøge risikoen for at der i større grad sælges petroleumskoks med for stort indhold af svovl.

Et egentligt forbud mod anvendelse af petroleumskoks i små fyringsanlæg til boligopvarmning kan også forventes at stoppe grænsehandelen, da der er et lignende forbud i Tyskland.

En fastsættelse af grænseværdien til 1,3% vil medføre et fortsat forbrug af petroleumskoks på det nuværende niveau, men måske med en faldende tendens.

Det anbefales, at mulighederne for at der gives en bedre oplysning til brugerne, dels om nikkelinholdet i asken og hvordan asken skal håndteres, og dels om de korrosionsproblemer anvendelsen af petroleumskoks i visse tilfælde kan medføre. En egentlig mærkning på emballagen var en oplagt mulighed, som kunne kombineres med krav om udlevering af samme mærkning ved køb af petroleumskoks i løs vægt.

Litteraturliste

1. Bekendtgørelse af liste over farlige stoffer. Bind 1. Bekendtgørelse nr. 439 af 3. juni 2002.
2. Bekendtgørelse om affald. Bekendtgørelse nr. 619 af 27. juni 2000. Miljø- og Energiministeriet.
3. Bekendtgørelse om begrænsning af svovlindholdet i visse flydende og faste brændstoffer. Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 532 af 25. maj 2001.
4. Forslag til Europa-Parlamentets og Rådets direktiv om arsen, cadmium, kviksølv, nikkel og polyaromatiske kulbrinter i luften. Den 16/7-03. KOM(2003) 423 endelig. 2003/0164 (COD). Høring fra Miljøstyrelsen, Transport- og Luftkvalitetskontoret.
5. Industrial Research and Standards (Section 44) (Petroleum Coke and other solid Fuels) Order, 1991. Statutory Instrument S.I. No .257 of 1991. Irland.
6. Luftvejledningen. Begrænsning af luftforurening fra virksomheder. Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 2, 2001.
7. Massestrømsanalyse for nikkel. Miljøprojekt nr. 318, 1996. Miljø- og Energiministeriet.
8. Bekendtgørelse af lov om afgift af stenkul, brunkul og koks m.v. Lovbekendtgørelse nr. 702 af 28. september 1998 (kulafgiftsloven) med senere ændringer.
9. Bekendtgørelse af Lov om afgift af svovl nr. 421 af 14.06.1995. Lovbekendtgørelse nr. 688 af 17. september 1998 med senere ændringer.
10. Erste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über kleine und mittlere Feuerungsanlagen – 1. BImSchV). Teil 8: Verordnungen zum BImSchG.
11. Bekendtgørelse om foranstaltninger til forebyggelse af kræfttrikoen ved arbejde med stoffer og materialer. Arbejdstilsynets bekendtgørelse nr. 906 af 8. november 2002.
12. Reference Dokument on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries. February 2003. European Commission. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC)
13. Oplysninger fra diskussions- og nyhedsgruppen kandu?dk på internet-adressen www.kandu.dk .
14. Telefoniske oplysninger fra Susanne Bygvrå fra Institut for Grænse-regionsforskning.
15. Telefoniske oplysninger fra Principal Consultant Phil Fischer, Petroleumskoks Coke Consulting, Greenbrae, California. www.pwtcokeconsulting.com

16. Industrial Research and Standards (Section 44) (Petroleum coke and other Solid Fuels) Order, 1991. Statutory Instrument S.I. No. 257 of 1991. Ministry for Industri and Commerce.
17. Bekendtgørelse af lov om kuldioxidafgift af visse energiprodukter. LBK nr. 643 af 27. august 1998.
18. Forbrænding. Teori og praksis. Bind 2. Polyteknisk Forlag 1988.
19. Alt om: pejse- og brændeovne. Brochure fra Krogh Iversen & Co. www.krog-iversen.dk
20. Skriftlige oplysninger fra Ministerium für Umwelt, Naturschutz und Landwirtschaft des Landes Schleswig-Holstein ved Sabine Benkendorf.

7 Bilag

Prøvningsrapporter
Undersøgelse af fast brændsel.

1. Super Energikoks, grå sæk
2. Petrorex Energikoks, rød sæk
3. Futurex Energikoks, blå sæk



Rekvirent:

Sag: 19859

Journal nr.:

405432 2. udg.*

Vedr.: Miljøstyrelsen

2003.09.15

Att.: OSC

PRØVNINGSRAPPORT

Undersøgelse af fast brændsel

Sag. nr. : 19859
Rekvisitions nr. : -
Prøve modtaget d. : 2003.08.21
Prøvningstermin : 2003.08.21-2003.09.12
Udarbejdet af : Henning Munk Jensen

Resultaterne for prøvningen findes på side: 2-4

* I forhold til 1. udgave er der efter ønske lavet en 500° C aske og efterfølgende omregning af indholdet af Ni og V i koksen til indhold i 500° C aske.
Endvidere er "Vedr.: Energistyrelsen" rettet til "Vedr.: Miljøstyrelsen"

dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ


Susanne Westborg

Side 1 af 4



GODKENDT
TEKNOLOGISK SERVICE



Journal nr.: 405432 2.udg

Undersøgelse af fast brændsel						
Prøve af	Energikoks					
Mærket	Super Energikoks, grå sæk					
Prøvens størrelse	15036,7	g	Emballage	Tæt plast pose		
Forbehandling af prøve:	Er foretaget i henhold til ISO 9411:1					
Analyse af brændslet	Basis:		Vand- og askefri prøve	Vandfri prøve	Indleveret prøve	
Vand, totalt	ISO/DIS 589		-	-	6,7	%
Aske	ISO 1171		-	//	0,6	%
Flygtige bestanddele	ISO 562		10,5 %	//	9,7	%
Svovl	S	ASTM D3177B, Mod.	//	//	1,28	%
Hydrogen	H	ISO/CD 12902 (Vario EI)	//	//	3,5	%
Carbon	C	ISO/CD 12902 (Vario EI)	//	//	//	%
Nitrogen	N	ISO/CD 12902 (Vario EI)	//	//	//	%
Chlor	Cl	PVA 411.2	//	//	//	%
Aske	ISO 1171, mod. 500°		-	//	0,6	%
Brændslets fysiske egenskaber						
Øvre brændværdi	ISO 1928, på indleveret prøve		7986	kcal/kg~	33,44	MJ/kg
Effektiv brændværdi,	bereg. på indleveret prøve		7772	kcal/kg~	32,54	MJ/kg
Effektiv brændværdi,	bereg. på vand- og askefri prøve		8426	kcal/kg~	35,28	MJ/kg
Swelling index	ISO 501				//	
Askens smelteforløb	ISO 540	Bestemt i:	Reducerende atm.		Prøveform: Terning	
	Blødgørings	temperatur	(IDT)		//	° C
	Halvkugle	temperatur	(HT)		//	° C
	Flyde	temperatur	(FT)		//	° C
Bemærkninger:						
//: Ikke analyseret parameter.						



Journal nr.: 405432 2. udg.

Undersøgelse af fast brændsel					
Prøve af	Energikoks				
Mærket	Super Energikoks, grå sæk				
Prøvens størrelse	15036,7	g	Emballage	Tæt plast pose	
Forbehandling af prøve	Er foretaget i henhold til ISO 9411:1				
Indhold af sporelementer	Basis:	Tør prøve		Indleveret prøve	
Arsen	As	/	mg/kg	/	mg/kg
Bly	Pb	/	mg/kg	/	mg/kg
Cadmium	Cd	/	mg/kg	/	mg/kg
Chrom	Cr	/	mg/kg	/	mg/kg
Kobber	Cu	/	mg/kg	/	mg/kg
Kobolt	Co	/	mg/kg	/	mg/kg
Kviksølv	Hg	/	mg/kg	/	mg/kg
Mangan	Mn	/	mg/kg	/	mg/kg
Nikkel	Ni (1)	410	mg/kg	380	mg/kg
Selen	Se	/	mg/kg	/	mg/kg
Zink	Zn	/	mg/kg	/	mg/kg
Vanadium	V (1)	400	mg/kg	370	mg/kg
Metoder:					
Totaloplukning med HF/HNO ₃ udført af dk-TEKNIK					
Efterfølgende analyse v.h.a henholdsvis: (1) ICP-AES, (2) GFAAS, (3) CVAAS udført af externt laboratorium.					
Bemærkninger:					
/ : Ikke analyseret parameter.					



Journal nr.: 405432 2.udg.

Undersøgelse af fast brændsel			
Prøve af	Energikoks		
Mærket	Super Energikoks, grå sæk		
Prøvens størrelse	15036,7	g	Emballage Tæt plast pose
Forbehandling:			
Fremstilling af generel analyseprøve jvf. ISO 9411:1.			
Foraskning af analyseprøve ved 500 °C i platindigel. Indhold af aske, tør prøvebasis: 0,63 %			
Nedenstående resultater er opgivet i mg af den fremstillede 500 °C aske.			
Indhold af sporelementer		Basis:	500 °C aske
Arsen	As		// mg/kg
Bly	Pb		// mg/kg
Cadmium	Cd		// mg/kg
Chrom	Cr		// mg/kg
Kobber	Cu		// mg/kg
Kobolt	Co		// mg/kg
Kviksølv	Hg		// mg/kg
Mangan	Mn		// mg/kg
Nikkel	Ni (1)	65000	mg/kg
Selen	Se		// mg/kg
Zink	Zn		// mg/kg
Vanadium	V (1)	64000	mg/kg
Metoder:			
⁽¹⁾ Omregnet ud fra den fundne askeprocent og resultaterne på side 3.			
Bemærkninger:			
//: Ikke analyseret parameter.			



Rekvirent:

Sag: 19859

Journal nr.:

405431 2. udg*

Vedr.: Miljøstyrelsen

2003.09.15

Att.: OSC

PRØVNINGSRAPPORT

Undersøgelse af fast brændsel

Sag. nr. : 19859
Rekvisitions nr. : -
Prøve modtaget d. : 2003.08.21
Prøvningstermin : 2003.08.21-2003.09.12
Udarbejdet af : Henning Munk Jensen

Resultaterne for prøvningen findes på side: 2-4

* I forhold til 1. udgave er der efter ønske lavet en 500° C aske og efterfølgende omregning af indholdet af Ni og V i koksen til indhold i 500° C aske.
Endvidere er "Vedr.: Energistyrelsen" rettet til "Vedr.: Miljøstyrelsen"

dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ


Susanne Westborg

Side 1 af 4



Journal nr.: 405431 2. udg.

Undersøgelse af fast brændsel						
Prøve af	Energikoks					
Mærket	Petrorex, rød sæk					
Prøvens størrelse	11316,0	g	Emballage	Tæt plast pose		
Forbehandling af prøve:			Er foretaget i henhold til ISO 9411:1			
Analyse af brændslet		Basis: Vand- og askefri prøve		Vandfri prøve	Indleveret prøve	
Vand, totalt	ISO/DIS 589	-	-	-	6,6	%
Aske	ISO 1171	-	/	/	0,6	%
Flygtige bestanddele	ISO 562	10,6	%	/	9,8	%
Svovl	S ASTM D3177B, Mod.	/	/	/	1,10	%
Hydrogen	H ISO/CD 12902 (Vario EI)	/	/	/	3,5	%
Carbon	C ISO/CD 12902 (Vario EI)	/	/	/	/	%
Nitrogen	N ISO/CD 12902 (Vario EI)	/	/	/	/	%
Chlor	Cl PVA 411.2	/	/	/	/	%
Aske	ISO 1171, mod. 500°	-	/	/	0,6	%
Brændslets fysiske egenskaber						
Øvre brændværdi	ISO 1928, på indleveret prøve	7988	kcal/kg~	33,45	MJ/kg	
Effektiv brændværdi,	bereg. på indleveret prøve	7772	kcal/kg~	32,54	MJ/kg	
Effektiv brændværdi,	bereg. på vand- og askefri prøve	8412	kcal/kg~	35,22	MJ/kg	
Swelling index	ISO 501				/	
Askens smelteforløb	ISO 540	Bestemt i:	Reducerende atm.	Prøveform: Terning		
	Blødgørings	temperatur	(IDT)	/	°C	
	Halvkugle	temperatur	(HT)	/	°C	
	Flyde	temperatur	(FT)	/	°C	
Bemærkninger:						
/ : Ikke analyseret parameter.						



Journal nr.: 405431 2. udg.

Undersøgelse af fast brændsel					
Prøve af	Energikoks				
Mærket	Petrorex, rød sæk				
Prøvens størrelse	11316,0	g	Emballage	Tæt plast pose	
Forbehandling af prøve	Er foretaget i henhold til ISO 9411:1				
Indhold af sporelementer		Basis:	Tør prøve		Indleveret prøve
Arsen	As		//	mg/kg	// mg/kg
Bly	Pb		//	mg/kg	// mg/kg
Cadmium	Cd		//	mg/kg	// mg/kg
Chrom	Cr		//	mg/kg	// mg/kg
Kobber	Cu		//	mg/kg	// mg/kg
Kobolt	Co		//	mg/kg	// mg/kg
Kviksølv	Hg		//	mg/kg	// mg/kg
Mangan	Mn		//	mg/kg	// mg/kg
Nikkel	Ni	(1)	470	mg/kg	440 mg/kg
Selen	Se		//	mg/kg	// mg/kg
Zink	Zn		//	mg/kg	// mg/kg
Vanadium	V	(1)	470	mg/kg	430 mg/kg
Metoder:					
Totaloplukning med HF/HNO ₃ udført af dk-TEKNIK					
Efterfølgende analyse v.h.a henholdsvis: (1) ICP-AES, (2) GFAAS, (3) CVAAS udført af eksternt laboratorium.					
Bemærkninger:					
//: Ikke analyseret parameter.					



Journal nr.: 405431 2.udg.

Undersøgelse af fast brændsel			
Prøve af	Energikoks		
Mærket	Petrorex, rød sæk		
Prøvens størrelse	11316,0	g	Emballage Tæt plast pose
Forbehandling:			
Fremstilling af generel analyseprøve jvf. ISO 9411:1.			
Foraskning af analyseprøve ved 500 °C i platindigel. Indhold af aske, tør prøvebasis: 0,66 %			
Nedenstående resultater er opgivet i mg/kg af den fremstillede 500 °C aske.			
Indhold af sporelementer		Basis:	500 °C aske
Arsen	As		// mg/kg
Bly	Pb		// mg/kg
Cadmium	Cd		// mg/kg
Chrom	Cr		// mg/kg
Kobber	Cu		// mg/kg
Kobolt	Co		// mg/kg
Kviksølv	Hg		// mg/kg
Mangan	Mn		// mg/kg
Nikkel	Ni (1)	72000	mg/kg
Selen	Se		// mg/kg
Zink	Zn		// mg/kg
Vanadium	V (1)	71000	mg/kg
Metoder:			
(1) Omregnet ud fra den fundne askeprocent og resultaterne på side 3.			
Bemærkninger:			
//: Ikke analyseret parameter.			



Rekvirent:

Sag: 19859

Journal nr.: 405430 2. udg. *

Vedr.: Miljøstyrelsen

2003.09.15

Att.: OSC

PRØVNINGSRAPPORT

Undersøgelse af fast brændsel

Sag. nr. : 19859
Rekvisitions nr. : -
Prøve modtaget d. : 2003.08.21
Prøvningstermin : 2003.08.21-2003.09.12
Udarbejdet af : Henning Munk Jensen

Resultaterne for prøvningen findes på side: 2-4

* I forhold til 1. udgave er der efter ønske lavet en 500° C aske og efterfølgende omregning af indholdet af Ni og V i koksen til indhold i 500° C aske.
Endvidere er "Vedr.: Energistyrelsen" rettet til "Vedr.: Miljøstyrelsen"

dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ


Susanne Westborg

Side 1 af 4





Journal nr.: 405430 2. udg.

Undersøgelse af fast brændsel					
Prøve af	Energikoks				
Mærket	Futurex, blå sæk				
Prøvens størrelse	13331,8	g	Emballage	Tæt plast pose	
Forbehandling af prøve:			Er foretaget i henhold til ISO 9411:1		
Analyse af brændslet		Basis: Vand- og askefri prøve		Vandfri prøve	Indleveret prøve
Vand, totalt	ISO/DIS 589	-	-	-	8,2 %
Aske	ISO 1171	-	///	///	0,6 %
Flygtige bestanddele	ISO 562	11,0 %	///	///	10,0 %
Svovl	S ASTM D3177B, Mod.	///	///	///	1,05 %
Hydrogen	H ISO/CD 12902 (Vario EI)	///	///	///	3,5 %
Carbon	C ISO/CD 12902 (Vario EI)	///	///	///	/// %
Nitrogen	N ISO/CD 12902 (Vario EI)	///	///	///	/// %
Chlor	Cl PVA 411.2	///	///	///	/// %
Aske	ISO 1171, mod. 500°	-	///	///	0,7 %
Brændslets fysiske egenskaber					
Øvre brændværdi	ISO 1928, på indleveret prøve	7844	kcal/kg~	32,84	MJ/kg
Effektiv brændværdi,	bereg. på indleveret prøve	7620	kcal/kg~	31,90	MJ/kg
Effektiv brændværdi,	bereg. på vand- og askefri prøve	8404	kcal/kg~	35,19	MJ/kg
Swelling index	ISO 501	///			
Askens smelteforløb	ISO 540	Bestemt i: Reducerende atm.		Prøveform: Terning	
	Blødgørings	temperatur	(IDT)	///	° C
	Halvkugle	temperatur	(HT)	///	° C
	Flyde	temperatur	(FT)	///	° C
Bemærkninger:					
///: Ikke analyseret parameter.					



Journal nr.: 405430 2. udg.

Undersøgelse af fast brændsel					
Prøve af	Energikoks				
Mærket	Futurex, blå sæk				
Prøvens størrelse	13331,8	g	Emballage	Tæt plast pose	
Forbehandling af prøve	Er foretaget i henhold til ISO 9411:1				
Indhold af sporelementer	Basis:	Tør prøve		Indleveret prøve	
Arsen	As	/	mg/kg	/	mg/kg
Bly	Pb	/	mg/kg	/	mg/kg
Cadmium	Cd	/	mg/kg	/	mg/kg
Chrom	Cr	/	mg/kg	/	mg/kg
Kobber	Cu	/	mg/kg	/	mg/kg
Kobolt	Co	/	mg/kg	/	mg/kg
Kviksølv	Hg	/	mg/kg	/	mg/kg
Mangan	Mn	/	mg/kg	/	mg/kg
Nikkel	Ni (1)	460	mg/kg	420	mg/kg
Selen	Se	/	mg/kg	/	mg/kg
Zink	Zn	/	mg/kg	/	mg/kg
Vanadium	V (1)	450	mg/kg	410	mg/kg
Metoder:					
Totaloplukning med HF/HNO ₃ udført af dk-TEKNIK					
Efterfølgende analyse v.h.a henholdsvis: (1) ICP-AES, (2) GFAAS, (3) CVAAS udført af eksternt laboratorium.					
Bemærkninger:					
/ : Ikke analyseret parameter.					



Journal nr.: 405430 2.udg.

Undersøgelse af fast brændsel			
Prøve af	Energikoks		
Mærket	Futurex, blå sæk		
Prøvens størrelse	13331,8	g	Emballage Tæt plast pose
Forbehandling:			
Fremstilling af generel analyseprøve jvf. ISO 9411:1.			
Foraskning af analyseprøve ved 500 °C i platindigel. Indhold af aske, tør prøvebasis: 0,73 %			
Nedenstående resultater er opgivet i mg/kg af den fremstillede 500 °C aske.			
Indhold af sporelementer	Basis:		500 °C aske
Arsen	As		// mg/kg
Bly	Pb		// mg/kg
Cadmium	Cd		// mg/kg
Chrom	Cr		// mg/kg
Kobber	Cu		// mg/kg
Kobolt	Co		// mg/kg
Kviksølv	Hg		// mg/kg
Mangan	Mn		// mg/kg
Nikkel	Ni	(1)	63000 mg/kg
Selen	Se		// mg/kg
Zink	Zn		// mg/kg
Vanadium	V	(1)	61000 mg/kg
Metoder:			
(1) Omregnet ud fra den fundne askeprocent og resultaterne på side 3.			
Bemærkninger:			
//: Ikke analyseret parameter.			