

PCB-holdigt affald der tilføres konventionelle affaldsforbrændings anlæg

Litteraturstudie

Miljøprojekt nr. 1794, 2015



Titel:

PCB-holdigt affald der tilføres konventionelle
affaldsforbrændingsanlæg

Redaktion:

Allan Astrup Jensen, forskningschef, NIPSECT
Søren Dalager, tidl. Rambøll

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

År:

2015

ISBN nr.

978-87-93352-86-5

Ansvarsfraskrivelse:

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.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord.....	5
Preface	7
Sammenfatning og konklusion	9
Summary and conclusions	12
1. Baggrund for projektet	14
2. Indledning om PCB og affaldsforbrænding	15
2.1 Hvad er PCB?	15
2.2 PCBs struktur og navngivning.....	16
2.3 Forbrændingsanlæg og EU-lovgivning	18
2.4 Affaldsforbrænding i Danmark	18
3. Kort beskrivelse af metode til litteratursøgning	21
4. Resume af relevant dansk og international litteratur	22
4.1 PCB i affald.....	22
4.1.1 PCB i husholdningsaffald og husholdningslignende affald (MSW-affald).....	23
4.1.2 PCB i Refuse-Derived-Fuel (RDF).....	24
4.1.3 PCB i shredder affald	25
4.2 Affaldsforbrændingsprocessen.....	26
4.3 Destruktion og dannelse af PCB i forbrændingsanlæg.....	26
4.3.1 Laboratorieundersøgelser.....	27
4.3.2 Undersøgelser af dannelse i pilotanlæg	28
4.4 Røggasrensning og emissionskontrol	29
4.4.1 Posefiltre og aktivt kul	30
4.4.2 Katalytisk destruktion.....	31
4.5 PCB i røggas og askefraktioner.....	31
4.6 PCB forurening fra affaldsforbrændingsanlæg.....	33
4.6.1 Skorstensemissioner	34
4.6.2 Danske emissionsmålinger.....	36
4.7 PCB i restprodukter fra affaldsforbrænding.....	37
4.7.1 PCB i bundaske	38
4.7.2 PCB i kedelaske	39
4.7.3 PCB i flyveaske	39
4.7.4 PCB i vådskrubber.....	41
4.8 PCB massebalance og emissionsfaktorer.....	41
4.9 PCB emission fra forbrænding af shredder- og RDF-affald.....	46
4.10 PCB emission ved medforbrænding.....	47
4.11 PCB emission ved forbrænding af kemisk og medicinsk affald	49
5. Vurdering af det videnskabelige grundlag for de konklusioner, der kan uddrages af undersøgelserne	50
6. Hvilke konklusioner kan drages?	52
7. Øvrige relevante bemærkninger og konklusioner.....	53

7.1	PCB.....	53
7.2	PCB i affald.....	53
7.3	Nedbrydning af PCB ved affaldsforbrænding.....	54
7.4	Nydannelse af dl-PCB ved affaldsforbrænding.....	55
7.5	Rensning af røggasser for PCB	55
7.6	PCB i aske fra affaldsforbrænding	56
7.7	Medforbrænding af specialaffald	56
7.8	Konklusion	56
Referencer		58

Forord

Denne rapport indeholder en udredning om i hvilket omfang PCB destrueres i et konventionelt forbrændingsanlæg.

Projektet blev udført for Miljøstyrelsen i perioden 12. november 2014- 5. august 2015 som et litteraturstudie af forskningschef Allan Astrup Jensen, NIPSECT. Civilingeniør Søren Dalager, tidligere Rambøll, deltog med bidrag, kommentarer og kvalitetssikring af dele af rapporten.

Projektet har haft en styregruppe med følgende deltagere fra Miljøstyrelsen: Annemarie Brix, der har kommenteret rapporten i forhold til det forbrændingstekniske, og Lene Gravesen, der har kommenteret rapporten med fokus på de afsnit, som omhandler affald.

Et rapportudkast blev præsenteret og diskuteret på et møde med Miljøstyrelsens forbrændingsteam med deltagere fra Miljøstyrelsen Jord og Affald mandag den 16. februar 2015.

Miljøstyrelsen konstaterer, at det er vanskeligt at sammenligne resultaterne af de studier, som er gennemgået i nærværende rapport, med aktuelle danske forhold, fordi der i alle undersøgelser mangler en eller flere centrale oplysninger som fx forbrændingsanlæggets forbrændingsteknik og ovntemperatur, temperatur og opholdstid for røggasser i efterforbrændingskammeret, indretning af røggasrensingsanlæg og slagge håndtering. Affaldets sammensætning og dets indhold af PCB er ligeledes sjældent oplyst, og måle- og analysemetoderne for PCB er ofte forskellige og/eller mangelfuldt beskrevet. Desuden er mange af undersøgelserne relativt gamle, og affaldsforbrændingsteknologien og den analytiske kemi er forbedret løbende.

Derfor er det vanskeligt, at uddrage sikre konklusioner, om hvordan PCB nedbrydes, omdannes og/eller fordeles ved forbrænding på danske konventionelle forbrændingsanlæg, som bl.a. er karakteriseret ved en temperatur i den ristefyrede ovn på 900-1100 °C, udbrændingstiden for ca. 1/2 tons affald er ca. 2 timer, og temperatur og opholdstid i efterforbrænding er 850 °C i minimum 2. sek.

Uanset dette, tyder rapporten på at:

- Hovedparten af PCB-indholdet i indfyret affald nedbrydes ved optimal forbrænding på konventionelle anlæg.
- Der kan forekomme PCB i bundaske og slagge, men niveauerne er lave.
- Under afkølingen af rågassen sker der samtidigt en temperaturafhængig de novo syntese af dioxinlignende PCB. Denne dannelse kan reduceres ved en hurtig afkøling af rågassen.
- Forekomst af PVC og metaller i affaldet kan fremme dannelse af PCB under/efter forbrændingen.
- Effektiv rensning af røggassen med bl.a. dioxinfilter betyder, at PCB-emissionen igennem skorstenen vil være ubetydelig.
- Til gengæld vil PCB-koncentrationerne i flyveasken stige målbart ved forbrænding af PCB-holdigt affald.

Det blev i 2013 vurderet/beregnet, at der resterer 17-87 tons PCB i bygninger i Danmark, hvoraf de største mængder knytter sig til fugemasse, termoruder, og kondensatorer i lysarmaturer. En del af denne mængde PCB vil blive bortskaffet som bygningsaffald, hvor koncentrationsniveauet vil være under 50 mg PCB/kg, og som derfor ikke skal bortskaffes efter reglerne for PCB-holdigt farligt affald.

Denne gennemgang af internationalt litteratur viser, at der mangler kontrollerede forbrændingsforsøg, hvor affaldet og dets PCB indholdet er kendt i detaljen, og hvor der samtidig udføres standardiserede kontinuerte målinger på røggasser og målinger på alle restprodukter.

Preface

This report analyses the extent to which PCB is destroyed in a conventional incineration plant.

The project was carried out by the Danish EPA in the period from 12 November 2014 to 5 August 2015 as a literature study conducted by Allan Astrup Jensen, Research Director at NIPSECT. Søren Dalager, MSc, previously with Rambøll, contributed to this study with comments and quality assurance of parts of the report.

The project had a steering group composed of the following participants from the Danish EPA: Annemarie Brix commented on the report with regard to incineration-technical aspects, and Lene Gravesen commented on the report, focusing on the chapters about waste.

A draft report was presented and discussed in a meeting with the incineration team at the Danish EPA, with participants from the Danish EPA Soil and Waste, on Monday 16 February 2015. Based on this report, the Danish EPA concludes that it is difficult to compare the results of the foreign studies reviewed with actual Danish conditions. This is because most studies lack core information, such as the incineration technique and oven temperature of the incineration plant, the temperature and residence time for flue gases in the secondary combustion chamber, the design of the flue gas incineration plant and boiler slag management. Furthermore, information about the composition of waste and its contents of PCB is rarely stated, and methods of measuring and analysing PCB often differ and/or are inadequately described. Moreover, many of the studies are relatively old, and waste incineration technology and the analytical chemistry methods are continuously being improved.

Accordingly, valid conclusions are difficult to make on how PCB is degraded, transformed and its fate and sinks during waste incineration at conventional Danish incineration plants, which, among others, are characterised by a temperature interval in the grate-fired oven of 900-1100°C, a burn-up time for 1.5 tonnes of waste of about two hours, and temperature and residence time in after burning of 850°C for a minimum of two seconds.

- Despite this, the report does indicate that: The most of the PCB content in thermal waste is degraded through optimum incineration at conventional plants.
- There may be PCB in bottom ash and slag, but the levels are low.
- During cooling of the purifying gas, there is also a de novo synthesis of dioxin-like PCB, dependent on temperature.
- This formation can be reduced through rapid cooling of the purifying gas.
- The occurrence of PVC and metals in waste may promote formation of dioxin-like PCB during/after burning.
- Effective purification of the flue gas with e.g. a dioxin filter means that PCB emissions through the chimney are insignificant.
- In return, the dioxin-like PCB concentrations in the fly ash increase quantifiably through incineration of waste containing PCB.

In 2013, an assessment/calculation was made which concluded that there are still 17-87 tonnes of PCB in buildings in Denmark, of which large quantities are linked to fillers, double-glazed windows and condensers in fluorescent lighting fixtures. Part of this quantity of PCB will be disposed of as construction waste, if the concentration level is less than 50 mg of PCB per kg, and therefore the

waste need not be disposed of according to the regulations governing dangerous waste containing PCB.

This analysis of the international literature shows a lack of controlled incineration trials in which waste and its PCB content are thoroughly known, and in which standardised continual measurements of flue gases and measurements of all residual products are carried out at the same time.

Sammenfatning og konklusion

Dette litteraturstudie undersøger, hvilken viden der findes, om hvordan PCB fordeler sig/nedbrydes efter indfyring af ikke farligt PCB-holdigt affald (PCB-indhold < 50 ppm) i et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg med minimums røggastemperatur på 850°C, med særlig fokus på om PCB tilbageholdes i delelementer af røggasrensningen. PCB i affaldsforbrænding er ikke så velstuderet som dioxin (PCDD/F), da der ikke er en grænseværdi, der skal overholdes, men mekanismen for dannelsen af dioxinlignende PCB formodes at være meget analog til dannelsen af dioxin i røggassen. Litteraturen om undersøgelser af PCB i affaldsforbrændingsanlæg strækker sig over en periode på knapt 40 år, hvor der er sket meget store fremskridt både med hensyn forbrændingsteknologi, røggasrensningsteknologi, emissionsmålemetoder og kemiske analysemetoder. Tidsudviklingen og geografiske forskelle betyder, at det er vanskeligt direkte at sammenligne nye og gamle resultater fra forskellige lande.

PCB er akronymet for polychlorede biphenyler, der er en familie af 209 forskellige isomere eller homologe chlorerede biphenyler, der kaldes PCB congenere. PCB blev tidligere markedsført som meget stabile, ikke-brændbare og elektrisk isolerende olier bestående af forskellige blandinger af disse congenere. På grund af disse nyttige egenskaber blev PCB handelsprodukterne tidligere brugt i forskelligt elektrisk udstyr og apparater, i hydraulikvæsker og i byggematerialer mv. Brugen af PCB har medført en omfattende spredning af PCB i miljøet, da PCB bioakkumuleres og vanskeligt kan nedbrydes. PCB forekommer fortsat i affaldsstrømmen – primært i bygge- og anlægsaffald samt i små kondensatorer. PCB er omfattet af Stockholmkonventionen, der i nu reguleret af EU er implementeret i POP-Forordning fra 2004.

PCB-congenere inddeles i to hovedtyper, hvor de 12 mest toksiske congenere kaldes dioxinlignende (dl-PCB) pga. slægtskab med "dioxiner og furaner" (PCDD/F), og ligesom for dioxiner angives koncentrationer af dl-PCB også som toksicitetsækvivalenter (TEQ) på basis af individuelle toksicitetsækvivalensfaktorer (TEF). De øvrige congenere, der kaldes ikke-dioxinlignende (ndl-PCB), har en anden og mindre kronisk toksicitet, og målte koncentrationer angives for hver af de enkelte congenere eller for summen af normalt 6-7 repræsentative indikator congenere (PCB₆/PCB₇), der typisk andrager 20 % af total-PCB, som derfor kan beregnes ved en multiplikation med en faktor 5.

Gennem litteraturstudiet fremgår det, at der er forskellige måder forskelligartede måder at forbrænde affald, f.eks. andre designkriterier, temperatur- og driftsforhold. Disse vigtige driftsforhold ændrer sig med tiden og er oftest ikke beskrevet grundigt i litteraturen. Dette gør det vanskeligt at sammenligne resultater fx mellem lande, der ikke er underlagt samme regler mht. til minimumstemperaturer og opholdstid i forbrændingszonen. Desuden har undersøgelserne ikke brugt samme analysemetode for PCB, hvad der øger usikkerheden ved sammenligninger. Hvor der i det følgende skrives "konventionelle affaldsforbrændingsanlæg" i Danmark, menes der forbrændingsanlæg, der er reguleret efter Bekendtgørelsen om anlæg der forbrænder affald, hvor der er krav om en opholdstid for røggasserne på minimum 2 sekunder ved 850 °C, og bl.a. rensning for støv og dioxiner.

Der findes ikke gode danske data for indholdet af PCB i affald, der afbrændes på konventionelle affaldsforbrændingsanlæg, men i et EU projekt blev det vurderet at PCB i husholdningslignende affald (MSW-affald) i Europa var <0,4 mg PCB/kg (ppm). PCB-indholdet i andet affald, der evt. bliver destrueret i et affaldsforbrændingsanlæg, vil typisk være højere. De seneste målinger af PCB i

MSW-affald i Japan viste indhold på 8-11 µg PCB/kg (ppb), hvoraf ca. 5-7 % var dl-PCB. De mest forekommende congenere var PCB118, PCB105 og PCB180, og PCB congener mønstret lignede PCB congener mønstret i de tidligere nævnte handelsprodukter. De foreliggende data tyder på, at shredderaffald typisk indeholder 10-100 gange så meget PCB som almindeligt husholdningsaffald.

Hvordan opfører PCB sig så under forbrænding i et konventionelt forbrændingsanlæg? Som nævnt er PCB ikke brændbar, men PCB kan afhængigt af opholdstid og temperaturer nedbrydes til mindre bestanddele ved de høje temperaturer (>850 °C), der findes i et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg. De fleste undersøgelser har vist, at kun en meget lille del af det PCB, som forekom i det indfyrede affald, overlevede forbrændingsprocessen og endte i røggassen. I moderne konventionelle affaldsforbrændingsanlæg var fjernelsen/nedbrydningen af PCB over 90 % og i nogle tilfælde 99 % af det PCB, der var i affaldet. En mindre ikke-nedbrudt del vil ende i bundasken, jo mere des mere PCB i affaldet. PCB-mønstret i bundasken svarer til PCB-mønstret i affaldet.

Det PCB, som nedbrydes under forbrændingsprocessen, vil ved de høje temperaturer være luftformigt som en del af røgassen, men efterhånden, som røggassen afkøles, vil det overlevende PCB kondenseres på kedel- og flyveaskepartikler. Samtidigt med, at det meste PCB i affaldet (overvejende ndl-PCB) bliver nedbrudt, sker der en nydannelse af dioxinlignende PCB (dl-PCB) ved forbrændingen og i røggassen. PCB angivet som TEQ blev typisk øget omkring 10 gange i forhold til PCB-TEQ-indholdet i affaldet. Jo hurtigere røgassen blev afkølet til < 250 °C, des mindre dl-PCB blev dannet. Blandt de dannede dl-PCB dominerer PCB126 fulgt af PCB77 og PCB169. Det er samtidigt de congenere, der har de største TEF-værdier (mest giftige). Dette betyder, at PCB congener mønstret i røgassen vil være meget forskelligt fra mønstret i affaldet, og i løbet af den efterfølgende røggasrensning ændres PCB mønstret herefter kun meget lidt. Moderne effektivt røggasrensningsudstyr, fx "dioxinfiltre" med posefiltre og tilsætning af aktivt kul, kan fjerne > 99 % af det dannede dl-PCB fra røggassen/flyveasken, så udledningen til omgivelserne gennem skorstenen bliver meget lille og ubetydelig.

For at nedbringe PCB emissionen fra affaldsforbrænding mest muligt Så skal affaldet indeholde så lidt PCB som muligt. Medforbrænding af shredderaffald vil i de fleste tilfælde øge PCB koncentrationen af affaldsblandingen og typisk øge PCB koncentrationen i røgassen og i bundasken 2-5 gange. Forbrændingsprocessen skal være så optimal mht. temperatur, opholdstid, oxygentryk som muligt. Derved bliver mest PCB i affaldet nedbrudt. En jævn og konstant anlægsdrift er ligeledes vigtig, da start-op og nedlukning af anlægget mindsker nedbrydningen af PCB og øger nydannelsen og emissionen af PCB (og dioxin) fra affaldsforbrændingsanlæg betydeligt pga. af "memory" effekter.

Hvis anlægget kører "steady-state" og optimalt mht. forbrændingsprocessen, rensningen af røggassen er fuldkommen effektiv samt restprodukterne bliver håndteret med omhu, så vurderes det at det med den nuværende viden vil være uproblematisk at forbrænde affald med op til 10 mg PCB/kg. Denne værdi benyttes i øvrigt som acceptværdi af tyske forbrændingsanlæg. Der savnes undersøgelser til belysning af, hvad der sker ved afbrænding af affald med endnu højere PCB-koncentrationer.

Begrundelsen er, at de få foreliggende udenlandske undersøgelser af medforbrænding af shredderaffald, der typisk indeholdt 5-10 ppm PCB, har vist, at anlæg med effektive filtre og konstant drift ikke har øget PCB emission igennem skorstenen. Dog bliver de opsamlede askefraktioner mere PCB kontamineret og kan ændre egenskaber.

Det har ikke i denne undersøgelse været muligt at lave en fyldestgørende vurdering af, hvilke litteraturdata, der direkte kan overføres til forholdene på de enkelte danske anlæg, og dermed lave

en detaljeret sammenligning og vurdering. En sådan grundigere undersøgelse evt. med PCB målinger bør overvejes.

Summary and conclusions

This study reviews the available scientific and technical literature about the fate and mass balance of < 50 ppm PCB in common waste burned in a conventional municipal solid waste incinerator with a flue gas temperature of 850°C. The destruction and formation of PCB in waste incineration has not been studied as much as for dioxins and furans (PCDD/F) for which an official air emission limit value has been established. It is generally agreed that the mechanisms of formation in the incinerator plant of these related chemicals are quite similar but not identical.

The literature collected and evaluated about PCB in waste incineration covers a time period of almost 40 years. During these years much progress have been achieved regards technologies for combustion and flue gas cleaning, and for methods of emission measurements and chemical analysis. Time trends and geographical differences mean that it is difficult to compare results from different time periods and different countries.

PCB is the acronym for polychlorinated biphenyls, a family of 209 different isomers and homologues called PCB congeners. Previously, PCB was marketed as very stable, inflammable and electrical insulating oils consisting of various mixtures of these congeners. The useful properties were the reasons for the previous large use of commercial PCB products in for example various electrical equipment, hydraulic and heat-transfer liquids, and in building materials. These uses have resulted in a gradually release of PCB into the environment and contamination of products and wastes. Since PCB is not readily degradable it will accumulate in the environment and in natural organisms. In Europe PCB is now regulated by the EU POP Regulation of 2004.

PCB-congeners can be divided in two main groups. One group consist of the 12 most toxic congeners are called dioxin-like PCB (dl-PCB), because they are structural related to dioxins and furans (PCDD/F), and similar to dioxins concentrations of dl-PCB are also given as toxicity equivalents (TEQs) based on individual toxicity equivalency factors (TEFs). The other group consists of non-dioxin-like congeners (ndl-PCB), which have different and less toxicities. Measured levels are mostly reported either as the single congeners or as the sum of 6-7 representative indicator congeners (PCB₆/PCB₇) amounting to about 20 % of total-PCB, which therefore may be calculated by multiplication with a factor 5.

There is no good data for the content of PCB in Danish waste handled by municipal solid waste incinerators (MSWIs). However, an EU project report estimated the content of PCB in household waste in Europe to be <0.4 mg PCB /kg (ppm) waste. The PCB contents in other waste types burned in municipal solid waste incinerators are supposed to be higher. Recent measurements of PCB in municipal waste (MSW) in Japan reported concentrations of 8-11 µg PCB/kg (ppb), of which around 5-7 % was dl-PCB. The most abundant congeners were PCB₁₁₈, PCB₁₀₅ and PCB₁₈₀. The PCB congener pattern was similar to the pattern in technical PCB products. The available data indicated that shredder wastes typically contain 10 times more PCB than common household wastes.

What is then the behavior PCB in municipal waste, when it is burned in a conventional waste incinerator? As mentioned earlier, PCB is non-flammable but most PCB in such waste is destroyed after a few seconds residence time at the high temperatures (>850 °C) in the oven, and very little PCB survived the combustion process and ended up in the flue gasses. In MSWIs the destruction/removal of low-level PCB in waste was 90-99 % of the content in the waste. A minor

part of the PCB in waste will end up in the bottom ash, the more the higher level in the waste. The PCB pattern of the bottom ashes corresponds to the PCB pattern of the waste showing that PCB was unchanged.

At the high temperatures present the PCB surviving the combustion process (or formed) will be vaporized, as a part of the raw flue gas. Gradually during the cooling of the flue gas PCB will condense and adsorb on boiler ash or fly ash. In the same time most of the PCB in the waste (mainly ndl-PCB) is destroyed by the combustion, new dioxin-like PCB (dl-PCB) is formed in the boiler and/or in the flue gas. Calculated as TEQs the PCB concentration in the flue gas typically increased 10 times compared with the PCB-TEQ content in the waste. The faster the raw flue gas was cooled to less than 250 °C, the less dl-PCB was formed. Among the formed dl-PCB congeners PCB126, PCB77 and PCB169 dominated. That is also the most toxic PCB congeners. The changed PCB pattern of the raw flue gas is very much different from the original PCB pattern of the burned waste.

During the following flue gas cleaning the PCB pattern changes very little, but the modern and efficient flue gas equipment, for instance "dioxin filters" with bag filters and addition of active coal is able to remove > 99 % of the dl-PCB from the flue gas. In a modern MSWI only about 1 % of the PCB in the raw flue gas is emitted to ambient air, and 99 % ends up the various ash fractions, mainly fly ashes.

This literature survey shows that globally there are many different technologies and operation conditions applied for waste incineration and that have improved by time. Furthermore, the methods of PCB determination and calculation in waste differ in the published studies making comparisons difficult and uncertain.

The conclusion is that in order to reduce the emission of PCB from MSWIs as much as possible, the burned waste should contain as little PCB as possible. Addition of shredder waste will most likely increase the PCB concentration of the waste and increase the PCB concentration in the raw flue gas and bottom ash 2-5-fold. Most PCB in the waste will be destroyed, if the combustion process is as optimal as possible regards high temperature, long residence time, and appropriate oxygen pressure. A regular and constant operation of the incineration plant is important, because start-up and close-down of operations diminish the destruction of PCB and increases new-formation and emission of PCB (and dioxin) from MSWIs considerably caused by memory effects.

A rapid and efficient cooling of the raw gas to less than 250 °C reduces the new formation of dl-PCB, and a dioxin filter is able to catch most of the PCB-containing particles/fly ash, which means that the emission of PCB to the environment will be minimal, if the collected ash fractions also are handled with care.

If the MSWI operates optimal and steady-state regards the combustion and the flue gas cleaning is completely efficient, it will – with the present knowledge - not be problematic at a MSWI to incinerate waste containing up to 10 mg PCB/kg. This concentration level is also used as an accept limit value at German MSWIs. It is also evaluated that co-incineration of 10 % shredder waste in a modern MSWI will not change the air emissions significantly but the ash fractions will be more contaminated with PCB and eventually change properties relevant for the deposition. Studies of incineration in MSWIs of waste with higher PCB concentrations are lacking.

It has not been possible in this study to make a complete assessment of, which literature data can directly be associated with the conditions at the Danish MSWIs, and therefore it was impossible to make a detailed comparison and evaluation. Initiation of such a study should be considered.

1. Baggrund for projektet

I dette afsnit gengives delvist den af Miljøstyrelsen opstillede kravspecifikation og baggrundstekst for litteraturstudiet:

”Hvilken viden findes der om hvordan PCB fordeler sig/nedbrydes efter indfyring af ikke farligt PCB-holdigt affald i et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg med minimums røggastemperatur på 850°C, med særlig fokus på om PCB tilbageholdes i delelementer af røggasrensningen”.

Miljøstyrelsen tillader, at forbrændingseget ikke-farligt PCB-holdigt affald (PCB-indhold < 50 ppm) forbrændes på konventionelle forbrændingsanlæg, hvor der er en dokumenteret røggastemperatur på min 850°C. Der er på nuværende tidspunkt ikke miljømæssige begrundelser for at bruge en anden grænseværdi end farlighedskriteriet for PCB (PCB-indhold < 50 ppm) ved godkendelse og kontrol med tilførslen af affald.

Efter 1996 har alle affaldsforbrændingsanlæg påbegyndt installering af dioxinfiltere, og de sidste var klar ved udgangen af 2005.

Dioxiner og PCB har beslægtet kemisk struktur, og der kan derfor være en vis sandsynlighed for at det resterende ikke-destrueret PCB tilbageholdes i dioxinfilteret.

Det materiale, der opsamles i dioxinfilteret, kan efterfølgende bortskaffes til forbrænding på anlæg ved 1100°C eller deponeres som farligt affald.

Der er derfor høj sandsynlighed for, at PCB indholdet delvis bliver destrueret i ovnrummet, og at resten tilbageholdes i dioxinfilteret.

Det er sandsynligt at denne problemstilling er belyst internationalt, på et tilstrækkeligt videnskabeligt funderet grundlag. Med henblik på at kvalificere ovenstående antagelser og at styrke vidensgrundlaget for fremtidig håndtering af forbrændingseget affald med et PCB < 50 ppm igangsættes derfor et internationalt litteraturstudie. Bl.a. skal følgende spørgsmål besvares:

- Hvordan opfører PCB sig under forbrænding i et konventionelt forbrændingsanlæg?
- Hvilke nedbrydningsstoffer kan opstå?
- Hvor vil ikke- nedbrudt PCB afledes fra affaldsforbrændingsanlæg (slagge, røggasser, spildevand øvrige røggasrensningsprodukter)?
- Optages PCB tilstrækkeligt i dioxinfilteret og i givet fald hvilke koncentrationer kan findes i dioxinfilteret?

2. Indledning om PCB og affaldsforbrænding

2.1 Hvad er PCB?

PCB er akronymet for polychlorerede biphenyler, der er en familie af 209 forskellige isomere eller homologe chlorbiphenyler eller chlorerede biphenyler, der kaldes PCB congenere.

Forskellige tekniske blandinger af snesevis af disse congenere er tidligere blevet markedsført under forskellige handelsnavne som Aroclor (USA/England), Clophen (Tyskland) og Kanechlor (Japan) efterfulgt af en talkode til at indikere chlor-indholdet. PCB-handelsprodukterne var meget stabile, ikke-brændbare og elektrisk isolerende olier. På grund af disse nyttige egenskaber blev PCB brugt i forskelligt elektrisk udstyr og apparater, i hydraulikvæsker og i byggematerialer mv. Den samlede verdensproduktion af PCB har været på mere end 1 million tons (Brevik et al. 2007). Det samlede forbrug af PCB i Danmark i perioden 1950-1983 er blevet skønnet til at andrage 1100-2000 tons (Hansen & Grove 1983; Maag & Lassen 2000).

Efterhånden viste det sig, at PCB var svært nedbrydeligt (persistent) i miljøet og hobede sig op i naturen med de højeste koncentrationer i organismer øverst i fødekæderne (Søren Jensen 1972). Da man samtidigt opdagede, at PCB udsættelse også kunne resultere i kroniske effekter, inklusive kræft, reproduktions- og hormonforstyrrelser i dyr og mennesker, startede nationale og internationale aktiviteter for at begrænse anvendelsen af PCB. I Danmark blev åbne anvendelser forbudt i 1976 og lukkede anvendelser i 1986 og 1998 på baggrund af bekendtgørelser fra Miljøministeriet og bagved liggende EU-Direktiver.¹

Senere kom der en global regulering af PCB med vedtagelsen af Stockholmkonventionen om persistente organiske forureninger (POPs) i 2001, som trådte i kraft i 2004. Her blev PCB optaget i Annex A vedrørende elimination af produktion og anvendelser.² EU-landene har ratificeret konventionen, som er implementeret i landene ved den såkaldte POP-Forordning fra 2004.³ Det følger af forordningen, at affald, der indeholder 50 mg PCB/kg (ppm), eller derover skal destrueres på et forbrændingsanlæg, der har tilladelse afbrænding af farligt affald, der indeholder PCB. 50 ppm PCB svarer til grænseværdien for, hvornår PCB-holdigt affald skal klassificeres som farligt affald. I den opdaterede Baselvejledning om håndtering af affald der indeholder POP-stoffer angives, at temperaturen skal være > 1.000 oC i 2 sek., hvis chlor indholdet er > 1%. For visse affaldsfraktioners vedkommende er der mulighed for, at affald, som indeholder 50 ppm PCB eller derover, kan deponeres i dyb sikker undergrund. Affald, der indeholder mindre end 50 ppm PCB kan bortskaffes på anden vis end ved destruktion, i overensstemmelse med relevant lovgivning. Desuden blev der fastsat en grænseværdi for polychlorerede dibenzo-*p*-dioxiner og -dibenzofuraner

¹ Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 18 af 15. januar 1976 om begrænsninger i indførsel og anvendelse af PCB og PCT. Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 572 af 26. november 1976 om ændring af og om ikrafttræden af bekendtgørelse om begrænsninger i indførsel og anvendelse af PCB og PCT.

Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 718 af 9. oktober 1986 om begrænsninger i anvendelsen af PCB og PCT.

Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 925 af 13. december 1998 om PCB, PCT og erstatningsstoffer herfor.

Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 764 af 27. august 2001 om ændring af bekendtgørelse om PCB, PCT og erstatningsstoffer herfor.

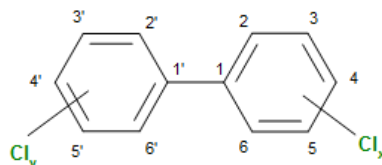
² www.pops.int

³ Europa Parlamentets og Rådets Forordning (EF) Nr. 850/2004 af 29. april 2004 med senere ændringer om persistente organiske miljøgifte og om ændring af direktiv 79/117/EØF:

(PCDD + PCDF) i affald. Hvis koncentrationen er 15 µg (PCDD + PCDF)/kg affald eller derover, er der tale om farligt affald

2.2 PCBs struktur og navngivning

Strukturen af PCB består af to sammenknyttede benzenringe (biphenyl), hvor et eller flere af de 10 hydrogenatomer i ringene er substueret med chlor. I Figur 2.1 er den generelle strukturformel for PCB afbildet:

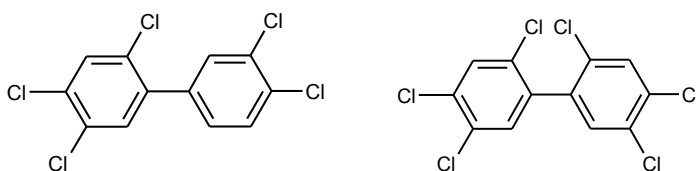


Figur 2.1: Generel struktur af PCB

De seks carbon-atomer i hver benzenring er nummereret med 1 til 6 i den ene ring og med 1' til 6' i den anden ring. Cl_x og Cl_y står hver for et antal chlor-atomer fra 0 til 5, som kan substitueres i hver ring. PCB med chlor i en af ringpositionerne 2,2',6 eller 6' kaldes *ortho*-substitueret PCB (*o*-PCB), PCB med chlor i 3,3',5 eller 5' kaldes *meta*-substitueret PCB (*m*-PCB), og PCB med chlor i 4 og 4' position er *para*-substitueret PCB (*p*-PCB).

Alle 209 PCB congenere har et specifikt og systematisk nummer startende med PCB₁ for 2-chlorbiphenyl (*o*-chlorbiphenyl) og sluttende med PCB₂₀₉ for decachlorbiphenyl.

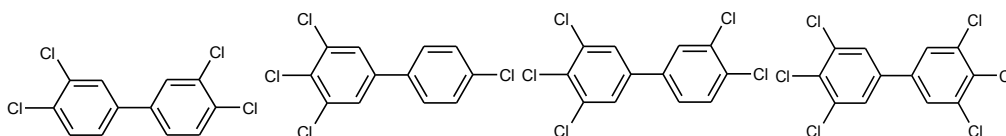
Nummersystemet blev foreslået af den tyske kemiker Karlheinz Ballschmiter og senere overtaget af den internationale kemiorganisation IUPAC og kaldes nu IUPAC numre (Mills *et al.* 2007). Disse numre er nemmere at huske end de lange systematiske navne, fx PCB₁₁₈ (eller PCB-118) i stedet for 2,3',4,4',5- pentachlorbiphenyl og PCB₁₅₃ i stedet for 2,2',4,4',5,5'-hexachlorbiphenyl. Disse to congeners strukturformler er vist i Figur 2.2:



Figur 2.2: Strukturformler for PCB₁₁₈ and PCB₁₅₃

Selvom de forskellige PCB congenere er beslægtede, så har de forskellige fysiske, kemiske og sundhedsmæssige egenskaber, som afhænger af antallet chloratomer og disses placering på biphenyl molekylets to benzenringe.

De PCB-congenere, som har chlosubstitution i begge *para*-positioner samt ikke har chlor i de fire *ortho*-positioner kaldes for non-*ortho*-PCB eller co-planare PCB, fordi de to benzenringe er flade og i samme plan. Derved får molekylerne den samme flade struktur som polychlorerede dibenzo-p-dioxiner (PCDD) og polychlorerede dibenzofuraner (PCDF), og de kan have samme skadelige effekter. Sådanne PCB, der er non-*ortho*-substitueret, kaldes derfor for dioxinlignende PCB (dl-PCB). Strukturformler for 4 af de mest toksiske dl-PCB er vist i Figur 2.3:



Figur 2.3: Strukturformler for PCB₇₇, PCB₈₁, PCB₁₂₆ og PCB₁₆₉.

Mono-*ortho*-substituerede PCB har også dioxin-lignende toksicitet men meget svagere. Det er følgende congenere: PCB105, PCB114, PCB118, PCB123, PCB156, PCB157, PCB167, and PCB189.

De forskellige PCDD og PCDF congenere har ligeledes forskellig toksicitet. Mest toksisk er 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-*p*-dioxin (TCDD), og toksiciteten af dl-PCB'er udtrykkes i toksicitets ækvivalens faktorer (TEF) relativt til TCDD, men TEF for dl-PCB'er er meget lavere end for TCDD.

Nogle af de forskellige TEF systemer for PCB, der har udviklet sig gennem årene, er vist i Tabel 2.1 sammen med TCDD. I starten inkluderede man to di-*ortho*-chlor-substituerede congenere.

Tabel 2.1: Toksicitets ækvivalens faktorer (TEF) for PCB

Congener	TEF _{Safe} 1990 (Safe 1990)	TEF _{WHO} 1993 (Ahlborg <i>et al.</i> 1994)	TEF _{WHO} 1998 (van den Berg <i>et al.</i> 1998)	TEF _{WHO} 2005 (van den Berg <i>et al.</i> 2006)
2,3,7,8-TCDD	1	1	1	1
non-ortho substituerede PCB				
PCB 77	0,01	0,0005	0,0001	0,0001
PCB 81			0,0001	0,0003
PCB 126	0,1	0,1	0,1	0,1
PCB 169	0,05	0,01	0,01	0,03
mono-ortho substituerede PCB				
PCB 105	0,001	0,0001	0,0001	0,00003
PCB 114	0,001	0,0005	0,0005	0,00003
PCB 118	0,001	0,0001	0,0001	0,00003
PCB 123	0,001	0,0001	0,0001	0,00003
PCB 156	0,001	0,0005	0,0005	0,00003
PCB 157	0,001	0,0005	0,0005	0,00003
PCB 167	0,001	0,00001	0,00001	0,00003
PCB 189	0,001	0,0001	0,0001	0,00003
Di-ortho substituerede PCB				
PCB170	0,00002	0,0001	-	-
PCB180	0,00002	0,00001	-	-

De øvrige PCB congenere er ikke-dioxinlignende (ndl-PCB). Disse forekommer som oftest i højere koncentrationer end dl-PCB, men er mindre giftige og virker samtidigt ved andre toksikologiske mekanismer.

Med de moderne kemiske metoder kan man bestemme snesevis af PCB congenere i diverse prøver, men ofte måles rutinemæssigt kun 6 af de udbredt forekommende ndl-PCB congenere, som kaldes DIN congenere, da de tidligt indgik i tyske standarder. Det er PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153 og PCB180 (PCB₆).⁴ Derudover måles dl-PCB118 ofte i Danmark, så det bliver til PCB₇. For

⁴ Målinger af emissioner til luften. RefLab Metodeblade nr. MEL-11. bestemmelse af koncentrationen af Polychlorerede Bifenyl (PCB) i strømmende gas, 2003.

at komme frem til total-PCB multipliceres normalt med en faktor 5, som erfaringsmæssigt giver et resultat, der svarer til, at alle congenere var kvantificeret (total-PCB).

I Miljøstyrelsens Luftvejledning fra 1990 blev der i Danmark introduceret en emissionsgrænseværdi for PCB på $0,0001 \text{ mg/Nm}^3 = 100 \text{ ng/Nm}^3$. Denne grænseværdi er videreført i den nugældende luftvejledning. $5 \times \text{PCB}_7$ benyttes normalt som kvantificering af total-PCB i forbindelse med måling af luftemissioner og luftkoncentrationer (Schleicher & Jensen 2006; Schleicher 2013).

2.3 Forbrændingsanlæg og EU-lovgivning

Forbrændingsanlæg til husholdnings- og lignende affald opererer, som tidligere nævnt, ved meget høje temperaturer og rigeligt af oxygen, som sikrer en effektiv forbrænding af affaldets indhold af organisk stof og omdanner dermed affaldet til varmeenergi, samtidig med at rumfanget af det oprindelige affald reduceres med 80-90 %. Forbrændingen producerer bundaske (slagge), ristegennemfald og røggas, som indeholder luftarter og fine partikler (kedel- og flyveaske).

Emissioner fra affaldsforbrændingsanlæg er reguleret af Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 1451 af 20. december 2012 om anlæg, der forbrænder affald. Den udspringer bl.a. af og gennemfører dele af Europa-Parlamentets og Rådets direktiv 2010/75/EU af 24. november 2010 om industrielle emissioner (integreret forebyggelse og bekæmpelse af forurening).⁵

I bekendtgørelsen er det bl.a. fastsat, at røggassen, som udvikles ved forbrænding eller medforbrænding, i alle anlæg skal varmes op til 850°C i mindst 2 sekunder i efterforbrændingskammeret for at sikre, at affaldets indhold af specielt PCDD og PCDF nedbrydes fuldstændigt. Samtidig skal anlæggene sikre fuld udbrænding af affaldet, hvilket skal dokumenteres ved at slaggen højst må indeholde 3 % TOC. Der er i bekendtgørelsen bl.a. fastsat en grænseværdi for emission af dioxiner og furaner (PCDD/F) til udeluften fra affaldsforbrændingsanlæg. Grænseværdien er udtrykt i toksicitetsækvivalenter (TEQ)⁶ som $0,1 \text{ ng I-TEQ}_{\text{PCDD/F}}/\text{Nm}^3$ (tør røggas, O_2 -indhold 11 %), og den skal beregnes som en middelværdi i en prøvetagningsperiode på mindst seks timer og højst otte timer. Ifølge luftvejledningen skal der foretages to parallelmålinger. Der er desuden fastsat en grænseværdi for udledning af dioxiner og furaner i spildevand fra røggasrensning på $0,3 \text{ ng TEQ}_{\text{PCDD/F}}/\text{L}$.

I EU generelt og i Danmark er dioxinlignende PCB ikke omfattet af disse grænseværdier. I Tyskland derimod medregnes ΣTEQ for de 12 dl-PCB'er: PCB 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 og 189 (jvf. Tabel 2.1).⁷

Ifølge bekendtgørelse om anlæg der forbrænder affald, skal der ved forbrænding af farligt affald med mere end 1 % halogenerede organiske stoffer, udtrykt som chlor, skal temperaturen nå op på mindst 1100°C i mindst 2 sekunder. I den godkendelse, som den kompetente myndighed giver et forbrændingsanlæg, der anvender farligt affald, skal desuden oplyses det største indhold af forurenende stoffer, inklusive PCB.

2.4 Affaldsforbrænding i Danmark

I 2012 brændte affaldsforbrændings- og medforbrændingsanlæggene 3.063.584 tons affald svarende til 29,4 % af den samlede affaldsproduktion i Danmark (Miljøstyrelsen, 2014). Anlæggenes kapacitet varierer fra 0,5-2 tons pr. time til 63 tons pr. time.

⁵ EU-Tidende 2010, nr. L 334, side 17.

⁶ Gamle TEF værdier fra 1989, som ikke svarer til de nyeste.

⁷ http://www.gesetze-im-internet.de/bimschv_17_2013/BJNR104400013.html

Forbrændingen på konventionelle affaldsforbrændingsanlæg sker på en rist og eller tromle, hvor igennem der indblæses primær luft. Den ikke-brændbare del af affaldet, slaggen/bundasken (på engelsk: bottom ash), der svarer til 15 – 20 % af affaldets vægt, forlader risten gennem et slaggefald. En lille del falder dog gennem risten i form af ristgennemfald (på engelsk: grate siftings). Disse restproduktstrømme, som altså kan indeholde op til 3 % TOC eller have et glødetab på op til 5 %, er normalt ikke farligt affald, og de blandes ofte, hvorefter de – efter nogle måneders modning – kan nyttiggøres som en slags syntetisk grus ved bygge- og anlægsarbejder.

Den varme røggas fra forbrændingsprocessen nedkøles i en kedel. På langt de fleste anlæg er denne kedel en dampkedel, der producerer overhødet damp (på engelsk: superheated steam), som efterfølgende i en dampturbine omsættes til elektricitet. Turbinen arbejder under et modtryk, således at dampen efter turbinen fortsat er så varm, at den kan kondenseres med fjernvarme returvand. Via en fødepumpe sendes kedelvandet retur til kedlen, nærmere betegnet til kedlens ”economiser”, som forvarmer vandet, inden det fordampes. Disse anlæg er således kraft-varmeanlæg. Enkelte, fortrinsvis mindre anlæg, producerer dog udelukkende fjernvarme.

I almindelighed kan emissionsgrænseværdierne for CO og TOC samt for så vidt også for PCDD/F overholdes ved at efterleve kravene til opholdstid og temperatur i § 14. For PCDD/F er dette dog ikke nødvendigvis tilstrækkeligt, idet der kan dannes PCDD/F ved den såkaldte *de novo* syntese under den efterfølgende køling af røggassen i anlæggets kedel.

De øvrige stoffer – samt *de novo* dannede PCDD/F – må nedbringes ved røggasrensning, der kan ske i op til 5 trin (Dalager 1998; Vehlow & Dalager 2011).

Normalt udgør NO_x-reduktion (deNO_x) ved en selektiv non-katalytisk reduktionsproces (SNCR) med ammoniakvand det første trin. Mange udenlandske anlæg foretager dog NO_x-reduktionen til sidst. Det er så nødvendigt at anvende en katalysator, og processen kaldes selektiv katalytisk reduktion (SCR).

Ved den *våde proces* udskilles først støvet inklusive samtlige tungmetaller på nær Hg i en støvudskiller, typisk et elektrofilter (på engelsk: Electrostatic Precipitator, ESP). Derefter vaskes røggassen med vand i en skrubber (VS), hvorved HCl, Hg²⁺ og en del HF udskilles, og i et efterfølgende skrubbertrin med en opløsning af NaOH eller en opslæmning af pulveriseret kalksten til fjernelse af rest-HF og SO₂. Herefter følger et finrensningstrin for støv, Hg og PCDD/F, normalt under tilsætning af en aktiv kulholdig adsorbent. På enkelte anlæg sker denne finrensning ligeledes vådt i en venturiskrubber, men de fleste anvender et posefilter. Dette kræver, at røggassen genopvarmes til min. 115 °C inden posefilteret.

Spildevandet fra den våde del af røggasrensningen må neutraliseres og i øvrigt behandles. Herved fremkommer der rensat spildevand og et fast restprodukt i form af tungmetalslam + gips.

Tør og semitør rensning minder om hinanden. I begge tilfælde bringes røggassen til at reagere med hydratkalk tilsat henholdsvis på tør form eller i vandig opslæmning. Herved danner de ”sure” stoffer HCl, HF og SO₂ faste reaktionsprodukter, som efterfølgende udskilles sammen med støvet/flyveasken samt de fleste tungmetaller i et posefilter. Ved også tilsætte aktivt kul inden posefiltret, tilbageholdes PCB, PCDD/F og Hg også i posefiltret, og Hg og PCDD/F kan holdes under de krævede emissionsgrænseværdier.

En variant af den semitørre proces kan kaldes *semivåd*. Her supplerer man den semitørre rensning med en skrubber, hvori røggassen finrenses med en NaOH-opløsning. Den brugte væske fordampes derefter i anlæggets semi-tørre del. Fordelen herved er en lidt bedre støkiometri samt en lidt mindre produktion af faste restprodukter.

Disse tre sidstnævnte tørre processer producerer ikke noget spildevand. Til gengæld er mængden af faste restprodukter større end ved våd rensning. Alle restprodukterne fra røggasrensningen anses for farligt affald..

3. Kort beskrivelse af metode til litteratursøgning

Som supplement det materiale, som forfatterne i forvejen var i besiddelse af, og det materiale, som Miljøstyrelsen havde fremsendt, blev der foretaget søgninger i Google, Google Scholar og PubMed med søgeord som "PCB" kombineret med "waste, incineration, formation, destruction, emission, fly ash and MSWI".

Referencerne blev derefter fremskaffet som pdf-filer. Ved læsning af den indsamlede litteratur blev yderligere referencer fundet som krydsreferencer og pdf-filer fremskaffet.

Det viste sig at en del af de fremskaffede referencer alligevel ikke var relevante for denne rapport. De benyttede referencer vil uformelt blive afleveret på en CD i forbindelse med den endelige rapport.

4. Resume af relevant dansk og international litteratur

Siden det i slutningen af 1970'erne blev kendt, at almindelige anlæg for afbrænding af husholdningsaffald kunne danne og udsende de meget toksiske polychlorerede dioxiner og -furaner (PCDD/F) til miljøet (Olie *et al.* 1977), er der blevet foretaget utallige undersøgelser af problemet og mulighederne for at begrænse forureningen ved forbedret forbrændingsteknologi og røggasrensning. Disse fremskridt blev også nødvendige for et overholde den ny lovgivning (se Afsnit 2.2).

PCB og affaldsforbrænding er først og fremmest blevet undersøgt i forbindelse med destruktion af PCB-oiler og andet affald med mere end 50 ppm PCB i specielle kemiske forbrændingsanlæg, der opererede ved en højere temperatur og med mest effektiv røggasrensning. PCB findes imidlertid i alt affald og er ligesom mange andre aromatiske chlorforbindelser potentielle forstadier (precursors) for dannelsen af PCDD/F.

PCB bliver i Tyskland kvantificeret som fem gange summen af PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153 og PCB180, mens PCB118 ofte medtages i Danmark.

I Japan har man iværksat initiativer vedrørende bortskaffelse af lav-kontamineret PCB affald med PCB indhold på flere dusin (24, 48, 72?) mg/kg (Kimura 2007). Siden 2006 er sådant affald blevet afbrændt på eksisterende industrielle forbrændingsanlæg. Det blev herved bekræftet, at dioxin og PCB emissioner herfra var meget lavere, end lovgivningen krævede, så man vurderede i den undersøgelse, at affaldet var blevet nedbrudt sikkert og uden fare for omgivelserne.

Selvom de fleste undersøgelser handler om dioxiner, så er der undersøgelser, som tyder på, at disse undersøgelser alligevel i nogle tilfælde kan være relevante for vurdering af PCB's skæbne (dannelse, destruktion og emission) i affaldsforbrændingsanlæg. Rensningsteknologien er udviklet især for at fjerne og nedbringe emissionen af dioxiner og kviksølv, men teknologien er som det allerede er nævnt også effektiv for PCB.

4.1 PCB i affald

Som nævnt i 2.1 følger det af POP-forordningen, at affald, der indeholder 50 ppm PCB eller derover, kan bortskaffes til destruktion i forbrændingsanlæg, der har tilladelse til afbrænding af farligt affald, der indeholder PCB. Affald med et PCB-indhold på < 50 mg PCB/kg (ppm), klassificeres som ikke-farligt affald, og kan efter POP-forordningens bestemmelser bortskaffes på anden måde end ved destruktion. For tiden forbrændes dette affald i konventionelle affaldsforbrændingsanlæg (MWSI), hvor røggastemperaturen har været oppe på 850 °C i min 2 sek.

I "COMMISSION REGULATION (EU) No 1342/2014 of 17 December 2014" er 50 mg PCB/kg grænsen nu formelt associeret med en bestemt analyse- og beregningsmetode fra taget fra CEN standarder EN 12766-1 and EN 12766-2. Heri skal de 6 DIN congenere - altså uden PCB118 - summeres og ganges med 5. Metode A er beregnet på olier. Det er en GC-ECD metode med to forskellige GC-kolonner og "electron capture detector". Metode B, der er beregnet på forekomst af

mindre PCB koncentrationer, som fx i fast affald, er en GC-MSD metode med en enkelt GC-kolonne og en "mass selective detector". Den sidste er en mere moderne, specifik og følsom metode.

I følge bekendtgørelse om affald, nr. 1491 af 11. december 2013 skal affaldsproducerende virksomheder altid skal udsortere farligt affald, PCB-holdigt affald og termoruder fra bygge- og anlægsaffald. Det følger også af bekendtgørelsen, at farligt affald ikke må fortyndes eller blandes med andet farligt affald eller blandes med ikke farligt affald.

Med henblik på at sikre identifikation af PCB-holdige materialer i bygninger og anlæg, og efterfølgende sikre udsortering og korrekt behandling af PCB-holdigt affald, skal bygninger og anlæg, jf. affaldsbekendtgørelsen, inden nedrivning eller renovering, screenes for, om de kan indeholde PCB. Hvis der er risiko for dette, skal der gennemføres en kortlægning af PCB i bygningen eller anlægget. Oplysninger om bl.a. forekomsten og typen af PCB-holdigt affald samt den forventede håndtering af affaldet skal anmeldes til kommunen.

I følge bekendtgørelse nr. 1296, af 12. december 2011, om markedsføring af elektrisk og elektronisk udstyr samt håndtering af affald af elektrisk og elektronisk udstyr, skal kondensatorer, der indeholder PCB udtages ved selektiv behandling af affald. Miljøstyrelsen har udgivet en vejledning om håndtering af PCB-holdige kondensatorer i lysarmaturer (Vejledning nr. 10, 2015)⁸.

Affaldsfraktioner bliver ikke analyseret for PCB forud for forbrænding i konventionelle anlæg, hvis der ikke er konkret mistanke til, at affaldet er belastet med PCB, så det kan ikke udelukkes, at der kan blive afbrændt mindre affaldsfraktioner med et højere PCB-indhold end 50 ppm, hvilket ikke er tilladt efter POP-forordningen.. Spørgsmålet om affald med <50 ppm PCB, fx shredderaffald, sikkert kan afbrændes på konventionelle forbrændingsanlæg uden at give anledning til øgede luftemissioner af PCB og uden påvirkning af slaggens indhold af PCB er baggrunden for denne rapport.

I Düsseldorf og andre steder i Tyskland er der fastsat en acceptværdi på 10 mg/kg (ppm) for total-PCB (5xPCB₆) i affald til almindelige affaldsforbrændingsanlæg.⁹

Da PCB's congener mønstret i de forskellige brændbare affaldstyper svarer ret godt til mønstret i PCB handelsprodukter (olier), anses rester af disse handelsprodukter for at være hovedkilden til PCB kontaminering af affald (Van Caneghem *et al.* 2014).

4.1.1 PCB i husholdningsaffald og husholdningslignende affald (MSW-affald)

En BIPRO rapport (BIPRO 2005) vurderede, at MSW-affald i EU indeholdt 87 tons PCB/år. Heraf blev omkring 5 tons PCB forbrændt årligt som kontaminant i MSW-affald i Europa. De angiver, at MSW-affald typisk indeholder <0,4 mg PCB/kg (ppm) vådvægt beregnet som summen af de 6 DIN congenere multipliceret med en faktor 5. Det oplyses i rapporten at man i Tyskland i affaldstræ har fundet op til 5 ppm PCB.

En undersøgelse i 3 tyske MSW angav en PCB-koncentration i det tilførte affald på 0,2 ppm tørvægt (Johnke & Stelzner 1992).

I en japansk undersøgelse (Sakai *et al.* 1999a) blev PCB målt i MSW-affald) med nogle års mellemrum. Denne undersøgelse blev fulgt op af en senere undersøgelse med anvendelse af WHO₁₉₉₈-TEF værdier, der gav lavere resultater (Sakai *et al.* 2001). Gennemsnitsværdier er vist i Tabel 4.1:

⁸ <http://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/2015/01/978-87-93283-47-3.pdf>

⁹ http://www.swd-ag.de/medien/dokumente/ueber-uns/mva/mva_richt_grenzwerte.pdf

Tabel 4.1: Gennemsnit af PCB i MSW-affald (vådvægt) i Kyoto, Japan (Sakai *et al.* 1999ab; 2001).

PCB	1996	1997	Marts 1999	August 1999	Januar 2000
Total PCB ng/g*	13	33	12	14	8,2
dl--PCB ng/g#	0,45	0,55	0,66	0,90	0,60
dl-PCB ng TEQ/g*	0,00029	0,00013	0,00057	0,00053	0,00034

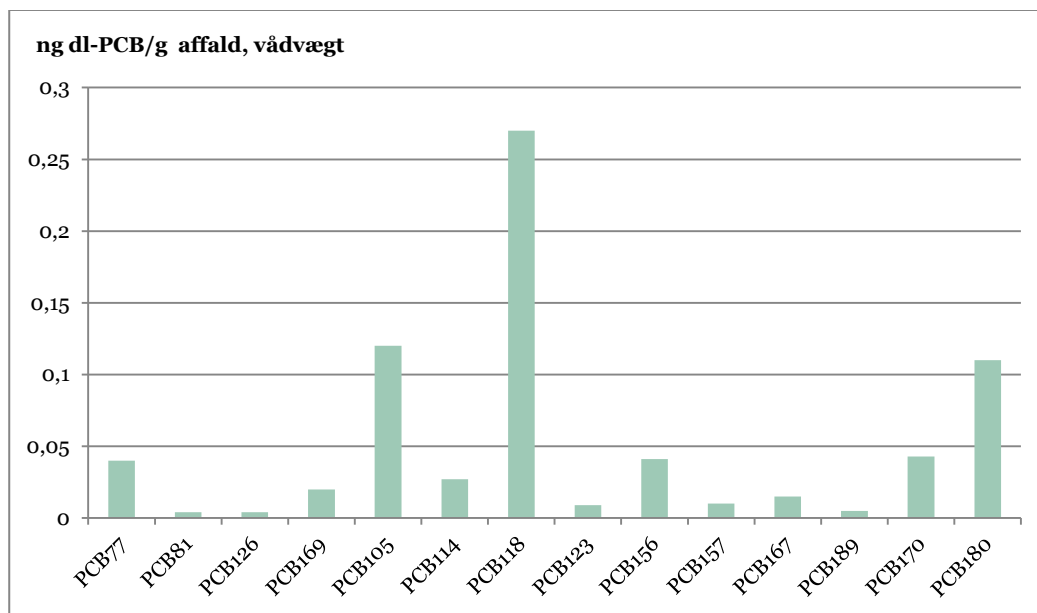
*Kvantificering af ndl-PCB skete ikke congener-specifikt men som grupper baseret på antal chlor.

#Kvantificering af 12 dl-PCB + PCB170 + PCB180.

*WHO-TEF 1997.

Det fremgår af tabellens data, at affaldets PCB gennemsnitskoncentrationer var meget lave og varierede mellem 0,008 og 0,033 ppm og toppede i 1997. Affaldets indhold af "dioxin" (PCDD/F-TEQ) var omkring tre gange højere end dl-PCB som TEQ. I Sakai *et al.* (1999b) blev de forskellige affaldsfraktioner analyseret for PCB og produkter af gummi og læder ($\leq 0,29$ ppm) samt papir ($\leq 0,099$ ppm) indeholdt mest PCB. I affaldsprøver analyseret i 1996/97 var koncentrationen af dl-PCB særlig høj for PCB118, PCB105 og PCB77. Dette mønster svarede til mønstret i PCB handelsprodukter og i udeluften i Kyoto, men var helt forskelligt fra PCB mønstret i flyveaske og i skorstensemissioner, som havde næsten samme congener mønster.

I MSW-affald var congener-mønstret for dl-PCB med PCB118 som den dominerende congener mængdemæssigt. Dette er vist i Figur 4.1:



Figur 4.1: dl-PCB + PCB170 + PCB180 congener mønster i japansk MSW-affald (data fra Sakai *et al.* 2001).

Ishikawa *et al.* (2007) udviklede en ny metode til at kvantificere PCB på basis af 15 udvalgte PCB congenere (PCB3, PCB8, PCB28, PCB52, **PCB77**, PCB101, **PCB105**, **PCB118**, **PCB126**, PCB138, PCB153, PCB180, PCB194, PCB206 og PCB209). Heraf er dl-PCB congenere angivet med fed font. De benyttede bl.a. metoden til at bestemme PCB koncentrationen i MSW-affald. Total-PCB var i gennemsnit 11,5 ng/g affald (w. w.). Heraf var 0,57 ng/g dl-PCB dvs. 5 % af total-PCB. Som TEQ var dl-PCB 0,00048 ng TEQ/g. De fandt desuden, at PCB-mønstret i affaldet og i PCB handelsprodukter var sammenlignelige. Resultaterne var også meget sammenlignelige med ovennævnte undersøgelse af Sakai *et al.* (2001). Sakai var også medforfatter.

4.1.2 PCB i Refuse-Derived-Fuel (RDF)

Sakai *et al.* (1999b) bestemte mellem 0,040-0,059 mg PCB/kg tørvægt (40-59 ng/g) i "Refuse Derived Fuel" (RDF). Heraf var koncentrationer af dl-PCB henholdsvis 0,0009-0,002 mg/kg og 0,17-0,29 ng PCB-WHO-TEQ-1997/kg. RDF er et brændsel som produceres ud fra den brændbare fraktion af MSW-affald, som knuses og tørres. For analysemetode se Tabel 4.1 ovf.

I en anden undersøgelse fra Japan var koncentrationen af PCB i "Refuse Derived Fuel" (RDF) omkring 0,054 mg/kg tørvægt (Ishikawa *et al.* 2007). PCB blev bestemt på basis af 15 udvalgte PCB congenere.

I en undersøgelse fra Belgien var indholdet i RDF affald 0,17-0,62 mg PCB₇/kg tørvægt og 1,57-6,11 ng PCB-TEQ/kg tørvægt (Van Caneghem *et al.* 2010b)

4.1.3 PCB i shredder affald

Der vil være stor forskel på shredder affalds indhold af PCB afhængigt af dets oprindelse og sorteringsmetoden. Desuden betyder valg af den kemiske analysemetode, og hvilke PCB-congenere, der udvælges til kvantificering af PCB-indholdet, meget for resultatet og besværliggør sammenligninger (Schleicher & Jensen 2006).

I en større tysk undersøgelse refereret fra Schleicher & Jensen (2006) af PCB (de 6 DIN congenere) i shredderaffald var mediankoncentrationen 5 mg PCB/kg tørvægt. Der er formentligt multipliceret med faktoren 5 for at beregne total-PCB, da de 6 congenere målt kun udgør ca. 20 % af total PCB.

Hjelmar *et al.* (2009) refererer danske og norske målinger af shredderaffald, hvor PCB-indholdet var henholdsvis 5,6 og 3,6 mg/kg. PCB blev beregnet som summen af PCB₂₈, PCB₅₂, PCB₁₀₁, PCB₁₁₈, PCB₁₅₃ og PCB₁₈₀ (PCB₇). Det er uklart om der blev multipliceret med faktoren 5 for at få total-PCB.

Poulsen *et al.* (2011) analyserede 3 prøver af shredderaffald, som blev udtaget fra et affaldsdepot hos RenoDjurs i maj 2009, for bl.a. PCB. Koncentrationerne som 5xPCB₇ var henholdsvis < 0,9, 2,5 og 3,1 mg PCB/kg tørvægt.

Forskellige fraktioner af opgravet shredderaffald fra depoter ved Odense Nord Miljøcenter og AV Miljø er bl.a. blevet analyseret for PCB₇. De fleste resultater lå mellem 20 og 40 ppm, men en enkelt var på 65 ppm, dvs. over grænseværdien (Hansen *et al.* 2014).

En undersøgelse af shredderaffald fra AV Miljø og RenoDjurs rapporterer et PCB₆ indhold på 7,1-8,95 mg/kg (citeret fra Hansen *et al.* 2015). Det svarer efter multiplikation med 5 til 35-45 ppm, dvs. lige under grænseværdien for farligt affald.

Analysen af shredderaffald fra Amagerforbrændingen viste PCB koncentrationer på 22-44 mg 5xPCB₇/kg (Nordenskov, 2013).

Hyks *et al.* (2014) refererer bl.a. PCB-analysen af en række fraktioner af shredderaffald fra STENA's sønderdelingsanlæg i Grenå. I de lette fraktioner var 5xPCB₇ mellem 2,8 og 10,5 mg PCB/kg tørvægt med et gennemsnit på 5,2 mg PCB/kg. I de tunge fraktioner var PCB indholdet meget højere og fra 18-40 mg PCB/kg. I de lette fraktioner dominerede PCB₂₈ og PCB₅₂, mens PCB₁₀₁, PCB₁₁₈ og PCB₁₃₈ dominerede i den tunge fraktion.

Nye undersøgelser af PCB i dansk shredderaffald afslørede meget lave koncentrationer i to prøver på 0,2 -1,30 mg 5xPCB₇/kg. I den ene analyse var kun PCB₂₈ over detektionsgrænsen på 0,01 mg/kg, men i den anden var PCB₂₈, PCB₅₂, PCB₁₃₈, og PCB₁₅₃ over detektionsgrænsen, som er ret høj. Der blev ikke foretaget dobbeltbestemmelser (Reno-Nord målerapporter, januar 2015).

En finsk rapport (Zevenhoven & Saeed 2003) refererer fra diverse udenlandske rapporter PCB-indhold i shredderaffald, bl.a. 1,7-320 mg PCB/kg i en rapport fra USA og til 5-14 mg/kg i andre rapporter. Den finske rapport angiver desuden, at PCB indholdet i europæisk shredder affald typisk er under 10 mg/kg.

Redin *et al.* (2001) angiver i en svensk undersøgelse koncentrationer i shredder affald på 12 mg PCB/kg og lavere 1,1-6,7 mg PCB/kg specifikt for bilshredder affald.

I en anden undersøgelse fra Sverige var PCB indholdet i den brændbare del af shredder affald mellem 0,5 og 102 mg/kg med et gennemsnit på 20 mg/kg. De højeste koncentrationer var i affald fra hårde hvidevarer og de mindste i affald fra biler (Börjeson *et al.* 2000). Det ikke brændbare affald havde meget højere PCB indhold. Kvantificeringsmetoden for PCB blev ikke beskrevet.

I en anden tysk undersøgelse (Lehnik-Habrink *et al.* 2005) bestemte 2-5 mg PCB₆/kg let shredderaffald (uden metaller) og 2-65 mg PCB₆/kg i sønderdelt kabelaffald. Disse koncentrationer var før multiplikation med faktoren 5.

I en italiensk undersøgelse af bilshredder affald var PCB-indholdet i gennemsnit 5,3 mg/kg tørvægt eller i overensstemmelse med de tyske data (Morselli *et al.* 2010). Men analysemetoden var forskellig med bestemmelse af 19 PCB congenere ifølge en US EPA metode fra 2007.¹⁰

I en undersøgelse fra Belgien var indholdet i bilshredder affald relativt højt med 13-15 mg PCB₇/kg tørvægt og 0,48-0,63 ng PCB-TEQ/g tørvægt (Van Caneghem *et al.* 2010b). Her var PCB₇ heller ikke multipliceret med faktor 5.

4.2 Affaldsforbrændingsprocessen

Hvis der er PCB eller andre ikke-brændbare persistente stoffer i affaldet (fx dioxin) vil disse stoffer, mere eller mindre afhængigt af forbrændingsprocessens effektivitet (temperatur, oxygen, opholdstid), kunne nedbrydes termisk ved de høje temperaturer i ovnen. Når temperaturen derefter falder, kan der i stedet for nedbrydning ske en nydannelse af aromatiske chlorforbindelser. Denne nydannelse er ikke alene kontrolleret af forbrændingsbetingelser i ovnen og sammensætningen af det affald, der forbrændes, men dannelsen kan også ske i kedlen eller renseanlæg under afkølingen af røggassen (Öberg *et al.* 1989).

En jævn og konstant drift formindsker emissionen af dioxin og PCB fra affaldsforbrændingsanlæg betydeligt, idet emissionerne typisk pga. af "memory" effekt øges 2-10 gange ved start-up og nedlukning af anlægget indtil "steady state" igen opnås (Kawakami *et al.* 1993; Esaki *et al.* 1997; Syc *et al.* 2015). Her savnes dog oplysninger om hvorvidt opstart og nedlukning af ovnene er foretaget mens der er affald under forbrænding eller temperaturen i efterforbrændingskammeret er opretholdt indtil alt affald var udbændt.

De fleste publicerede data, vedrørende forekomsten af bl.a. PCB i røggassen, er fra prøvetagning efter røgassen er rensat af filtre mv., og når den som rengas udledes gennem skorstenen.

4.3 Destruktion og dannelse af PCB i forbrændingsanlæg

Undersøgelser i et forbrændingsanlæg for farligt affald (Temperaturen i efterforbrændingskammeret er ikke angivet, men formentlig >1000 °C) blev 99,999994 % af PCB indholdet i affaldet destrueret (Fleck 1994).

¹⁰ <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8082a.pdf>

Undersøgelser af forbrænding af autoshredderaffald (ASR) og "Refuse-Derived Fuel" (RDF) i et eksperimentelt forbrændingsanlæg ved en temperatur på 850 °C i roterovnen og 900 °C i efterforbrændingskammeret viste, at det meste PCB i det indfyrede affald – henholdsvis 99,1 % for RFD og 99,9 % for ASR - blev destrueret PCB i det primære- og sekundære forbrændingskammer (Ischikawa *et al.* 2007).

Det PCB, som overlever forbrændingsprocessen, vil ved de høje temperaturer være luftformigt som en del af røggassen, men efterhånden, som røggassen afkøles, vil PCB kondenseres på flyveaskepartiklerne. Ligesom for dioxin kan der desuden være mulighed for yderligere dannelse af PCB i røggassen eller omdannelse af PCB til dioxiner og furaner (Young & Voorhees 1991; Blumenstock *et al.* 1998).

Japanske undersøgelser (Sakai *et al.* 1999a) konkluderede, at over 90 % af PCB-indholdet i det behandlede MSW-affald blev nedbrudt under forbrændingsprocessen, men samtidigt skete der en nydannelse af dioxinlignende PCB. Dvs. samtidigt med, at det meste ikke-dioxinlignende PCB blev destrueret, så blev koncentrationen af dioxinlignende PCB (angivet som TEQ) øget 10 gange. Dannelsen af PCDD/F var endnu større, og andelen af TEQ fra PCB i forhold til dioxin faldt fra 19 % i affaldet til < 3,5 % i røggassen.

Undersøgelse af rågas opsamlet ved udgangen af efterbrænderen på en tysk MSWI tydede på, at dannelsen af PCB havde en anden mekanisme end dannelsen af PCDD/F, og at sammenhængen mellem PCB og PCDD/F skyldtes, at PCB var precursor til PCDF (Blumenstock *et al.* 1998; Tuppurainen *et al.* 1998).

Hirota *et al.* (2003) viste ved teoretiske beregninger, at alle dl-PCB kan dannes ved en fri-radikal mekanisme ud fra chlorbenzener. Således kan 3,3',4,4',5,5'-hexachlorbiphenyl (PCB169) dannes ud fra 1,2,3,5-tetrachlorbenzen med kobber som katalysator.

Dannelsen af PCB ved forbrændingsprocesser er ikke så velstuderet og kendt som for dioxiner (PCDD/F), men mekanismen for dannelsen af dioxinlignende PCB formodes at være meget analog til dannelsen af dioxin i røggassen ved heterogene kemiske reaktioner i flere trin på flyveasken, hvor der enten indgår "precursor" kemikalier (fx chlorbenzener eller chlorphenoler), eller sker en "de novo" syntese ud fra carbonholdige partikler og hydrogenchlorid med katalysatorer (fx kobberchlorid). Undersøgelser med laboratoriereaktorforsøgsopstillinger og i pilot-forbrændingsanlæg har dokumenteret, at denne "de novo" syntesen kan finde sted.

4.3.1 Laboratorieundersøgelser

Allerede Ballschmiter *et al.* (1987) viste at PCB's congener-mønster i flyveaske var forskellig fra mønstret i tekniske PCB handelsprodukter, og de mente at dette skyldtes en dannelse af PCB i affaldsforbrændingsanlægget ved en dimerisering af chlorbenzener i flammen ved en dårlig forbrænding. Emissionen bestod af den mængde PCB, som slap igennem forbrændingen uden at blive nedbrudt, så vel som det PCB, der dannes efter forbrændingskammeret, og det der overlevede røggasrensningen. De angav PCB157, PCB184, PCB186, PCB188, PCB189 og PCB205 som typiske MSWI PCB-congenerer med et 3,3',4,4',5,5'-substitutionsmønster. Dette PCB congener mønster passer dog ikke helt med senere undersøgelser.

Laboratorieeksperimenter med modelblandinger viste tidligt, at dioxin, PCB mv. kan dannes *de novo* ud fra carbonholdige fine partikler, uorganiske chlorider aktiveret med kobber ioner ved 300 °C (Stieglitz *et al.* 1989).

I andre laboratorieforsøg, hvor dioxin og dl-PCB dannelsen blev undersøgt, viste det sig, at der var en korrelation mellem stofferne, og der blev dannet mest af stofferne *de novo* ved 350 °C i forhold

til 300 °C og 400 °C (Schoonenboom *et al.* 1995). Det blev konkluderet, at PCB-dannelsen skete ved en to-trins mekanisme.

Sakai *et al.* (1994) undersøgte dannelsen af dioxin og dl-PCB ved at opvarme MSWI- flyveaske til 300°C i både under tilførsel af atmosfærisk luft og nitrogen. Med atmosfærisk luft var dannelsen af dl-PCB større, og jo længere opvarmningen skete, des mere blev dannet. Hvis temperaturen blev hævet til 500 °C, blev dog alt PCB og det meste dioxin nedbrudt.

Tilsyneladende dannes de grundlæggende carbon-skeletter i forbrændingszonen, mens chlorering heraf sker senere under afkølingen af røggassen. Forekomst i røggassen af carbonhydrider og frie radikaler som rester fra forbrændingen kan også øge dannelsen af PCB (og dioxin) (Sidhu 1999).

Senere laboratorieforsøg har bekræftet, at PCB kan dannes ud fra chlorbenzener i en HCl-atmosfære med kobberchlorid som katalysator. Dannelsen startede ved 250°C og øgedes med temperaturen indtil udbyttet var 100 % ved 350 °C (Liu *et al.* 2001). Lavt-chlorede benzener dannede mere PCB end højt-chlorede. For 1,2,3-trichlorbenzen blev der per mg dannet 0,7 µg PCB.

Effekten af oxygen på *de novo* dannelse af dioxin og PCB på flyveakse med aktivt kul og kobberchlorid ved 340 °C, blev undersøgt i et model eksperiment (Pekarek *et al.* 2001). Med overskud af oxygen dannedes især hexachlorCB'erne PCB169 og PCB156. Ved reduceret oxygen dannedes især tetrachlor- og pentachlorCB med PCB81, PCB77 og PCB126.

Lemieux *et al.* (2001) brugte en såkaldt "Chlorinated Organics Reactor" som forsøgsopstilling. De benyttede dichlorbenzener og dichlorphenoler som precursors. Kobberoxid eller kobberchlorid blev benyttet som katalysatorer. I reaktorgassen var der 100-1000 ppm HCl og 10 % oxygen. Temperaturen var mellem 250 og 450 °C. De lavede testkørsler med forskellige parametre. Der var store forskelle i hvor meget PCB, der blev dannet. Der blev målt total-PCB koncentrationer fra 91-3429 ng/m³. Den laveste værdi ved 250°C og den højeste ved 450 °C. Der var en korrelation mellem PCB og dioxin.

I flyveaske findes bl.a. kobberchloridhydroxid, og i laboratorieforsøg blev det påvist, at koncentrationen af denne forbindelse var positivt korreleret med forekomst af chlor-aromater, inklusive PCB, i flyveasken (Takaoka *et al.* 2005).

Flyveaske kan imidlertid også katalysere nedbrydning af PCB (og dioxin), hvis der er lavt oxygentryk og en temperatur på 300-400 °C (Stach *et al.* 2000; Weber *et al.* 2002; Behnisch *et al.* 2002b). Andre forsøg har vist at >99 % af PCB, dioxin mv. i flyveaske (filteraske) fra MSWI nedbrydes ved opvarmning til 500 °C i en time i et lukket system med lav oxygenkoncentration (Lundin & Marklund 2007).

4.3.2 Undersøgelser af dannelse i pilotanlæg

Undersøgelser i et italiensk pilotforbrændingsanlæg viste at PCB opførte sig som bl.a. dioxiner. Koncentrationen i røggassen faldt efter forbrændingen fulgt af en stigning igen i løbet af afkølingen (*de novo* syntese) og et yderligere fald i filtersystemerne (Benfenati *et al.* 1991).

Undersøgelser i et svensk pilotforbrændingsanlæg påviste en korrelation mellem forekomst af dioxiner og PCB i røggassen, temperaturen og opholdstiden under røggassens afkøling, hvad der igen indikerede, at disse stoffer var dannet efter forbrændingen (Fängmark *et al.* 1992; van Bavel *et al.* 1992).

Fängmark *et al.* (1993) undersøgte betydningen af forskellige forbrændingsparametre (forbrændingstemperatur, O₂-koncentration, variationer af hydrogenchlorid (HCl) og H₂O samt

temperatur og opholdstid efter forbrændingen) på dannelsen af bl.a. PCB i det samme pilotforbrændingsanlæg som ovf. Som i den tidligere undersøgelse var temperaturen, opholdstiden under køleprocessen og tilstedeværelsen af små flyveaskepartikler igen de mest afgørende faktorer for dannelsen af både dioxiner og PCB. Dannelseshastigheden var tilstrækkelig til, at dannelse kunne ske mellem det sekundære forbrændingskammer og rensningssystemet. De forekommende dl-PCB var især PCB77 (<1-240 ng/Nm³) og PCB126 (<3-280 ng/Nm³), mens der var mindre af PCB169 (<5-90 ng/Nm³).

I et senere eksperiment med samme udstyr og temperaturer mellem 260-510°C og opholdstider fra 0,9-2,9 sekunder blev den største røggaskoncentration af de tre dl-PCB målt ved 340°C og 2,9 sekunders opholdstid i konvektoren (Fängmark *et al.* 1994;1995). Det blev målt henholdsvis 24, 41 og 15 ng/Nm³ af PCB77, PCB126 og PCB169. Det blev konkluderet, at for at minimere dannelsen af chlor-aromatiske forbindelser, inkl. PCB, skal røggassen hurtigst muligt afkøles til under 260°C.

En anden undersøgelse i dette pilotaffaldsforbrændingsanlæg viste, at PCDD/F og dl-PCB primært kunne dannes under forbrænding ved høje temperaturer over 650°C og sekundært kunne dannes ved et lavere temperaturinterval på 650-200°C (Wikström & Marklund 2000). Den sekundære var den vigtigste, og de fandt, at der skete en stigning i forekomsten af de mest chlorholdige PCB congenere i løbet af røggassens afkøling, hvor en yderligere chlorering kunne forekomme.

I en japansk undersøgelse i et pilotanlæg (Sakai *et al.* 1996) var total PCB-koncentrationen i rågassen lige efter the primære forbrændingskammer 690 ng PCB/Nm³ og efter det sekundære forbrændingskammer 420 ng PCB/Nm³. Ved udgangen af det første forbrændingskammer var koncentrationen af dioxinlignende PCB = 0,061 ng TEQ/Nm³ – en koncentration som faldt til halvdelen ved udgangen af det sekundære forbrændingskammer. Det viste sig, at der i det primære forbrændingskammer var en koncentration af chlorbenzener på 1000-30 000 ng/Nm³, så ovennævnte dimerisering kunne være forklaringen på PCB dannelsen. Også mulige forstadier (precursors) i form af chlorphenoler og chlornaphthalener blev målt i forbrændingskammeret.

Jansson *et al.* (2011) sammenlignede PCB congener mønstret i rågas fra det svenske pilotforbrændingsanlæg med flyveaske fra to MSWT'er og med 8 Aroclor handelsprodukter (litteraturdata), og de fandt at congener mønstrene var meget forskellige, og de var kilde-specifikke. I rågassen dominerede de mindre chlorerede congenere (chloreringsgrad 4,14), mens flyveasken havde en anden fordeling (chloreringsgrad 5,49). De mest forekommende havde en 3,3',4,4'-substitueret.

4.4 Røggasrensning og emissionskontrol

Der findes forskellige metoder til at rense røggassen, inden denne bliver udledt igennem skorstenen, og en integreret indsats er mest effektiv. Generelt vil rensningsudstyr, der opererer ved temperaturer på under 200 °C, være mest effektive til at tilbageholde chlorerede aromater som PCB og dioxin (Hunsinger *et al.* 1994). Tekstil/posefiltre (FF/BF) tenderer til at være mere effektive end elektrofiltre (ESP), da de opererer ved lavere temperaturer, og det allerede afsatte materiale øger afsætningen af yderligere materiale.

Ved våde røggasrensningsanlæg er det dog normalt at benytte et elektrofilter som forudskiller af flyveasken før de våde trin og et posefilter som slutudskiller efter de våde trin. For at undgå en *de novo* dioxindannelse, bør temperaturen i elektrofilteret holdes under 200 °C (se f.eks. Dalager, 1998). Under disse omstændigheder udskilles der en del dioxin med flyveasken, selv om der ikke er tilsat aktivt kul eller lignende. Måske fordi ikke-forbrændt kulstof i asken har en adsorberende virkning.

Tilsætning af $Mg(OH)_2$ for at rense røggassen øgede i stedet for emissionen af PCB, dioxin, chlorbenzener og chlorphenoler (Wilken *et al.* 1994).

En cyklon er effektiv til at tilbageholde de større partikler i røggassen, men den kan ikke fange PCB, der forekommer på dampform eller på fine partikler; faktisk kan der i stedet for ske en øget PCB dannelse på de fine partikler i cyklonen (Fängmark *et al.* 1994;1995).

Gennemsnitskoncentrationen af total-PCB ($\Sigma 6$ DIN congenere) i urensset og rensset røggas fra 5 tyske MWSI i Bayern var henholdsvis 33 og 11 ng/m^3 – dvs. en reduktion på 30 % (Riedel *et al.* 1999). Rensningseffektiviteten for PCDD/F var i samme undersøgelse 99 %.

Kamiyama *et al.* (1994) undersøgte opførslen af dioxiner og dl-PCB i røggas fra MSWI'er med enten simpel (ESP) eller mere avanceret emissionskontrol (BF + SCR). I Tabel 4.2 er måleresultaterne vist:

Tabel 4.2: Røggaskoncentration af dl-PCB ($ng\ Safe-TEQ/Nm^3$) i forskellige områder af to typer MSWI (Kamiyama *et al.* 1994).

dl-PCB ($ng\ Safe-TEQ/Nm^3$)	Ved ovn udgang	Ved kedel udgang	Ved ESP udgang	Ved udgang af posefilter	Ved indgang til SCR katalysator	Ved indgang til skorsten
Konventionel MSWI med ESP*	0,20	0,09	0,51	-	-	0,33
	0,18	0,09	0,77	-	-	0,51
Moderne MSWI med SCR* og posefilter#		0,35	-	0,006	0,002	0,003
		0,059	-	0,004	0,002	0,000
		0,26	-	0,0017	0,0029	0,0015

*200-230°C, #150-170°C, *temperature not reported.

Det fremgår, at der dannes PCB, og at koncentrationen i dette tilfælde øges i ESP udstyret, mens det moderne udstyr nedsætter den endelige PCB emission med omkring 90 %.

4.4.1 Posefiltre og aktivt kul

PCB-emissionen kan yderligere nedbringes ved at indsprøjte kalk og aktivt kulpulver og opsamle partiklerne i posefiltret. Et sådant system med en blanding af kalk og kul (Sorbalit®) nedsatte koncentrationen af total-PCB fra 59 ng/Nm^3 , henholdsvis 119 ng/Nm^3 , i ubehandlet røggas og til 2,8 ng/Nm^3 , henholdsvis 24 ng/Nm^3 i rensset røggas (Blumbach 1994; 1996). Denne rensningsmetode var endnu mere effektiv til PCDD/F, hvor koncentrationen blev reduceret fra omkring 2 $ng-TEQ/Nm^3$ til omkring 0,05 $ng-TEQ/Nm^3$, dvs. 2 gange under grænseværdien på 0,1 $ng\ TEQ/Nm^3$. Sorbalit var 3 gange mere effektivt end læsket kalk i at tilbageholde PCB og PCDD/F i filterkagen. Filterkagen blev allerede fra 1991 i et tysk MSWI sendt tilbage til anlæggets ovn og brændt. Indholdet af total PCB i filterkagen var omkring 200 $\mu g/kg$. De mest forekommende PCB-congenerer var med 5 og 6 chloratomer.

I et pilotforsøg med et dobbelt posefiltersystem med indsprøjtning af aktivt kul til rensning af røggassen fra et forbrændingsanlæg for farligt affald nedsattes PCB koncentrationen i rengassen fra 0,06 til 0,01 $ng\ TEQ/Nm^3$ (Lin *et al.* 2013).

Endnu mere effektivt var det i en japansk undersøgelse (Sakai 1999), hvor et affaldsforbrændingsanlæg var opgraderet, bl.a. med indsprøjtning af aktivt kul før posefilter, ovenpå rensning med multicyklon og ESP, idet emissionskoncentrationen af dioxinlignende PCB blev reduceret fra 2,8 til 0,0000054 $ng\ TEQ/Nm^3$.

Ide *et al.* (1994ab) undersøgte emissionen af dioxiner, dl-PCB og andre chlorforbindelser fra japanske MSWI udstyret med forskellige rensningssystemer for røggas og flyveakse. I et anlæg med posefilter, som opererede ved en temperatur på 150 °C, var dl-PCB koncentrationen 0,02 ng TEQ_{Safe}/Nm³ ved udgangen af forbrændingskammeret og 0,01 ng TEQ/Nm³ ved udgangen af kedlen. Herfra og til indgangen af posefiltret blev koncentrationen i løbet af afkølingen forøget ca. 10 gange til 0,1 ng TEQ/Nm³. Efter posefiltret var koncentrationen kun omkring 0,0025 ng TEQ/Nm³. I skorstensemissionen var der en korrelation mellem dioxin og dl-PCB, hvor koncentrationen af PCB beregnet som TEQ var 1,5-3 % af dioxinkoncentrationen (PCDD/F). Tendensen var, at jo mere ikke-forbrændt carbon (formentlig med chlor) og CO, der var i røggassen ved indgangen til posefiltret, des højere var både koncentrationerne af dioxin og dl-PCB. På den anden side så viste det sig, at tilførsel af aktivt kul inden posefiltret øgede filtrets effektivitet til at tilbage holde både PCB og dioxin. De viste også, at tilbageholdelsen af PCB (og dioxin) i et posefilter faldt, hvis filterets temperatur nåede op på 200°C, og at der skete en nettoproduktion af PCB, når temperaturen i et ESP var over 220°C. Denne dannelse var endnu større ved 300°C; for dioxin 10 gange, men mindre for PCB.

Gass *et al.* (2006) sammenlignede bl.a. dioxiner og dl-PCB i røggassen i en moderne tysk MSWI. PCB koncentration lige efter ovnen (temperatur: 812-914 °C) var 0,01-0,08 ng TEQ_{WHO}/Nm³. Der var en klar korrelation mellem dl-PCB og dioxiner, hvis koncentrationer var ca. 50 gange større. Efter det første posefilter var dioxinkoncentrationerne reduceret mere end 100 gange, og PCB kunne kun detekteres i halvdelen af prøverne og i meget lave koncentrationer på 0,00001-0,00002 ng TEQ_{WHO}/Nm³. Efter det andet posefilter blev koncentrationerne af dioxin i skorstensemissionen formindsket ca. 10 gange til <0,0003-0,004 ng TEQ_{WHO}/Nm³ – dvs. langt under grænseværdien. PCB kunne kun detekteres i 2 ud af 13 prøver. Temperaturen efter forbrændingen indenfor det anvendte interval påvirkede ikke skorstensemissionen.

Anvendelse af posefiltre og tilsætning af aktivt kul til røggas med en temperatur på <180 °C fjernede >99,9 % af dl-PCB, mens tilsætning af læsket kalk øgede emissionen (Shinoda *et al.* 1997).

Når posefiltrene er meget brugte ("aged"), kan der opstå en "memory" effekt – i hvert fald for PCDD/F (Li *et al.* 2010).

4.4.2 Katalytisk destruktion

Der findes også teknologier for katalytisk destruktion af PCB (og dioxin). Med SCR ("selective catalytic reduction") katalysatorer baseret på vanadium-, wolfram- og titanoxider fandt Sakuri & Weber (1998) i en laboratorietest, at for en effektiv destruktion krævedes en minimumstemperatur på 250°C. De testede i temperaturintervallet 150-310°C og opnåede en destruktion på mere end 98 %.

Ide *et al.* (1994ab) undersøgte, hvordan en katalytisk DeNO_x enhed i en MSWI kunne destruere persistente chlorforbindelser, inklusive dioxin og dl-PCB. Destruktionen af dioxiner (0,64 til 0,07 ng TEQ/Nm³), chlorphenoler og PCB (0,02 til 0,002 ng TEQ/Nm³) var mere end 90 %, mens den var 3-30 % for chlorbenzener. Katalysatoren opererede her ved 210°C, men var mere effektiv ved 260°C. dl-PCB (og dioxiner) som gas blev lettere nedbrudt end dl-PCB (og dioxiner) på partikler.

Til MSWI i Belgien benyttes et katalytisk filtersystem, der tilbageholdt/destruerede >99,5 % af det indkomne dioxin (Bonte *et al.* 2002). Det må formodes at PCB tilbageholdes i tilsvarende omfang i et sådant system.

4.5 PCB i røggas og askefraktioner

Fra Danmark foreligger et antal målinger (Kjølholt *et al.* 1994) af bl.a. PCB-indholdet i de 5 udstømme fra Næstved Forbrændingsanlæg. I slaggen fandtes 20-110 µg PCB/kg, i flyveasken fra

elektrofilteret < 20 µg PCB/kg, i det rensede røggasvaskevand < 0,5 µg PCB/L, i slammet fra rensningen af vaskevandet < 20 µg PCB/kg og i den rensede røggas < 0,1-0,3 µg PCB/Nm³. Som det ses, er PCB i næsten alle tilfælde under detektionsgrænsen. Der er ingen oplysninger om analysemetode.

En japansk forskergruppe udviklede tidligt en kemisk analysemetode til samlet bestemmelse af PCB og dioxin i flyveaske og røggas i en japansk MSWI (Sakai *et al.* 1993; 1994). De målte på røggassen lige inden ESP filtret, og lige efter røggassen var behandlet med forstøvet vand og afkølet ("exhaust gas"). Den analyserede flyveaske var opsamlet i ESP'en. De mest relevante resultater er vist i Tabel 4.3:

Tabel 4.3: PCB i røggas og flyveaske (Sakai *et al.* 1992; 1993).

Congener	I-TEF 1988	Røggaskoncentration ng/Nm ³	Koncentrationer i flyveaske, ng/g
Total PCDD/F		1800-2000	550-610
PCDD/F som TEQ		23-29	5,2-6,3
PCB 77, 3,3',4,4'-T₄CB	0,01	12-14	1,6
PCB126, 3,3',4,4',5-P₅CB	0,1	7,1-7,9	1,1-1,3
PCB169, 3,3',4,4',5,5'-H₆CB	0,05	1,8-2,0	0,34-0,41
Total dl-PCB		22-23	3,1-3,2
Total dl-PCB som TEQ		1,0	0,15-0,16
Total ikke-DL-PCB		466-565	28-35
dl-PCB andel af total PCB (%)		4-5 %	9-11 %
PCB (TEQ) i forhold til PCDD/F (TEQ)		3-4 %	1-3 %

Det fremgik, at dioxinlignende PCB androg 5-10 % af total PCB i røggas og flyveaske, men kun 1 % i kommercielle PCB-blandinger. Andelen af PCB-TEQ i forhold til PCDD/F-TEQ var 1-4 % og meget mindre end i fisk og menneskevæv.

Fra en MSWI fra Japan indeholdt rågassen 0,00021 ng PCB-TEQ/Nm³ i starten og 0,016 ng PCB-TEQ/Nm³ lige før posefilteret. I en anden japansk MSWI med en anden rensningsteknologi indeholdt rågassen før ESP 0,034 ng PCB-TEQ/Nm³ og efter ESP 0,15 ng PCB-TEQ/Nm³, dvs. der var sket en PCB dannelse i ESP (Behnisch *et al.* 2002a). PCB-TEQ var i de fleste tilfælde 3-6 % af total TEQ.

Takasuga *et al.* (1994) fandt, at omkring 10 % af PCB i røggas og 15 % af PCB i flyveaske fra en MSWI var dl-PCB, mens <4 % af PCB i handelsprodukter var dl-PCB. I røggas var der mest PCB189 > PCB156 > PCB169 > PCB118 > PCB77 = PCB105 = PCB126. I flyveasken var forekomsten PCB126 > PCB77 > PCB189 > PCB156 > PCB169 > PCB105 > PCB118.

I en undersøgelse af en moderne japansk MSWI blev luft koncentration delt op i koncentrationen ved udgangen af forbrændingskammeret, ved udgangen af filtersystem og i skorstenen (Sakai *et al.* 2001). Data er vist i Tabel 4.4.

Tabel 4.4: Koncentrationer af PCB og dioxin i emissioner og restprodukter (Sakai *et al.* 2001).

	Rågas efter forbræn- ding ng/Nm ³	Rengas efter posefilter ng/Nm ³	Emissions i skorsten, ng/Nm ³	Koncentratio- ner i flyveaske ng/g	Koncentratio- ner i bundaske ng/g
Samlet dl-PCB	6,0	0,20	1,5	2,1	0,06
Samlet dl-PCB som TEQ	0,079	0,002	0,003	0,032	0,00085
Total PCB	39	3,2	18	10	0,62
Total PCDD/F	80	3,3	2,7	26	0,71
PCDD/F som TEQ	1,2	0,065	0,036	0,46	0,012

Data'ene i tabellen illustrerer effektiviteten af rensningsteknologien. Koncentrationer af TEQ i skorstensemissionen var meget under grænseværdien, men det er underligt, at emissionen i skorstenen er så meget anderledes end efter filter.

Ishikawa *et al.* (2007) udviklede en ny metode til kvantificere PCB på basis af 15 udvalgte PCB congenere. De benyttede bl.a. metoden til affald og emissioner fra en MSWI. Se Tabel 4.5:

Tabel 4.5: PCB i forskellige områder af en MSWI (Ishikawa *et al.* 2007).

	Rågas efter kedeludgang ng/Nm ³	Rengas efter posefilter ng/Nm ³	Skorstens- emission ng/Nm ³	Koncentratio- ner i flyveaske ng/g	Koncentratio- ner i bundaske ng/g
Samlet dl-PCB	4,97	0,23	1,54	1,65	0,052
Samlet dl-PCB som TEQ	0,079	0,002	0,003	0,032	0,00085
Total PCB	39,1	3,36	18,1	10,3	0,66

4.6 PCB forurening fra affaldsforbrændingsanlæg

Mange undersøgelser af PCB i forbindelse med affaldsforbrænding er 20-30 år gamle, og da forbrændingsanlæggene løbende er blevet forbedret siden, vil resultaterne fra de ældre undersøgelser ikke altid være relevante nu.

De britiske miljømyndigheder fik i 1998 lavet en litteraturreport om bl.a. PCB emissioner fra affaldsforbrænding i Storbritannien (Dyke 1998). Denne rapport indeholder en fin gennemgang af den viden, der var på det tidspunkt.

Sammenligninger mellem de enkelte data vanskeliggøres ved, at PCB analysemetoder og TEQ beregningssystemet har ændret sig med tiden, og at anlæggenes teknologi er forskellig. Samtidig kendes koncentrationen af PCB i det indfyrede affald sjældent.

De fleste målinger af PCB i forbindelse med affaldsforbrænding bestemmer kun de dioxin-lignende PCB. Dette hænger formentligt sammen med, at der ofte er krav om kontrolmålinger af dioxin emissioner, og standardmetoden for måling af dioxin medtager dioxinlignende PCB (Rosetti *et al.* 2012). Standardmetoden for måling af total PCB i luften er anderledes og mindre følsom.

4.6.1 Skorstensemissioner

PCB congener-mønstret i skorstensemissionen afhænger af hvor meget PCB, der slipper igennem forbrændingskammeret, hvor meget der nydannes, og endelig hvad der derefter overlever røggasrensningen. Disse tre PCB fraktioner vil have forskelligt PCB congener-mønster. Brown *et al.* (1995) konkluderede at forekomsten i miljøet af PCB₁₂₆, PCB₁₆₉, PCB₁₈₉, PCB₂₀₅ og PCB₂₀₉ ikke skyldtes det meget lille indhold i kommercielle PCB-præparater, men måtte være dannet ved forbrændingsprocesser.

Koncentrationer af dioxinlignende PCB i skorstensemissioner fra to britiske affaldsforbrændingsanlæg (MSWI) med effektivt rensningsudstyr og korregeret til 11 % oxygen var $\leq 0,015$ ng TEQ /Nm³ for PCB og $\leq 0,03$ ng TEQ /Nm³ for PCDD/F (Dyke 1998; Dyke *et al.* 2003). Congenerne PCB₁₁₈, PCB₁₂₃ og PCB₁₈₀ blev målt mest og PCB₁₂₆ kun i et enkelt tilfælde. TEQ fra PCB androg typisk 5-10 % af total TEQ. Tilsammen var TEQ stadig langt under grænseværdien. Emissionen fra et anlæg for afbrænding af medicinsk affald var næsten den samme $\leq 0,022$ PCB-TEQ /Nm³.

I en undersøgelse af 17 større affaldsforbrændingsanlæg i Japan var luftemissioner af dl-PCB gennemsnitligt 3,11 ng-TEQ/Nm³. På basis heraf blev det estimeret, at de i alt 397 MSWI i Japan årligt udsendte 360 gram PCB-TEQ (Miyata *et al.* 1994). Emissionen af PCDD og PCDF var henholdsvis 17,4 og 20,9 ng-TEQ/Nm³.

I en undersøgelse af PCB-emissionen fra skorstenen i 9 koreanske MSWI viste det sig, at PCB congener mønstret i emissionen var forskelligt i de forskellige anlæg samt forskelligt i skorstensemission og i flyveaske, hvor de højere chlorerede og mindre flygtige PCB blev koncentreret (Chang *et al.* 1999; Ikonomou *et al.* 2002). I den ældste undersøgelse var der flere oplysninger om bl.a. anlæggenes rensudstyr, men PCB i skorstensemissionen blev kun rapporteret i TEQ som 0,005-12 ng-TEQ/Nm³ (se Tabel 4.6 for flere detaljer).

PCB congener mønstret i skorstensemissioner fra 9 japanske MSWI blev sammenlignet med congener mønstret i Kanechlor handelsprodukter. Skorstenskonzentrationerne var mellem 24 og 6900 ng/Nm³ og 0,02 og 44 ng TEQ_{WHO}/Nm³. Andelen af dl-PCB i forhold til total-PCB var imellem 3,4 og 25,7 % med 10,4 % som gennemsnit. I handelsprodukterne androg dl-PCB kun 0,63-9,1 % (Kim *et al.* 2004). De dominerende dl-PCB i røggassen var PCB₁₁₈ > PCB₁₂₆ > PCB₁₀₅, mens PCB₁₂₆ > PCB₁₆₉ > PCB₁₅₆ bidrog med mest TEQ.

I en senere koreansk undersøgelse (Ikonomou *et al.* 2002) var forekomsten af PCB-congenere mere udspecificeret. I et anlæg dominerede hexachlor-di-*ortho*-PCB. Et andet anlæg (M5) havde signifikant mere di- og trichlor-PCB. I 4 andre anlæg, der havde de højeste PCB koncentrationer dominerede tetrachlor-di-*ortho*-PCB (47/75/48, 51, 71/41/64) og mono-*ortho*-PCB₆₈. I 3 andre anlæg dominerede non-*ortho*-PCB (inkl. PCB₇₇, PCB₈₁, PCB₁₂₆, PCB₁₆₉) eller mono-*ortho*-PCB (inkl. PCB₁₀₅, PCB₁₁₄, PCB₁₂₃, PCB₁₅₆, PCB₁₅₇, PCB₁₈₉). Der var en korrelation mellem visse PCB congener og tetra- og penta-PCDF, men ikke med PCDD. Der var ikke væsentlige forskelle i affaldet hovedsammensætning og de operationelle forhold mellem anlæggene. Der var dog ikke oplysninger om PCB indholdet i affaldet. For de tre vigtigste dl-PCB varierede gennemsnitskoncentrationen i skorstensemissionen af PCB₇₇ mellem 0,09 og 45 ng/Nm³, af PCB₁₂₆ mellem 0,04-60 ng/Nm³ og af PCB₁₆₉ mellem 0,03-23 ng/Nm³. Total-PCB gennemsnit varierede mellem 4,9 og 29 750 ng/Nm³ og 0-4,9 ng TEQ/Nm³. Den totale årlige luftemission af PCB fra de enkelte anlæg var mellem 1 gram og 9 kg.

En undersøgelse af PCB i luftemissionen fra 10 industriaffaldsforbrændingsanlæg (IWI) og 5 MSWI fra Korea viste at der ikke var større forskel i emissionerne fra de to typer anlæg (Shin *et al.* 2006). En MSWI havde i virkeligheden den højeste emission. Congener mønstret for dl-PCB i emissionen var helt forskelligt fra mønstret i PCB handelsprodukter. Der var en klar korrelation mellem

dioxiner og dl-PCB emission, som også tydede på at dl-PCB blev dannet i anlægget. PCB126 havde det største bidrag (>86 %) til TEQ. Men dl-PCB PCB bidrog kun med op til 7,4 % af den totale TEQ emission dioxiner medregnet.

Resultaterne for MSWI er vist i Tabel 4.6, hvor der er opført udvalgte resultater fra diverse undersøgelser fra forskellige lande.

TABEL 4.6: Luftemissionskoncentrationer for total-PCB og dioxinlignende-PCB i affaldsforbrændingsanlæg.

Anlæg, land	Luftemissionskoncentration ng /Nm ³		Luftemission koncentration ng TEQ/Nm ³	Bemærkninger	Reference
Total-PCB	dl-PCB				
MSWI, USA	260			ESP	Tiernan <i>et al.</i> 1983
2MSWI, USA	360-400				Murphy <i>et al.</i> 1985
5MSWI, Norge	<0,03-60				Oehme <i>et al.</i> 1987
MSWI, Frankrig		1,38-3,22	0,05-0,11	ESP PCB77, 126, 169	Pernin <i>et al.</i> 1998
		10,4-108,4	0,34-5,13	ESP/VS	
MSWI, Japan			0,036-0,20	Intet om rensning	Nakamura 1999
IndSWI, Japan			0,74-1,7		cit. fra Dyke 1998
MSWI, Japan			0,71	ESP eller MC	Sakai 1999, cit. fra Dyke 1998
			0,018	BF + Ac C	
MSWI, Japan	48	11	0,23	Fra 1968, DS + kalk/ESP	Sakai <i>et al.</i> 1999a
	16	2	0,030	Fra 1980, VS/ESP	
	18	1,5	0,003	Fra 2000? BF +kalk, DeNOx	Sakai <i>et al.</i> 2001
MSWI, Japan	16-3400		0,027-29,3	ESP	Kawakami 1993
	64-240		0,06-0,88	BF	
MSWI, Korea			0,004-0,11	ESP/VS/SCR	Chang <i>et al.</i> 1999
			0,01-0,10	SDA/BF	
			0,01-0,40	ESP/VS	
			2,83	ESP/BF	
			12,0	SDA/BF/VS	
	4,9 – 29,750		0 - 4,9	Ingen data	Ikonomou <i>et al.</i> 2002
MSWI, Korea	35-345	3,9-48	0,049-0,57	Cyklon/SDA/BF	Shin <i>et al.</i> 2007
	36-1095	0,6-334	0,006-8,3	SDA/BF	
MSWI Belgien			0,012	SDA/BF/VS/Ac C	Vandecasteele <i>et al.</i> 2007
MSWI, UK			≤0,015	ESP/DS/BF +AcC	Dyke 1998; Dyke <i>et al.</i> 2003
			≤0,012	DS/BF + Ac C	
MedSWI, UK			≤0,022	DS/BF + Ac C	
Chem SWI, Holland			0,31	Ingen rensning	Boers <i>et al.</i> 1994
MSWI, Holland			0,21-1,13	ESP	
			0,034	ESP/DS/BF, filterkage: 75 ng-TEQ/g	
MSWI, CSSR	60-365			ESP	Kocan <i>et al.</i> 1991
MSWI, Madrid, Spain		0,168 25 % var	0,00148 WHO-TEQ	MC/ kalk + Ac C/ BF	Abad <i>et al.</i> 2006

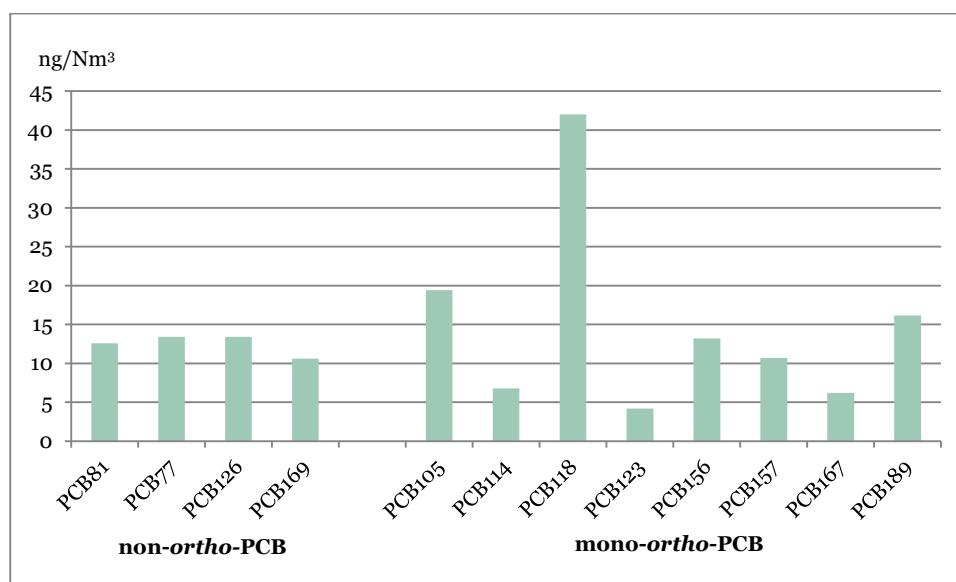
		PCB118	90 % var PCB126		
--	--	--------	--------------------	--	--

ESP = elektrostatisk støvopsamler; BF = posefilter; Ac C = aktivt kul; DS = tør skrubber; VS = våd skrubber; MC = multicyclon; SCR = selektiv katalytisk reduktion; SDA = spray dryer adsorber.

I de tilfælde, hvor der i disse undersøgelser også blev målt dioxin (PCDD/F), viste det sig, at emissionen i TEQ for dioxinlignende PCB typisk var 5-10 % af dioxinemissionen i TEQ.

Boers *et al.* (1994) bestemte de dioxinlignende PCB77, PCB126 og PCB169 i røggassen efter rensningsanlæg fra affaldsforbrænding i Holland, og de fandt, at TEQ_{Safe1990} for PCB androg 10 % af det totale TEQ, så PCDD/F dominerede. De analyserede desuden filtre, filterstøv og filterkager udover jord- og sedimentprøver taget omkring anlæggene. PCB77 var langt den mest dominerende dl-PCB i miljøprøverne, men ikke i luftemissionerne. I denne undersøgelse kan dl-PCB være underestimeret, da kun 3 congenere blev analyseret.

I en spansk undersøgelse var PCB-TEQ igen kun 3 % af total-TEQ (Abad *et al.* 2006). I denne undersøgelse blev analyseret 4 non-ortho-PCB og 8 mono-ortho-PCB i skorstensemissionen fra en MSWI. PCB118 havde den højeste koncentration. Se Figur 4.2:



Figur 4.2: Skorstensemission af dl-PCB fra spansk MSWI (Abad *et al.* 2006)

Omregnet til WHO-TEQ dominerede dog i stedet PCB126, som er mere toksisk (højere TEQ-værdi).

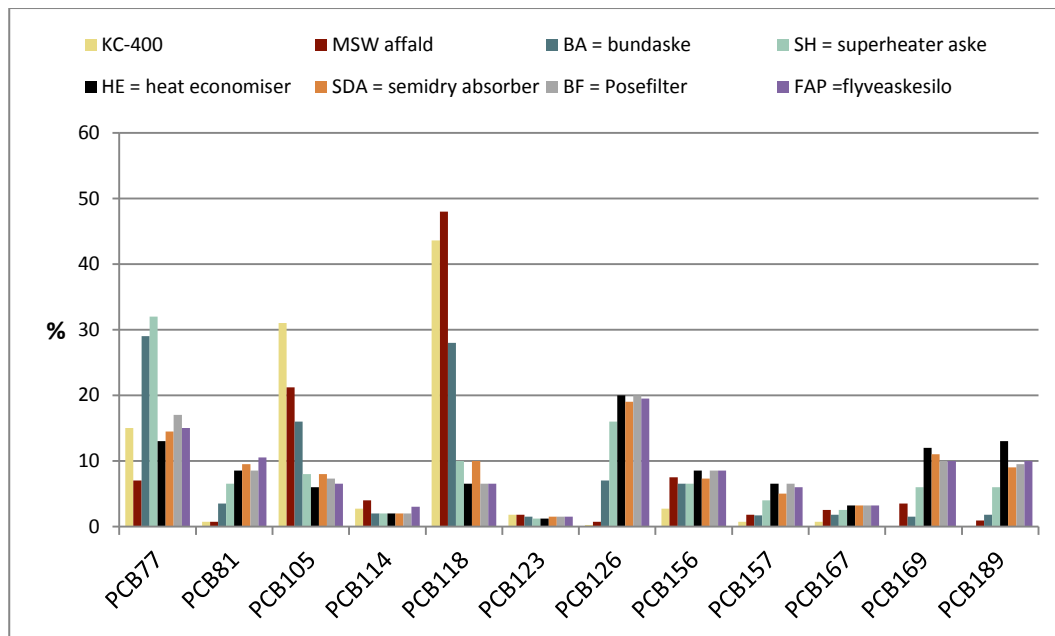
4.6.2 Danske emissionsmålinger

I/S Reno-Nord har udført præstationsmålinger ved normal drift (Reno-Nord 2012). Affaldet var en repræsentativ blanding af industriaffald og husholdningsaffald. Derudover blev der indfyret andet affald, bl.a. malingsaffald, shredderaffald, klinisk risikoaffald og medicinrester. Røggasrensning i 5 trin: ESP, sur skrubber, SO₂-skrubber, dioxinfilter og venturifilter, der er en form for vådskrubber med forsnævring.

- August 2012: 0,020 I-TEQ/Nm³; 1,3 ng PCB₆/Nm³. Ikke multipliceret med 5. Mangler dl-PCB. Kun enkeltbestemmelser.
- September 2012: 0,024 I-TEQ/Nm³; <0,6 ng PCB₆/Nm³. Alle congenere var under detektionsgrænsen. En urealistisk lav værdi og lavere end den angivne detektionsgrænse på 1 ng PCB₆/Nm³
- November 2012: 0,013 I-TEQ/Nm³; 0,8 ng PCB₆/Nm³. Ikke multipliceret med 5. Mangler dl-PCB.

4.7 PCB i restprodukter fra affaldsforbrænding

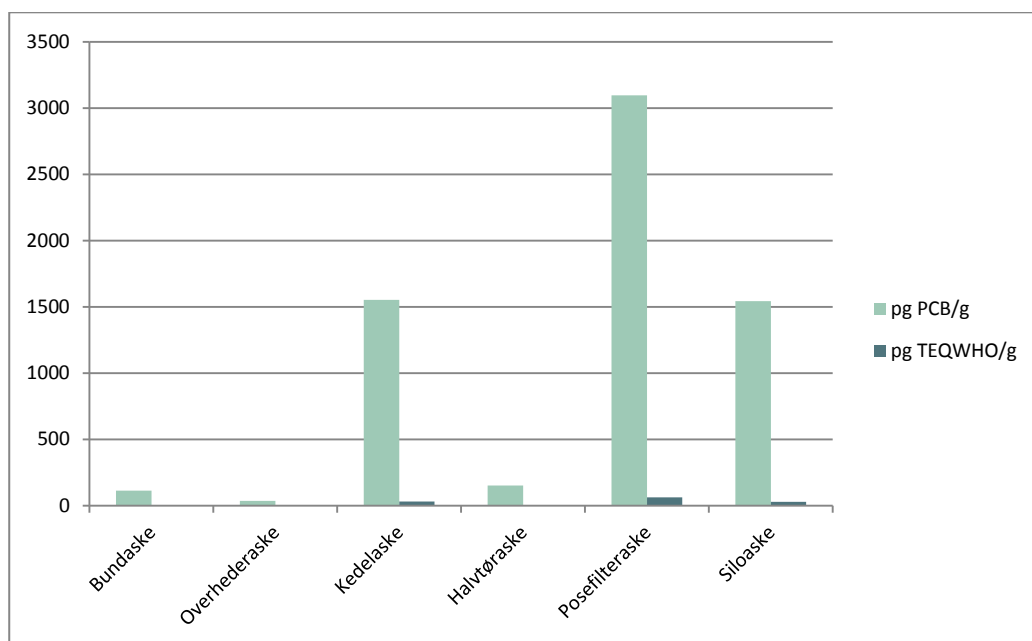
I en MSWI fra Taiwan med tør skrubber, aktiv kul injektion og posefilter blev aske fra 6 steder på anlægget analyseret for de 12 dl-PCB congenere (77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 og 189) (Wang, Chen *et al.* 2010). PCB mønstret i de forskellige aske sammenlignet med handelsprodukter og indhold i affald er vist i Figur 4.3:



Figur 4.3: PCB congener mønster (%) i forskellige aske fra en MSWI (Wang, Chen *et al.* 2010) sammenlignet med mønster fra et kommercielt produkt Kanechlor 400 (Takasuga *et al.* 2005) og husholdningsaffald (Sakai *et al.* 2001).

Det fremgår, at i mønstret for bundasken (grøn) produceret i en ovn med temperaturer omkring 960 °C, hvor PCB i affaldet har størst betydning, dominerer PCB77, PCB118 og PCB105. I aske fra SH (superheater, overheder, temperatur 477 °C) var PCB77 fortsat størst (violet), mens de andre to congenere var formindskede relativt, og PCB126 begynder at vise sig stærkere. I aske fra HE ("heat economiser i kedlen, temperatur 374 °C) (blå), SDA ("semi dry absorber", temperatur 245 °C) (brun), BF (posefilter, temperatur 180 °C) (gråblå) og FAB (flyveaskesilo) (pink) er PCB mønstret nærmest ens, så det i anlægget dannede PCB dominerer over det, der oprindeligt var i affaldet.

Koncentrationerne af PCB i bundaske(BA) og aske fra overheder (superheater, SH) var meget lave, henholdsvis 114 pg/g (0,83 pg -TEQ_{WHO98}/g) og 38 pg/g (0,63 pg -TEQ_{WHO98}/g). Derimod var PCB koncentrationen meget høj (1554 pg/g; 33 pg -TEQ_{WHO98}/g) i asken fra varmeøkonomiser (HE), hvad der tyder på, at det er her dl-PCB især dannes. I aske fra halvtør absorber var PCB ti gange lavere (154 pg/g; 3,1 pg -TEQ_{WHO98}/g). Aske fra posefilter havde den højeste koncentration på 3097 pg/g (65 pg -TEQ_{WHO98}/g). Flyveasken fra siloen, der vel er et slags gennemsnit af askerne fra renseanlægget, indeholdt 1544 pg PCB/g (31 pg -TEQ_{WHO98}/g). Dette er vist i Figur 4.4:



Figur 4.4: Indhold af PCB i forskellige askefraktioner (Wang *et al.* 2010).

Gennemsnit koncentrationen af total-PCB ($\Sigma 6$ DIN congenere) i forskellige faste restprodukter fra 5 tyske MWSI i Bayern er vist i Tabel 4.7 (Riedel *et al.* 1999):

Tabel 4.7: Gennemsnitskoncentrationer af ikke-dioxinlignende PCB i restprodukter fra Tyske MSWI'er (Riedel *et al.* 1999) .

	Bundaske		Ristgen-nemfald	Kedel-aske	ESP støv	Posefilter-støv
	0-8 mm	8-32 mm				
PCB gennemsnit µg/kg	21,7	34,1	8,8	13,3	13,9	15,8

4.7.1 PCB i bundaske

Total PCB i bundaske er målt i USA, Canada, Tyskland og Japan til mellem 0,3 og 180 ng/g (Vehlow *et al.* 2006).

Dioxinlignende PCB i bundasken var 0,46 ng PCB-TEQ/kg før og 0,001 ng PCB-TEQ/kg efter opgradering af et anlæg (Sakai 1999? Citeret fra Dyke 1998).

Sakai *et al.* (2001) fandt 0,62 ng total-PCB/g bundaske, hvoraf 0,06 ng/g var dl-PCB eller 0,00085 ng TEQ_{PCB}/g.

Fra en MSWI fra Japan indeholdt bundasken kun 0,000019 ng PCB-TEQ/g. I en anden japansk MSWI med en anden rensningsteknologi indeholdt bundasken 0,00049 ng PCB-TEQ/g (Behnisch *et al.* 2002a). PCB-TEQ var i de fleste tilfælde 3-6 % af total TEQ.

Bundaske fra et andet MSWI i Japan indeholdt 0,25 ng PCB/g og 0,0024 ng PCB-TEQ/g. Det var 20 gange lavere koncentration end i flyveasken fra samme MSWI (se senere) (Osako *et al.* 2002).

Ishikawa *et al.* (2007) målte total-PCB i bundaske på 0,66 ng PCB/g. Heraf var dl-PCB 0,052 ng/g eller 0,00085 ng PCB-TEQ/g.

4.7.2 PCB i kedelaske

PCB i kedelaske er bestemt i Tyskland til 13,3 ng PCB/g (Riedel *et al.* 1999) og 0,3-36 ng/g (Knörr *et al.* 1999, cit. fra Vehlow *et al.* 2006).

4.7.3 PCB i flyveaske

Allerede Ballschmiter *et al.* (1987) analyserede PCB congenere i flyveaske fra MSWI og fandt mest hexa- og hepta-PCB'er. Kleinveld *et al.* (1989) udviklede en fast-fase-ekstraktionsmetode og bestemte bl.a. 6 PCB congenere (PCB1, PCB15, PCB28, PCB138 og PCB180) i flyveaske i en samlet koncentration på 123 ng/g.

De første målinger af de tre non-ortho-PCB: PCB77, PCB 126 og PCB169 i flyveaske fra forbrændingsanlæg blev udført i Sverige (van Bavel *et al.* 1992). Koncentrationen i flyveasken var 0,1 ng PCB TEQ_{Safe}/g eller 10 % af den totale TEQ-koncentration.

En række data vedrørende PCB i flyveasker fra forskellige lande er vist i Tabel 4.8:

Tabel. 4.8: PCB (tørvægt) i flyveasker opsamlet i forskellige undersøgelser.

Land	Kilde	Total-PCB koncentration ng/g	PCB-TEQ koncentration ng TEQ/g	Reference
Canada	MSWI	<1		Icerman <i>et al.</i> 1979
Belgien	MSWI/BF	75		Boers <i>et al.</i> 1994
Tyskland	MSWI	123		Ballschmiter <i>et al.</i> 1987
Tyskland	MSWI/ESP	1,5-63		Knörr <i>et al.</i> 1999, citeret fra Vehlow <i>et al.</i> 2006
Tyskland	MSWI/BF	9,5-44		Knörr <i>et al.</i> 1999, citeret fra Vehlow <i>et al.</i> 2006
Tyskland	MSWI/ESP	13,9		Riedel <i>et al.</i> 1999
Tyskland	MSWI/BF	15,8		Riedel <i>et al.</i> 1999
Sverige	MSWI		0,1	van Bavel <i>et al.</i> 1992
Sverige	MSWI	3,45		Lundin & Marklund 2007
Sverige	MSWI	0,018-0,36		Andersson <i>et al.</i> 1996
Korea	MSWI/BF/ESP	0-14		Shin & Chang 1999
Japan	2 MSWI/ESP		0,15-0,21	Kawakami <i>et al.</i> 1993
Japan	MSWI/BF		0,10	Kawakami <i>et al.</i> 1993
Japan	MSWI	28-35	0,15-0,16	Sakai <i>et al.</i> 1992; 1993
Japan	MSWI	10	0,032	Sakai <i>et al.</i> 2001
Japan	MSWI/ESP	71		Huang <i>et al.</i> 2003
Japan	2 MSWI/ESP	15-68		Takaoka <i>et al.</i> 2003
Japan	5 MSWI/ESP	8-110		Takaoka <i>et al.</i> 2005
Japan	MSWI/BF	9-71		Takaoka <i>et al.</i> 2005
Japan	MSWI	10,3	0,032	Ishikawa <i>et al.</i> 2007
Japan	1MSWI/ESP		0,06	Behnisch <i>et al.</i> 2002a

Japan	MSWI/BF		0,016	Behnisch <i>et al.</i> 2002a
Japan	1MSWI/BF		0,035	Behnisch <i>et al.</i> 2002b
Japan	4MSWI/ESP		0,041-0,21	Behnisch <i>et al.</i> 2002b
Japan	1MSWI	5	0,1	Osako <i>et al.</i> 2002
Japan	1MSWI	1,6		Osako & Kim 2004
Korea	MSWI/ESP/BF	0-14		Shin & Chang 1999
Taiwan	MSWI/BF	3,1	0,065	Wang, Chen <i>et al.</i> 2010

ESP = Elektrostatisk filter; BF = posefilter

Flyveaske opsamlet fra elektro- og posefilter fra MSWI i Korea indeholdt fra 0 til 14 ng PCB/g. Der var mest af 2,2',3,4,4',5'-HxCB(PCB138) , 2,2',3,4,4',5,5'-HpCB (PCB180) og 2,3',4,4',5-PeCB (PCB118) (Shin & Chang 1999).

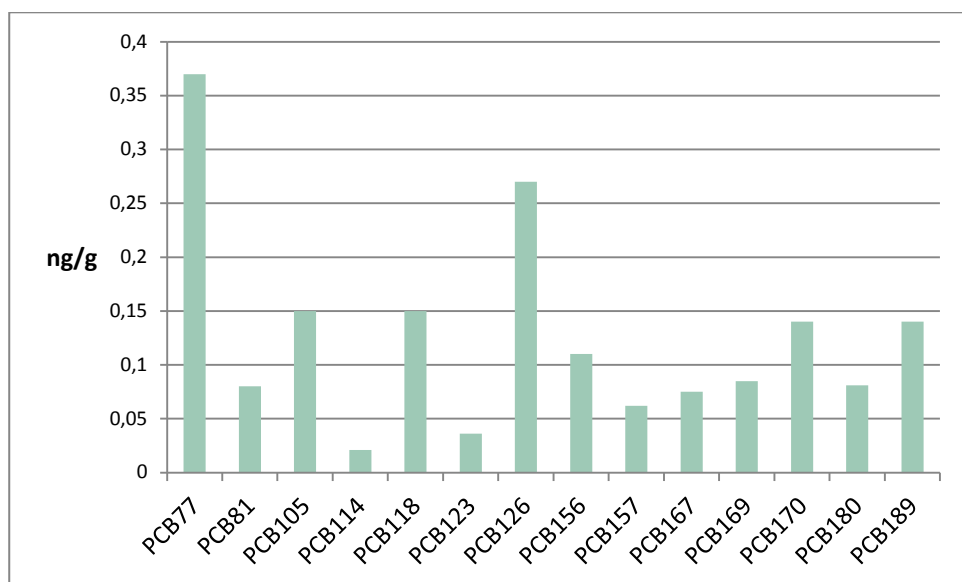
I 1995/96 blev der foretaget en international interkalibreringsøvelse vedrørende bestemmelse af dioxin og dl-PCB (PCB77, PCB126 og PCB169) i ekstrakt fra flyveaske. Der var 25 aktive deltagere, heriblandt DMU fra Danmark. Resultaterne fra de bedste 21 laboratorier havde god overensstemmelse, men ikke alle (van Bavel *et al.* 1998).

Flyveaske fra større og moderne MSWI anlæg i Taiwan indeholdt fra 6,1-40,5 ng PCB-TEQ/g, mens de mindre anlæg producerede flyveaske med næsten 300 ng PCB-TEQ/g (Ling *et al.* 1998). TEQ-bidraget fra dl-PCB (PCB77, PCB126 og PCB169) var 4-25 % af total-TEQ. Af de 3 målte dl-PCB androg PCB126 hele 91 – 95 % af PCB-TEQ. Fra de større anlæg var total-TEQ (PCB + dioxin) normalt under 1 ng I-TEQ₁₉₈₉/g, som blev anset for "level of concern". (Kommentar: Koncentrationerne for PCB er meget høje, så der er formentligt tale om totalsummen af dl-PCB og ikke PCB-TEQ.)

Lundin & Marklund (2007) identificerede 21 PCB congenere i flyveasken. Mest forekommende var PCB77 og PCB126 med henholdsvis 0,8 og 0,7 µg/kg aske. For de andre congenere var koncentrationen mellem 0,03 og 0,3 µg/kg aske. I alt var der 3,45 µg PCB/kg aske.

Fra en MSWI fra Japan indeholdt flyveasken opsamlet i ESP 0,06 ng PCB-TEQ/g (Behnisch *et al.* 2002a). PCB-TEQ var 3-6 % af total TEQ. I en anden undersøgelse af samme forskergruppe androg PCB-TEQ kun 1,1 % af total-TEQ (Behnisch *et al.* 2002b)

Osako & Kim (2004) lavede en congener-specifik analyse af dl-PCB (og dioxiner) i flyveaske fra en MSWI. Total koncentrationen af dl-PCB var 1,6 ng/g eller 1,1 % af PCDD/F. Total TEQ var 3,3 ng TEQ_{WHO}/g. PCB congener mønstret er vist i Figur 4.5 med de mest toksiske PCB77 og PCB126 som de dominerende:



Figur 4.5: PCB-congener mønster i flyveaske (data fra Osaka & Kim, 2004).

4.7.4 PCB i vådskrubber

I en japansk undersøgelse af to MSWI'er blev indholdet af dioxin og PCB bestemt i et vådskrubber system, som var beregnet på at fjerne sure gasser (Takaoka *et al.* 2003). Det viste sig, at massestrømmen af PCB efter skrubberen (6,5 mg/time) i den ene MSWI var 8 gange massestrømmen inden skrubberen (0,84 mg/time), måske pga. en "memory" effekt. I den anden MSWI var der ingen signifikant forskel.

Hjelmar *et al.* (2009) refererer indhold på <20 µg PCB/kg i slam fra vådskrubber.

En vådskrubber egner sig ikke til at fjerne PCB (eller dioxin) fra røggas med mindre, der tilføres aktiv kul til skrubbevæsken (jvf. Reno-Nord).

4.8 PCB massebalance og emissionsfaktorer

En tidlig undersøgelse fra USA fandt frem til at en MSWI emitterede gennem skorstenen omkring 0,35 kg PCB/år eller op til 4,4 mg PCB/ton affald brændt (Murphy *et al.* 1985).

En ældre undersøgelse af bl.a. PCBs massebalance i 3 tyske MSW viste at emissionen af PCB falder i løbet af opholdet i anlægget. Koncentrationen i affaldet (input) var 200 mg/ton (0,2 ppm) affald og samlet output var mellem 3,3 og 20,8 mg/ton affald (Johnke & Stelzner 1992). Dvs. en reduktion i PCB på 90-98 %.

I en canadisk MSWI og en "solid waste reduction unit (SWARU)" med ESP som renseanlæg blev PCB (og dioxin, chlorbenzener og chlorphenoler) kvantificeret i alle processtrømme inklusive affaldet, aske og skorstensemissioner (Ozvacic *et al.* 1985). Affaldet bestod af 50-59 % papir og tekstil, 11-18 % plast og gummi, 13-19 % glas og metal samt 11-19 % grønt affald. I SWARU'en blev affaldet først sønderdelt. PCB koncentrationen i 3 prøver af den brændbare del af affaldet var 107-123 ng/g i det sønderdelte affald og 107-1526 ng/g i det ikke-sønderdelte. Sønderdelingen gjorde tilsyneladende affaldet mere PCB-homogent. Udledning med aske var 0,05-0,6 mg PCB/ton brændbart affald, og skorstensemissionen beløb sig til 1-42 mg PCB/ton brændbart affald. Det var relativt meget, men anlæggene var også gamle.

Dyke (1998) refererer fra en tysk rapport (EFEU 1998) total-PCB-emissionsfaktorer for anlæg til forbrænding af husholdningsaffald til mellem 0,25 og 2500 µg PCB/ton (ng/g) affald. Analysemetoder var dog forskellige og ugennemskuelige. Det samme var rensningsteknologierne.

Sakai *et al.* (1999ab) udførte massebalanceberegninger per 1 ton affald for dl-PCB i en MSWI. De summerede først:

1. Mængden af dl-PCB udsendt med i emissionsluften, der blev beregnet ud fra koncentrationen i emissionsluften (ng TEQ/Nm³) ganget med mængden af emissionsluft som Nm³/ton affald (anslået til 5000 Nm³/ton affald) og divideret med 1000.
2. Mængden af dl-PCB i flyveaske, der blev beregnet ud fra koncentrationen i flyveaske (ng TEQ/g) ganget med mængden af flyveaske dannet ved forbrænding af 1 ton MSW-affald (anslået til 30 000 g/ton affald).
3. Mængden af dl-PCB i bundasken, der blev beregnet ud fra koncentrationen af dl-PCB i bundasken (ng TEQ/g) ganget med mængden af bundakse dannet ved forbrænding af 1 ton affald (anslået til 150 000 g/ton affald).

Resultatet af beregningerne er vist i Tabel 4.9:

Tabel 4.9: In- og output balance for et ældre japansk MSWI (Sakai et al. 1999a).

	Fraktion	Koncentration	Mængde/ koncentration/ton affald	Emission /ton affald	Total emission / ton affald	Input µg/ton affald
Total-PCB	Luft-emission	48 ng/Nm ³	5000 Nm ³	240 µg	1000 µg	13 000 – 33 000
	Flyveaske	26 ng/g	30 kg	790 µg		
	Bundaske	0,12 ng/g	150 kg	18 µg		
DL-PCB	Luft-emission	11 ng/Nm ³	5000 Nm ³	55 µg	140 µg	450-550
	Flyveaske	2,7 ng/g	30 kg	81 µg		
	Bundaske	0,012 ng/g	150 kg	1,9 µg		
DL-PCB (TEQ)	Luft-emission	0,23 ng TEQ/Nm ³	5000 Nm ³	1,2 µg	2,8 µg TEQ	0,13-0,29 µg TEQ
	Flyveaske	0,053 ng TEQ/g	30 kg	1,6 µg TEQ		
	Bundaske	0,00023 ng TEQ/g	150 kg	0,035 µg TEQ		
Total TEQ	Luft-emission	1,8-14 ng TEQ/Nm ³	5000 Nm ³	9-70 µg TEQ	160-220 µg TEQ	1,5 µg
	Flyveaske	5 ng TEQ/g	30 kg	150 µg TEQ		
	Bundaske	0,021 ng TEQ/g	150 kg	3,2 µg		

Det fremgår af tabellen, at der udsendes 7 gange mindre mængde dl-PCB som µg, men 5-10 gange mere dl-PCB som TEQ, end der var i det indfyrede affald. Desuden udsendes 10-30 gange mindre total PCB. Emissionen af dl-PCB som TEQ var >50 gange mindre end emissionen af PCDD/F som TEQ. Dette bekræfter, at PCB i affaldet nedbrydes ved forbrændingen, og nyt PCB dannes senere under processerne i affaldsforbrændingsanlægget. Samtidigt ændres PCB mønstret, og emissionen af dl-PCB'erne PCB126 og PCB169 var henholdsvis 49 og 12 gange større end indholdet i affaldet. Dette og mere ses i Tabel 4.10:

Tabel 4.10: Forholdet mellem indhold og emissioner for de enkelte PCB congenere (Sakai et al 1999a).

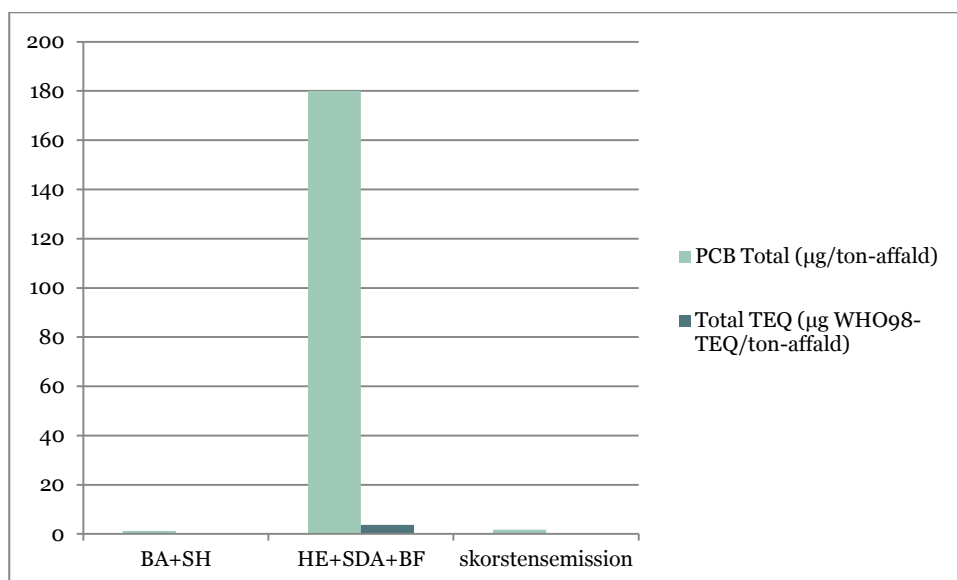
PCB Congener	IUPAC nr.	Indhold i affald µg-TEQ /t	Emissioner µg-TEQ /t affald	Ratio: Emissioner/ indhold i affald
3,3',4,4'-T ₄ CB	77	0,0042	0,0016	0,38
3,3',4,4',5-P ₅ CB	126	0,21	2,6	12
3,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	169	0,0037	0,19	49
2,3,3',4,4'-P ₅ CB	105	0,0086	0,0011	0,13
2,3,4,4',5-P ₅ CB	114	0,038	0,0015	0,040
2,3',4,4',5-P ₅ CB	118	0,019	0,0011	0,059
2',3,4,4',5-P ₅ CB	123	0,00098	0,00025	0,25
2,3,3',4,4',5-H ₆ CB	156	0,11	0,0074	0,69
2,3,3',4,4',5'-H ₆ CB	157	0,0026	0,0041	1,6
2,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	167	0,00011	0,000071	0,63
2,3,3',4,4',5,5'-H ₇ CB	189	0,00026	0,0018	6,8

Yderligere emissionsfaktorer er vist i Tabel 4.11:

Tabel 4.11: PCB emissionsfaktorer fra MSWI.

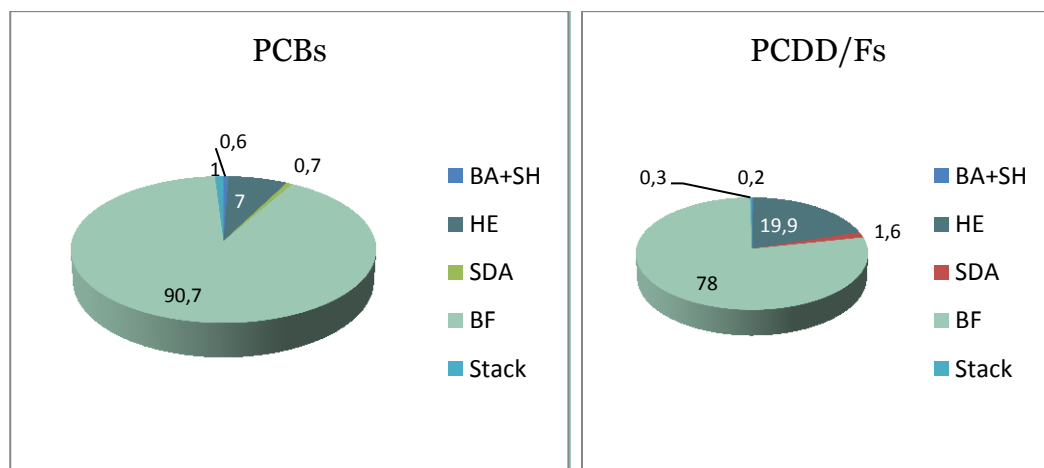
	DL-PCB emissionsfaktor µg TEQ/ton affald	Bemærkninger	Reference
Japan	0,18-1,0	Intet om rensning	Nakamura 1999, citeret fra Dyke 1998
Belgien	0,17	ESP/DS/BF	Boers <i>et al.</i> 1994
Japan 2009? Gen. af 35 MSWI	1,6	Kontrolleret forbrænding og god rensning	Sakai <i>et al.</i> 2009
Taiwan	3,68 (TEQ _{WHO98}) 183 µg PCB/ton affald	DS, BF, Ac C	Wang, Chen <i>et al.</i> 2010

De emissioner, der betyder mest, er asker fra renseanlægget. Emissionsfaktorer er vist i Figur 4.6:



Figur 4.6: Emissionsfaktorer for henholdsvis sum af bund- og overhederaske, sum af øvrige asketyper og skorstensemission (Wang *et al.* 2010).

Massefordelingen for de forskellige emissioner af PCB og dioxiner fra en MSWI med semitør rensning i Taiwan er vist i Figur 4.7. Det fremgår at en større masse ender i posefiltret for PCB end for dioxiner. Asker er i begge tilfælde den største emission kilde (Wang *et al.* 2010):



Figur 4.7: Massefordelingen af PCB og dioxin (%) i henholdsvis sum af bund- og overhederaske (BA+SH), kedelaske (HE), halvtørasker (SDA), posefilteraske (BF) samt skorstensemission fra en MSWI i Taiwan (Wang *et al.* 2010).

Figur 4.7 viser, at der er en mindre forskel i massebalancen for PCB og dioxin. For PCB undslipper mere gennem skorstenen og relativt mere opsamles i posefiltret. Da PCB generelt er mere flygtigt end PCDD/F kan PCB måske i højere grad nå helt frem til posefilteret, inden det udskilles.

I en belgisk undersøgelse blev massebalancen for POP-stoffer, inkl. PCB og dioxin, undersøgt i tre tilfælde (Van Caneghem *et al.* 2010a):

1. En roterende ovn til forbrænding af farligt affald, hvor input af PCB i affaldet var flere hundrede gange større end output, så der skete en klar destruktions.
2. En MSWI med ristovn, der forbrændte husholdningsaffald, og her var PCB output 10 000 gange mindre end input på 3,4-13,5 kg PCB per år. Også her skete en destruktions.

3. Samme MSWI, som medforbrændte plast fra elektronik affald (3 %) og bilshredder affald (5 %), havde et PCB input på 27-1300 kg årligt, og inputtet blev vurderet til at være 20-200 gange større end output.

I året 2006 var emissionen af PCB til luften fra affaldsforbrænding i hele Japan 9,1 kg (Sakai *et al.* 2009). Det var kun 1,5 % af den totale emission til luften af PCB. Emissionsfaktoren for total-PCB var 72 µg/ton affald, hvad der var næsten 100 gange mindre end emissionsfaktoren på 6300 µg/ton affald angivet i CORINAIR 2007.¹¹

4.9 PCB emission fra forbrænding af shredder- og RDF-affald

Der foreligger en japansk undersøgelse af massebalancen for PCB ved afbrænding af 100% shredderaffald (Ishikawa, Noma *et al.* 2007). Massebalancen er vist i Tabel 4.12:

Tabel 4.12: PCB massebalance for afbrænding af bilshredder affald (Ishikawa, Noma *et al.* 2007).

Bilshredder	Indhold i affald/ brændsel	Røggas				Flyve- aske	Bund- aske
		Ovnudgang	Indgang posefilter	Udgang posefilter	Skorstens- emission		
PCB kon- centration	90 000 ng/kg*	92 000 ng/Nm ³	190 ng/Nm ³	150 ng/Nm ³	41 ng/Nm ³	1100 ng/kg	1700 ng/kg
	8,2 ng TEQ _{WHO} /kg	110 ng TEQ _{WHO} / Nm ³			0,0051 ng TEQ _{WHO} / Nm ³		
PCB mængde	684 000 ng	1,2 x 10 ⁷ ng	26 600 ng	21 000 ng	9680 ng	561 ng	5830 ng
Prøve- mængde	7,6 kg	140 Nm ³	140 Nm ³	140 Nm ³	236 Nm ³	0,52 kg	3,43 kg
Relativt PCB niveau	1	19	0,039	0,031	0,013	0,0008	0,0085

*Meget lave koncentrationer, formentlig enhedsfejl.

Som det fremgår af tabellen, sker der en betydelig dannelse af PCB ved den primære forbrænding (op til 20 x indholdet i affaldet), som fjernes ved rensningen af røggassen. I forhold til PCB-indholdet i affaldet fjernes 98,7 % ved rensningen inden skorstensemissionen. I forhold til mængden af PCB ved ovnudgangen sker der en reduktion på mere end 99 %. De højtchlorerede PCB (hepta- til decachlor-PCB) dominerer i emissioner fra afbrænding af shredder affald.

De højere PCB koncentrationer i røggassen fra bilshredder affald skyldes muligvis et større indhold i affaldet af metaller, som kobber og jern, der katalyserer dannelsen af aromatiske chlorforbindelser (dioxin, PCB etc.).

Samme forfattere har også udført massebalance undersøgelser af afbrænding af "Refuse Derived Fuels" (RDF). Massebalancen er vist i Tabel 4.13:

¹¹ The Core Inventory of Air Emission in Europe, *EMEP/CORINAIR Emission Inventory Guidebook* 2007.

Tabel 4.13: PCB massebalance i RDF afbrænding (Ishikawa, Noma *et al.* 2007).

RDF	Indhold i affald/brændsel	Røggas				Flyve- aske	Bund- aske
		Ovn- udgang	Indgang posefilter	Udgang posefilter	Skorstens- emission		
PCB koncen- tration	54 000 ng/kg	8100 ng/Nm ³	31 ng/Nm ³	35 ng/Nm ³	14 ng/Nm ³	7900 ng/kg	1000 ng/kg
	2,9 ng TEQ _{WHO} / kg	16 ng TEQ _{WHO} / Nm ³			0,00006 TEQ _{WHO} / Nm ³		
PCB mængde	540 000 ng	1 130 000 ng	4340 ng	5040 ng	2240 ng	2110 ng	948 ng
Prøvemængde	10 kg	140 Nm ³	140 Nm ³	144 Nm ³	160 Nm ³	0,267 kg	0,948 kg
Relativt PCB niveau	1	2,1	0,0073	0,0093	0,0041	0,0039	0,0018

Det fremgår, at der sker en PCB dannelse i det primære forbrændingskammer, men efterbrænding og diverse filtre nedsætter emissionen flere hundrede gange. De dominerende PCB congenere var blandt dichlor- til pentachlor-PCB'er.

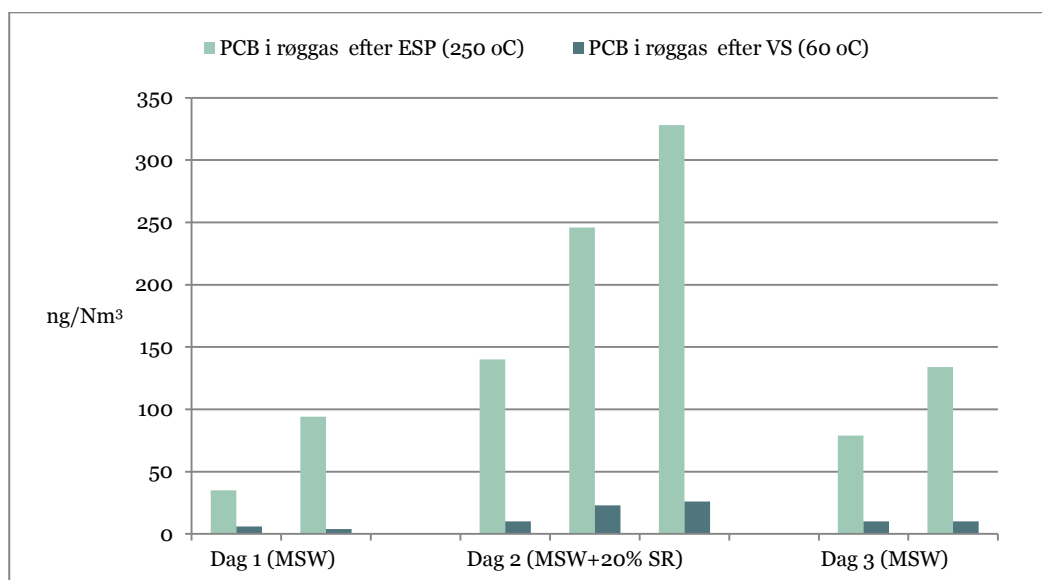
4.10 PCB emission ved medforbrænding

Nogle undersøgelser viser at, hvis der er PVC i affaldet, så kan det øge luftemissionen af PCB. I en tysk MSWI betød tilsætning af 1 % PVC til affaldet, at PCB koncentrationen i røggas blev forøget 30 gange fra 0,5 til 15 µg/Nm³ (Johnke & Stelzner 1992).

En undersøgelse af Funcke *et al.* (1998) viste, at medforbrænding i en tysk MSWI med 20 eller 30 % bilshredder affald ikke ændrede dioxinkoncentrationen i røgassen signifikant. PCB blev ikke undersøgt.

Forsøg i Schweiz med medforbrænding af non-metallic shredder affald sammen med MSW viste forøgede koncentrationer af PCDD/F og PCB i kedelasken, og asken havde mindre stabilitet overfor udvaskning (citeret fra Zevenhoven & Saeed 2003).

I Sverige har man lavet et forsøg med medforbrænding af 20 % shredderaffald i en MSWI (Redin *et al.* 2001). Den første dag blev MSW forbrændt. Dag 2 var der medforbrænding af 20 % shredderaffald (SR) med 80 % MSW, mens der på dag 3 igen kun blev indfyret med MSW. Røggas for analyse af organiske forureninger blev opsamlet i løbet af 2 timer og samtidigt ved to parallelle målepunkter, to gange på dag 1 og 3 samt 3 gange på dag 2. Der var nogle ændringer i emissionen af metaller m.v., men det mest kritiske var, at røggaskoncentrationen af PCB steg 2-5 gange fra dag 1 til dag 2 både for første prøveopsamlingssted efter ESP og for andet prøveopsamlingssted efter vådskrubber. På dag 3 kom koncentrationerne ikke helt tilbage til udgangsniveauet, så der blev konstateret en "memory/residual" effekt (se Figur 4.8).



Figur 4.8: PCB i røggas opsamlet 2 steder i en MSW - med og uden medforbrænding (Redin *et al.* 2001).

Desuden var PCB i bundasken PCB 4-5 gange forøget ved medforbrændingen fra 90 til 435 ng/g med en "memory/residual" effekt dag 3. Derimod var PCB i flyveaske og procesvand stort set uændret. Undersøgelsen viste, at forbrændingsprocessen i den pågældende MSWI ikke fuldstændigt nedbrød PCB indholdet i shredder affaldet, men at den totale emission af PCB alligevel var mindre end indholdet i det afbrændte affald.

En belgisk undersøgelse af nedbrydning og dannelse af dioxiner ved medforbrænding af bilshredder affald viste ud fra PCDD/F kongener mønstrene, at dioxin i affaldet blev destrueret, og nyt dioxin med et andet kongener mønster blev dannet ved forbrændingen (Van Caneghem, Vermeulen *et al.* 2010). Medforbrænding af bilshredder affald resulterede i op til 10 gange forøgede dioxinkoncentrationer i aske og røggas. Men da de dannede dioxiner var mere højtchlorerede og havde lavere TEF-faktorer, blev emissionen udtrykt i TEQ ikke væsentlig anderledes pga. medforbrændingen. I en overlappende publikation af de samme forfattere blev det udtrykt klart, at POP-stoffer, inklusive PCB og dioxin, i affaldet blev effektivt nedbrudt, og den senere dannelse af nye POP-stoffer under afkølingen af røggassen syntes for det meste at være uafhængig af POP-koncentrationen i det afbrændte affald (Van Caneghem *et al.* 2010b).

I forsøg med medforbrænding af 12,4 % shredder affald bestående af glas, gummi, træ, plastic, skumgummi, stofstykker, mv. og opblandet i husholdningsaffaldet på Amagerforbrænding var indholdet af PCB₇ i shredder affaldet 4,5-8,8 mg/kg TS x 5 = 22-44 mg/kg, eller lige under grænsen for farligt affald (Nordenskov, 2013). Koncentrationen af PCB₇ i rengassen efter rensning og inden skorsten var 10-12 ng/Nm³ eller 50-60 ng/Nm³ efter multiplikation med faktoren 5. Denne værdi svarer til litteratordata for afbrænding af shredder affald. Den var sammenlignelig med koncentrationen målt i den ene referenceovn med normalt affald, men 10 gange højere end mere forventede koncentrationen målt i den anden referenceovn. Dette kunne tyde på, at det normale affald ikke var normalt, men PCB kontamineret. Dette burde have givet anledning til yderligere kontrolmålinger. Dioxinkoncentrationen i rengassen var i alle tilfælde <0,002 ng I-TEQ/Nm³ – inklusive dl-PCB – en urealistisk lav værdi. Slaggen og flyveasken blev ikke analyseret for PCB, og bortset fra PCB₁₁₈ (0,4-1,1 ng/Nm³) blev dl-PCB ikke målt i rengassen. Den reviderede rapport mangler analysedetaljer. Ingen dobbeltbestemmelser.

I et japansk forsøg med medforbrænding i en MSWI af kemisk affald indeholdende polychlorerede naphthalener (PCN) i gummiremmen blev der ved forbrændingen dannet både PCN, dioxin og dl-PCB, men det meste blev igen nedbrudt ved den sekundære forbrænding, og resten blev fjernet ved

røggasrensningen (Noma *et al.* 2006). Den formodede PCN koncentration i MSW affald var 34 ng/g. Ved tilsætning af 5 mg/kg og 150 mg/kg PCN-holdig gummi til MSW blev PCN koncentrationen vurderet til henholdsvis 48 og 454 ng/g. Røggasprøver blev opsamlet ved udgang af ovn, indgang af posefilter, udgang af posefilter og skorstensemission. Desuden blev flyve- og bundaske analyseret. De endelige skorstensemissioner var i alle tilfælde mindre end 0,1 ng TEQ/Nm³, og heraf var bidraget fra dl-PCB kun 1,5-2,2 % (TEQ_{WHO1989}). Konklusionen af undersøgelsen var, at tilsætningen af PCN ingen indflydelse havde på luftemissionen af PCN, dl-PCB og dioxin til miljøet.

4.11 PCB emission ved forbrænding af kemisk og medicinsk affald

Medicinsk affald indeholder forholdsvis meget PVC, som kan være forklaringen på af afbrænding af hospitalsaffald producerer mere dioxin og PCB end husholdningsaffald. Johnke & Stelzner (1992) fandt at der blev dannet 30 gange mere PCB ved afbrænding af MSW-affald tilsat 1 % PVC end uden PVC tilsætning.

I forbindelse med forsøg med medforbrænding af træ og medicinsk affald skete der en meget stor emission af både dioxiner (148 000 ng TEQ_{WHO}/Nm³) og PCB (2750 ng TEQ_{WHO}/Nm³), og der var en korrelation mellem disse to stofgruppers emission (Pandelova *et al.* 2008). I disse forsøg modvirkede tilsætning af ammoniumsulfat dannelsen af dioxin og PCB.

En høj koncentration af dl-PCB (1,5 %) i farligt affald afbrændt ved 1100 °C havde ingen indflydelse på *de novo* dannelsen af dl-PCB i forbrændingsanlægget under afkølingen af røggassen (Van Caneghem *et al.* 2014). Den høje temperatur i forbrændingszonen i dette anlæg kan være forklaringen på at PCB indholdet i affaldet ingen betydning havde.

5. Vurdering af det videnskabelige grundlag for de konklusioner, der kan uddrages af undersøgelserne

Litteraturen om undersøgelser af PCB's forekomst, destruktion og dannelse strækker sig over knapt 40 år. I denne periode er der sket meget store fremskridt både med hensyn forbrændingsteknologi, røgrensningsteknologi, emissionsmålemetoder og kemiske analysemetoder. Disse fremskridt er sket i forskellig takt og med forskellig måde i de forskellige lande. Tidsudviklingen og geografiske forskelle betyder, at det er vanskeligt direkte at sammenligne nye og gamle resultater fra forskellige lande. Nyere litteratur fra sammenlignelige lande og -teknologier vil derfor have størst vægt i bedømmelsen.

PCB i affaldsforbrænding er ikke så velstuderet som dioxin (PCDD/F), da der ikke er en grænseværdi, der skal overholdes, men mekanismen for dannelsen af dioxinlignende PCB formodes at være meget analog til dannelsen af dioxin i røggassen. Det betyder, at det kan være relevant at inddrage dioxindata i vurderingen af PCB's skæbne i affaldsforbrændingsanlæg.

Der er foretaget både rutinemæssige og mere forskningsbaserede emissionsmålinger i felten og forskningsbaserede emissionsmålinger i pilotanlæg i laboratorier samt teoretiske undersøgelser af mekanismer mv. Her vil feltmålinger have størst vægt i vurderingen.

Desuden har den indførte restriktive lovgivning betydet, at PCB koncentrationen i emissioner, i miljøet, i produkter og hermed i affaldet faldet igennem perioden. Dette betyder igen, at den nyere litteratur er mest relevant.

De enkelte undersøgelser har anvendt forskellige analyse- og kvantificeringsmetoder for PCB, bl.a. fordi der i perioden er sket en rivende udvikling i de kemiske analysemetoder og analyseinstrumenter, så følsomhed og specificitet er ekstremt forbedret. Nu kan man rutinemæssigt bestemme congener-specifikke sporkoncentrationer af alle PCB, og specielt for de dioxinlignende var dette tidligere en udfordring. Ved sammenligninger er det vigtigt om muligt at korrigere for analysemetodeforskelle og tage hensyn til hvilke PCB congenere, der er kvantificeret.

For kvantificering af de dioxinlignende PCB er anvendelse af toksicitets ækvivalens faktorer (TEF) meget vigtig. Derfor har de mange ændringer gennem årene af TEF-værdierne betydning ved sammenligning af resultaterne fra de forskellige undersøgelser, som benytter forskellige TEF-værdier. De opgivne data tillader sjældent en omregning til andre TEF-faktorer.

Nogle forskergrupper har særlig megen og lang erfaring på området, som er fornuftig at støtte sig til. Det gælder især svenske, tyske, belgiske, japanske, koreanske og taiwanesiske forskere. Det er i

den forbindelse betryggende at to nyere publikationer fra Taiwan (Wang, Chen *et al.* 2010) og fra Belgien (Van Caneghem *et al.* 2014) stort set kommer til samme konklusioner.

6. Hvilke konklusioner kan drages?

Udover ønsket om en litteraturundersøgelse har Miljøstyrelsen ønsket fire konkrete spørgsmål besvaret (se Kapitel 1):

1) Hvordan opfører PCB sig under forbrænding i et konventionelt forbrændingsanlæg?

PCB-forurening af affald, som mest består af ndl-PCB, tilført et konventionelt forbrændingsanlæg vil, hvis anlægget kører optimalt, blive nedbrudt til >90 %, som det fremgår bl.a. i afsnit 4.3.

2) Hvilke nedbrydningsstoffer kan opstå?

Det fremgår bl.a. af afsnit 4.3, at samtidigt med, at PCB i affaldet tilsyneladende nedbrydes næsten fuldstændigt ved forbrændingen, så nydannes der 10 gange mere dl-PCB i kedlen og ved afkøling af røggassen.. Det nedbrudte PCB kan muligvis være forstadie (precursor) for dioxindannelse (se afsnit. 4.3).

3) Hvor vil ikke-nedbrudt PCB afledes fra affaldsforbrændingsanlæg?

Ikke-nedbrudt PCB vil sammen med det nydannede PCB ende i slagge, kedelaske, røggasser, flyveaske, skorstensemission, spildevand samt i øvrige røggasrensingsprodukter. Det meste vil normalt blive opsamlet i dioxinfiltret. Et eksempel er vist i Figur 4.6 og Figur 4.7, hvor >90 % af PCB opsamles i posefiltret, mens meget lidt (1 %) vil emitteres gennem skorstenen til omgivelserne. For PCB opsamledes i dette tilfælde relativt mere i posefiltret, men en højere procentdel emitteres gennem skorstenen end tilfældet var for Dioxin.

4) Optages PCB tilstrækkeligt i dioxinfilteret, og i givet fald hvilke koncentrationer kan findes i dioxinfilteret?

Som illustreret i Figur 4.7. opsamles mere end 90 % af det dannede PCB i posefiltret og kun 1 % undslipper gennem skorstenen. I andre undersøgelser af anlæg med andre renseanlæg kan en stor del af PCB'en optages i elektrofilterstøv eller i andre dele af renseanlægget, så relativt mindre PCB vil optages i dioxinfiltret.

Koncentrationer af PCB i dioxinfilterasken afhænger af, hvor meget PCB der dannes, og hvor effektivt filteret er. Koncentrationen kan typisk være 3 ng/g eller 0,06 ng PCB-TEQ_{WHO98}/g aske, som det fremgår af Figur 4.4. I Tabel 4.8 fra andre undersøgelser angives et bredt spektrum af koncentrationer, så der kan ikke gives en entydig værdi.

7. Øvrige relevante bemærkninger og konklusioner

7.1 PCB

PCB (polychlorede biphenyler) er en kemisk familie med 209 forskellige medlemmer (congenerer), der hver har et unikt nummer, fx PCB153. PCB blev tidligere markedsført som meget stabile, ikke-brændbare og elektrisk isolerende olier med handelsnavne som fx Aroclor, Clophen og Kanechlor. Disse handelsprodukter indeholdt forskellige blandinger af omkring 100 forskellige congenerer, med forskelligt congener mønster/profil og med forskelligt chlor-indhold indikeret med et suffiks til handelsnavnet.

De nyttige egenskaber betød tidligere en udbredt anvendelse af PCB i bl.a. forskelligt elektrisk udstyr og apparater, hydraulikvæsker og byggematerialer fra 1950'erne og indtil stoffet blev forbudt 20-30 år senere, fordi PCB opførte sig som en miljøgift med stabilitet og lang opholdstid i miljøet, bioakkumulering i dyr og mennesker med stigende koncentrationer gennem fødekæder og høje koncentrationer i vore fødevarer.

Med hensyn til toksicitet deles PCB ofte i to hovedgrupper, hvor de 12 mest toksiske congenerer kaldes dioxinlignende (dl-PCB) pga. slægtskab med "dioxiner og furaner" (PCDD/F), og ligesom for disse angives koncentrationer af dl-PCB også som toksicitetsækvivalenter (TEQ) på basis af individuelle toksicitetsækvivalensfaktorer (TEF). De øvrige congenerer, der kaldes ikke-dioxinlignende (ndl-PCB), har en anden og mindre kronisk toksicitet, og koncentrationer angives for de enkelte congenerer eller for summen af normalt 6-7 repræsentative indikator congenerer (PCB₆/PCB₇), der typisk andrager 20 % af total-PCB, som derfor kan beregnes ved en multiplikation med en faktor 5.

7.2 PCB i affald

De mange tidligere tekniske anvendelser af PCB betød ikke kun en global spredning i miljøet, men betød også at mange fysiske produkter og materialer og dermed samfundets affald blev forurenet med mindre mængder af PCB, der kunne undslippe til miljøet ved affaldsbehandlingen. PCB er omfattet af POP-forordningen af 2004, der har som overordnet målsætning, at forhindre udslip af POP-stoffer i miljøet, hvor det er muligt.

I Danmark bortskaffes det meste husholdningsaffald ved forbrænding i større forbrændingsanlæg med omfattende røggasrensning, der er nødvendig for at overholde de for affaldsforbrændingsanlæg i lovgivningen fastsatte luftemissionsgrænseværdier, inkl. den for "dioxiner" (PCDD/F) gældende på 0,1 ng I-TEQ_{PCDD/F}/Nm³ tør røggas og 11 % O₂. TEQ for de dioxinlignende PCB er i Danmark ikke inkluderet i denne grænseværdi, men erfaringer fra bl.a. Tyskland tyder på, at det ikke gør nogen signifikant forskel at medtage TEQ fra dl-PCB. I Danmark har der siden 1990 været en generel luftemissionsgrænseværdi på 0,1 µg/Nm³ (100 ng/Nm³) for PCB. Grænseværdien blev fastsat på baggrund af forsøg med destruktion af PCB-holdigt affald på Kommunekemi i Nyborg, og med henblik på regulering af anlæg, der forbrænder PCB-holdige

affaldsprodukter, hvor en effektiv forbrænding kunne sikre overholdelse af grænseværdien (Schleicher 2013).

Miljøstyrelsen har senere i et notat af 23. maj 2003 understreget, at grænseværdien ikke tager højde for de enkelte virksomheders luftmængder, hvorfor anlæg med store luftmængder eventuelt burde have en lavere grænseværdi, mens anlæg med små luftmængder kan have svært ved at overholde grænseværdien. Miljøstyrelsen har ikke vurderet, hvorvidt grænseværdien er relevant for affaldsforbrændingsanlæg, men normalt vil affaldsforbrændingsanlæg ikke har problemer med at overholde grænseværdien.

Normalt kontrolleres/analyseres forbrændingsegnet affald ikke for PCB-indhold, med mindre der er konkret mistanke. Der findes derfor ikke gode PCB-data for Danmark for husholdningsaffald, men for husholdningsaffald i Europa er $<0,4$ mg PCB /kg (ppm) foreslået.

Det er ikke undersøgt, men man må forvente, fordi dl-PCB i særlig grad akkumuleres i fødekæder, at den biologiske del af affaldet vil indeholde forholdsvis mere dl-PCB end de mere brændbare affaldsfraktioner, hvor undersøgelser i udlandet viser at PCB mønstret svarer meget godt til PCB mønstret i handelsprodukter. De seneste målinger af PCB i byaffald (MSW-affald) i Japan viste indhold på 8-11 µg PCB/kg (ppb), hvoraf ca. 5-7 % var dl-PCB. De mest forekommende congenere var PCB₁₁₈, PCB₁₀₅ og PCB₁₈₀, og PCB kongener mønstret lignede PCB kongener mønstret i handelsprodukter.

Der er mange udenlandske undersøgelser af PCB i shredderaffald, der rapporterer PCB indhold i shredderaffald på fra 1,7 til 320 mg/kg, men et mere realistisk interval er 5-14 mg/kg. I Europa er det vurderet, at det meste shredderaffald indeholder < 10 mg PCB/kg eller i gennemsnit omkring 5 mg PCB/kg. I nogle tilfælde indeholder shredderaffald fra biler højere PCB koncentrationer, i andre tilfælde lavere koncentrationer end andet produktaffald. Affaldets sammensætning varierer så meget, at en konkret kontrolanalyse er at anbefale. Under alle omstændigheder tyder de foreliggende data på, at shredderaffald typisk indeholder 10 gange så meget PCB som almindeligt husholdningsaffald.

To prøver af dansk shredderaffald er nyligt analyseret for PCB og der blev fundet et indhold på henholdsvis 0,2 og 1,3 mg 5xPCB₇/kg. Der var tale om meget lave koncentrationer i forhold til hvad der angives som typisk i udenlandske undersøgelser, og det er uklart i hvor høj grad disse to prøver er repræsentative for shredderaffald, som bliver eller ønskes afbrændt sammen med husholdningsaffald. Desuden var der stor forskel på de to resultater, både mht. niveau og PCB mønster. Der blev desuden ikke lavet dobbeltbestemmelser, så disse målinger kan ikke bruges til andet end at vise, at der er behov for yderligere undersøgelser af bedre kvalitet.

7.3 Nedbrydning af PCB ved affaldsforbrænding

Selvom PCB er organiske stoffer, så betyder det store chlor-indhold, at PCB ikke er brændbart. Dette var en af årsagerne til den tidligere anvendelse i bl.a. større elektriske apparater, som fx transformatorolie, så apparaterne blev mindre og kunne opstilles indendørs.

PCB i affald vil heller ikke direkte brænde i affaldsforbrændingsanlæg, men PCB kan afhængigt af opholdstid og temperaturer nedbrydes til mindre bestanddele, ved de høje temperaturer (>850 °C), der hersker i forbrændingsovnen og efterforbrændingszonen i affaldsforbrændingsanlæg.

De fleste undersøgelser i forskellige typer af forbrændingsanlæg har vist, at kun en meget lille del af det PCB, som forekommer i affaldet, overlever forbrændingsprocessen og ender i rågassen, og at det meste indfyrede PCB destrueres undervejs. I forbrændingsanlæg for farligt affald, der er mest "tunet" til at nedbryde chlorholdigt affald bl.a. ved at operere med højere

forbrændingstemperaturer ($>1000^{\circ}\text{C}$), nedbrydes mere end 99,9 % af det PCB, der var i affaldet. I almindelige affaldsforbrændingsanlæg er nedbrydningen af PCB mindre og variabel, men over 90 %.

Det PCB, som overlever forbrændingsprocessen, vil ved de høje temperaturer ved forbrændingen være luftformigt som en del af røgassen, men efterhånden, som denne afkøles, vil det overlevende PCB kondenseres på og adsorberes til kedel- og flyveaskepartiklerne.

7.4 Nydannelse af dl-PCB ved affaldsforbrænding

Samtidigt med, at det meste ikke-dioxinlignende PCB, som dominerer i affaldet, bliver destrueret, sker der en nydannelse af dioxinlignende PCB, der, angivet som TEQ, øges 10 gange i forhold til indholdet i affaldet. Jo hurtigere afkøling af røgassen til $< 250^{\circ}\text{C}$, des mindre dl-PCB dannes. Blandt de dannede dl-PCB dominerer PCB₁₂₆ fulgt af PCB₇₇ og PCB₁₆₉. Det er samtidigt de congenere, der har de største TEF-værdier (mest giftige). PCB congener mønstret i røgassen er meget forskelligt fra mønstret i affaldet, men i løbet af rensningsprocessen ændres PCB mønstret kun meget lidt.

Dannelsen af dl-PCB formodes at være meget analog til dannelsen af dioxin i røgassen, der sker ved heterogene kemiske reaktioner i flere trin på flyveasken, hvor der enten indgår "precursor" kemikalier (fx chlorbenzener), eller sker en "de novo" syntese ud fra carbon/carbonhydrider og chlor/hydrogenchlorid med kobberchlorid som katalysator.

Laboratorieforsøg og undersøgelser i pilotanlæg har vist, at dannelsen af dl-PCB kræver luftoverskud og en temperatur på mindst 250°C , og dannelsen har et maksimum ved omkring 350°C . Allerede ved 500°C eller ved lavt oxygentryk kan PCB på flyveasken nedbrydes igen.

Samtidigt med dannelsen af dl-PCB i røgassen, sker der en endnu større dannelse af dioxiner og furaner (PCDD/F) ved lignende og mere velstuderede processer, så hvor PCB's andel af total-TEQ var 19 % i affaldet, ændrede det sig til mindre end 3,5 % i røgassen. Der er imidlertid også undersøgelser, som konkluderer, at dannelsen af PCB har en anden mekanisme end PCDD/F, og at sammenhængen mellem PCB og PCDD/F skyldtes, at PCB var precursor til specielt PCDF.

7.5 Rensning af røggasser for PCB

En jævn og konstant anlægsdrift kan formindske dannelsen og emissionen af PCB (og dioxin) fra affaldsforbrændingsanlæg betydeligt, idet emissionerne typisk pga. af "memory" effekt øges 2-10 gange ved start-up og nedlukning af anlægget indtil "steady state" opnås igen.

Der er sket mange fremskridt gennem årene, og der findes nu forskellige effektive metoder til at rense røggassen inden denne bliver udledt til omgivelserne igennem skorstenen. Generelt vil rensningsudstyr, der opererer ved temperaturer på under 200°C , være mest effektive til at tilbageholde PCB (og dioxin). Tekstil-/posefiltre (BF/FF) med forudgående indblæsning af aktivt kul forekommer til at være mest effektive, da disse filtre opererer ved passende lave temperaturer, og det allerede afsatte materiale i posefiltret øger afsætningen af yderligere materiale.

Med disse metoder kan >99 % af dl-PCB fjernes fra røgassen. Fx i et tysk anlæg blev en dl-PCB koncentration på 0,01-0,08 ng TEQ_{WHO}/Nm³ lige efter ovnen til $<0,00002$ ng TEQ_{WHO}/Nm³ i skorstenen. PCB mønstret i skorstensemissionen domineredes af PCB₁₂₆ fulgt af PCB₇₇ og PCB₁₆₉, så det er begrænset med ændringer af PCB mønstret i løbet af røggasrensningen. I de tilfælde, hvor der også blev målt dioxin (PCDD/F), viste det sig, at emissionen af TEQ_{PCB} typisk var 5-10 % af TEQ_{PCDD/F}.

I et moderne dansk anlæg blev der i tre omgange målt mellem $<0,6$ og $1,3 \text{ ng PCB}_6/\text{Nm}^3$. Undersøgelserne er dog mangelfulde pga. enkeltbestemmelser, lav følsomhed af analysen, så mange congenere var under detektionsgrænsen, manglende multiplikation med faktor 5 og manglende bestemmelse af dl-PCB.

7.6 PCB i asker fra affaldsforbrænding

Jo mere PCB der er i affaldet des mere PCB akkumuleres i bundasken. Typiske niveauer i bundaske fra Japan var $0,6 \text{ ng PCB/g}$ eller $0,00085 \text{ ng TEQ}_{\text{PCB}}/\text{g}$. Mønstret for dl-PCB i bundasken domineres af PCB₁₁₈, PCB₁₀₅ og PCB₇₇, som det også er tilfældet med dl-PCB i handelsprodukter og affald. I kedelasken er derimod kun PCB₇₇ dominerende, mens PCB mønstret for de øvrige asketyper er nogenlunde det samme. I flyveaske dominerer PCB₇₇ og PCB₁₂₆.

PCB koncentrationen i kedelaske er typisk 20 gange højere end i bundasken, og flyveakse indeholder endnu mere. Flyveasken fra posefilter dominerer også mængdemæssigt, så mindre mængde PCB slipper ud til omgivelserne gennem skorstenen. I et moderne anlæg andrager skorstensemissionen af PCB mængdemæssigt kun 1 % og askerne 99 %.

7.7 Medforbrænding af specialaffald

Ved afbrænding af MSW dannes der op til 10 gange mere dl-PCB, end der var i affaldet. Afbrænding af 100 % bilshredder affald med et relativt højt PCB indhold resulterede i 20 gange mere PCB i rågassen, end der var i affaldet. Ved afbrænding af RDF, der havde et lavere PCB indhold, øgedes PCB kun 2 gange. PCB-indholdet i bundasken var også forøget, når PCB-indholdet i affaldet var højere. PCB koncentrationen i skorstensemissionen fra RDF (lavere PCB indhold) afbrænding var lavere ($0,45 \text{ ng}/\text{Nm}^3$) end fra afbrænding af bilshredder affald ($0,99 \text{ ng}/\text{Nm}^3$), der havde højere PCB-indhold.

Ved medforbrænding af shredderaffald i et almindeligt affaldsforbrændingsanlæg kunne der konstateres en forøget PCB koncentration i form af 2-5 gange øget PCB i røggasser og i bundaske, men skorstensemissionen af PCB var ikke væsentligt forøget. For dioxin var koncentrationsforøgelsen ved medforbrænding op til 10 gange.

7.8 Konklusion

For at nedbringe PCB emissionen fra affaldsforbrænding mest muligt

- Så skal affaldet indeholde så lidt PCB som muligt. Medforbrænding af shredderaffald og lignende vil i de fleste tilfælde øge PCB koncentrationen af affaldsblandingen og typisk øge PCB koncentrationen i rågassen og i bundasken 2-5 gange.
- Forbrændingsprocessen skal være så optimal mht. temperatur, opholdstid, oxygentryk som muligt. Derved bliver mest PCB i affaldet nedbrudt.
- En hurtig og effektiv nedkøling af rågassen til under 250°C formindsker nydannelsen af dl-PCB mest muligt. Blandt de dannede dl-PCB dominerer PCB₁₂₆ fulgt af PCB₇₇ og PCB₁₆₉. Det er samtidigt dem med de største TEF-værdier (mest giftige).
- En jævn og konstant anlægsdrift er ligeledes vigtig, da start-op og nedlukning af anlægget mindsker nedbrydningen af PCB og øger nydannelsen og emissionen af PCB (og dioxin) fra affaldsforbrændingsanlæg betydeligt pga. af "memory" effekter.
- Et "dioxin-filter" kan opsamle de fleste PCB i røggassen/flyveasken, så udledningen til omgivelserne gennem skorstenen bliver meget lille og ubetydeligt.

Hvis et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg kører "steady-state" og optimalt mht. forbrændingsprocessen, rensningen af røggassen er fuldkommen effektiv samt restprodukterne bliver håndteret med omhu, så vurderes det, at det med den nuværende viden vil være uproblematisk at forbrænde affald med op til 10 mg PCB/kg. Denne værdi benyttes i øvrigt som acceptværdi af tyske forbrændingsanlæg. Der savnes undersøgelser til belysning af, hvad der sker ved afbrænding af affald med endnu højere PCB-koncentrationer i et konventionelt anlæg.

Begrundelsen er, at de få foreliggende udenlandske undersøgelser af medforbrænding af shredderaffald, der typisk indeholdt 5-10 ppm PCB, har vist, at anlæg med effektive filtre og konstant drift ikke signifikant har øget PCB emission igennem skorstenen. Dog bliver de opsamlede askefraktioner mere PCB kontaminerede og kan ændre egenskaber.

Det har ikke i denne undersøgelse været muligt at lave en fyldestgørende vurdering af, hvilke litteraturdata, der direkte kan overføres til forholdene på de enkelte danske anlæg, og dermed lave en detaljeret sammenligning og vurdering. En sådan grundigere undersøgelse evt. med PCB målinger bør overvejes.

Referencer

Abad E, Martínez K, Caixach J, Rivera J (2006). Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like PCBs in flue gas emissions from municipal waste management plants. *Chemosphere* 63: 570–580.

Ahlborg UG, Becking GC, Bimbaum LS, Brouwer A, Derks HJGM, Feeley M, Golor G, Hanberg A, Larsen JC, Liem AKD, Safe SH, Schlatter C, Waem F, Younes M, Yrjanheikki E (1994). Toxic equivalent factors for dioxin like PCBs. *Chemosphere* 28: 1049-1067

Andersson P, Rappe C, van Bavel B, Takeda N (1996). Results from the second round of the international inter-calibration study on PCDD, PCDF and planar PCB in a fly ash extract. *Organohalogen Compounds* 27: 427-432.

Ballschmiter K, Niemazyk R, Schafer W, Zoller W (1987). Isomer-specific identification of polychlorinated benzenes (PCBz) and -biphenyls (PCB) in effluents from municipal waste incineration. *Fresenius Z Anal Chem* 328: 583-587.

Behnisch PA, Hosoe K, Shiozaki K, Kiryu T, Komatsu K, Schramm K-W, Sakai S-I (2002a). Melting and incineration plants of municipal waste. *Environ Sci & Pollut Res* 9 (5): 337-344.

Behnisch PA, Hosoe K, Shiozaki K, Ozaki H, Nakamura K, Sakai S (2002b). Low-Temperature thermal decomposition of dioxin-like compounds in fly ash: combination of chemical analysis with in vitro bioassays (EROD and DR-CALUX). *Environ Sci Technol* 36: 5211-5217.

Benfenati E, Mariani G, Fanelli R, Zuccotti S (1991). "De novo" synthesis of PCDD, PCDF, PCB, PCN and PAH in a pilot incinerator. *Chemosphere* 22: 1045-1052.

BIPRO (2005). *Study to facilitate the implementation of certain waste related provisions of the Regulation on Persistent Organic Pollutants (POPs)*. For the European Commission. Reference: ENV.A.2/ETU/2004/0044. Final Report, August 2005.

Blumbach J (1994). Organic Components Reduction (PCDD/PCDF/PCB) in Flue Gases and Residual Materials from Waste Incinerators by the use of Carbonaceous Adsorbents. *Organohalogen Compounds* 19: 305-310.

Blumbach J, Nethe LP (1996). Organic components reduction (PCDD/PCDF/PCB) in flue-gases and residual materials from waste incinerators by use of carbonaceous adsorbents. *Chemosphere* 32 (1): 119-131.

Blumenstock M, Zimmermann R, Schramm K-W, Henkelmann B, Kettrup A (1998). Presence of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF), biphenyls (PCB), chlorinated benzenes (PCBz) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) under various combustion conditions in a post combustion chamber. *Organohalogen Compounds* 36: 59–63.

Boers JP, de Leer EWB, Gramberg L, de Koning J (1994). Levels of coplanar PCB in flue gases and their occurrence in environmental samples. *Fresenius Z Anal Chem* 348: 163-166.

- Bonte JL, Fritsky KJ, Plinke MA, Wilken M (2002). Catalytic destruction of PCDD/F in a fabric filter: experience at a municipal waste incinerator in Belgium. *Waste Manag* 22 (4): 421–426.
- Brevik K, Sweetman A, Pacyna JM, Jones KC (2007). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — A mass balance approach 3. An update. *Sci Total Environ* 377: 296–307.
- Brown JF, Frame GM, Olson DR, Webb JL (1995). The sources of coplanar PCB. *Organohalogen Compounds* 26: 427-430.
- Börjeson L, Löfvenius G, Hjelt M (2000). Characterisation of automotive shredder residues from two shredding facilities with different refining processes in Sweden. *Waste Manag Res* 18: 358–366.
- Chang Y-S, Kong S-B, Ikonomou MG (1999). PCBs contributions to the total TEQ released from Korean municipal and industrial waste incinerators. *Chemosphere* 39 (15): 2629–2640.
- Dalager, S. (1998): Forbrænding: røggasrensning og emissioner. Kapitel 4.3 i Thomas H. Christensen (red.): Affaldsteknologi. Teknisk Forlag, København.
- Defra (2004): *Review of Environmental and Health Effects of Waste Management: Municipal Solid Waste and Similar Wastes*. Internet: <http://www.defra.gov.uk/publications/files/pb9052a-health-report-040325.pdf>
- Dyke PH (1998). *PCB and PAH Releases from Incineration and Power Generation Processes*. R&D Technical Report P4-052. UK Environment Agency.
<http://www.pops.int/documents/guidance/nipsfinal/techrep.pdf>
- Dyke PH, Foan C, Fiedler H (2003). PCB and PAH releases from power stations and waste incineration in processes in the UK. *Chemosphere* 50: 469–480.
- Eiceman GA, Clement RE, Karasek FW (1979). Analysis of fly ash from municipal incinerators for trace organic compounds. *Anal Chem* 51: 2343-2350.
- Esaki M, Kawakami I, Sakai S (1997). Reduction of Dioxin Emissions by the Continuous Operation of Intermittent Incinerators. *Organohalogen Compounds*. 27, 401-404.
- Espourteille FA, Altwicker ER, Talbot S (1996). Polychlorinated biphenyls and polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans: observations from incineration and laboratory studies. *Organohalogen Compounds* 27: 133-138.
- Fleck E (1994). PCDD/PCDF emissions from modern hazardous waste incineration plants. *Organohalogen Compounds* 19: 419-423.
- Funcke W, Mayer J, Dresch H, Mark FE (1998). PCDD/F emission from a municipal solid waste incinerator during co-combustion of automotive shredder residues. *Organohalogen compounds* 36: 171–174.
- Fängmark I, van Bavel BA, Marklund SA, Rappe CA, Strömberg BB, Berge N (1992). Formation of PCDD, PCDF, PCBz, PAH and PCB in a pilot incinerator. *Organohalogen Compounds* 8: 249-252.
- Fängmark I, van Bavel B, Marklund S, Strömberg B, Berge N, Rappe C (1993). Influence of Combustion Parameters on the Formation of Polychlorinated Dibenzop-dioxins, Dibenzofurans,

Benzenes and Biphenyls and Polyaromatic Hydrocarbons in a Pilot Incinerator. *Environ Sci Technol* 27: 1602-1610.

Fängmark I, Strömberg B, Berge N, Rappe C (1994). The Influence of Post Combustion Temperature Profiles on the Formation of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins/Dibenzofurans, Benzenes and Biphenyls in a Pilot Incinerator. R&D TECHNICAL REPORT P4-052 65. *Environ Sci Technol* 28: 624-629.

Fängmark I, Strömberg B, Berge N, Rappe C (1995). The Influence of Fly Ash Load and Particle Size on the Formation of PCDD, PCDF, PCBz and PCB in a Pilot Incinerator. *Waste Manag Res* 13: 259-272

Gass HC, Kolenda J, Sünderhauf W (2006). Comparison of PCDD/F, PCB and PAK in flue gas: clean gas and stack emission in dependence of post combustion temperature at a municipal waste incinerator. *Organohalogen Compounds* 68: 1228-1231.

Ham S-Y, Kim Y-J, Lee D-H (2008). Leaching characteristics of PCDDs/DFs and dioxin-like PCBs from landfills containing municipal solid waste and incineration residues. *Chemosphere* 70 (9): 1685-1693.

Hansen E, Grove A (1983). *PCB/PCT-forurening. En udredning om forbrug, forurening og transportveje for PCB og PCT i Danmark*. Miljøstyrelsen, 1983.

Hansen JB, Hyks J, Ahmed N, Wenzel H, Wellendorph P, Nedenskov J, Andersen F, Thane J, Therkildsen M (2012). Lavteknologisk genanvendelse af ressource i deponeret shredderaffald via størrelsesfraktionering. Miljøministeriet, Miljøstyrelsen Miljøprojekt nr. 1440, 2012. <http://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/2012/09/978-87-92903-44-0.pdf>

Hansen JB, Hjelm O, Cramer J, Astrup TF, Andersen LK, Kølby TL. Partnerskab for shredderaffald. Statusrapport efter 2. år (2013/2014). Miljøprojekt nr. 1632, 2015. <http://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/2015/01/978-87-93283-50-3.pdf>

Hirota M, Takashita H, Kato J, Fuwa A (2003). Elementary reaction path on polychlorinated biphenyls formation from polychlorinated benzenes in heterogeneous phase using *ab initio* molecular orbital calculation. *Chemosphere* 50: 457-467.

Hjelm O, Wahlström M, Andersson MT, Laine-Ylijoki J, Wadstein E, Rihm T (2009). *Treatment methods for waste to be landfilled*. TemaNord 2009:583. Copenhagen: Nordic Council of Ministers,

Huang Y, Takaoka M, Takeda N, Oshita K (2003). Polychlorinated biphenyls removal from weathered municipal solid waste incineration fly ash by collector-assisted column flotation. *J Hazard Mater* 100 (1-3): 259-270.

Hunsinger H, Kreis S, Vogg H (1994). Experiences gained from the sampling of chlorine aromatics in the raw gas from waste incineration plants – conclusions with regard to dedusting technology. *Organohalogen Compounds* 19: 299-303.

Hyks J, Oberender A, Hjelm O, Cimpan C, Wenzel H, Hu G, Cramer J (2014). *Shredder residues: Problematic substances in relation to resource recovery*. Environmental Project No. 1568, 2014. Miljøstyrelsen. <http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2014/04/978-87-93178-41-0.pdf>

Ide Y, Kashiwabara K, Okada S, Mori T, Hara M (1994a). Catalytic Decomposition of Dioxins from MSW Incinerator Flue Gas. *Organohalogen Compounds* 19: 337-342.

- Ide Y, Morimoto Y, Morioka S, Uji S, Furubayashi K (1994b). Organohalogen Compounds Emission Control on Flue Gas from MSW Incineration Plants. *Organohalogen Compounds* 19: 395-400.
- Ikonomou MG, Sather P, Oh J-E, Choi W-Y, Chang Y-S (2002). PCB levels and congener patterns from Korean municipal waste incinerator stack emissions. *Chemosphere* 49 (2): 205-216.
- Ishikawa Y, Noma Y, Yamamoto T, Mori Y, Sakai S (2007a). PCB decomposition and formation in thermal treatment plant equipment. *Chemosphere* 67 (7): 1383-1393.
- Ishikawa Y, Noma Y, Mori Y, Sakai S-I (2007b). Congener profiles of PCB and a proposed new set of indicator congeners. *Chemosphere* 67 (9): 1838-1851.
- Jansson S, Andersson PL (2012). Relationships between congener distribution patterns of PCDDs, PCDFs, PCNs, PCBs, PCBzs and PCPhs formed during flue gas cooling. *Sci Total Environ* 416: 269-275.
- Jansson T, Lundin L, Grabic R (2011). Characterisation and fingerprinting of PCBs in flue gas and ash from waste incineration and in technical mixtures. *Chemosphere* 85: 509-551.
- Jensen AA, Schleicher O, Blinksbjerg P. *Baggrundsdokument for emissionsgrænseværdi for PCB*. MST RefLab 2002. Findes på <http://www.ref-lab.dk/cms/site.aspx?p=6587>
- Jensen S (1972). The PCB Story. *Ambio* 1 (4): 123-131.
- Johnke B, Stelzner E (1992). Results of the German Dioxin Measurement Programme at MSW Incinerators. *Waste Manag Res* 10(4): 345-355.
- Kamiyama E, Hamabe K, Kondo M (1994). Behaviour of PCDDs, PCDFs and Coplanar PCB in MSW Incineration. *Organohalogen Compounds* 19: 401-404.
- Kawakami I, Matsuzawa Y, Tanaka M, Sakai S, Hiraoka M (1993). Emission levels of Co-PCBs from MSW incinerators. *Organohalogen Compounds* 11: 375-380.
- Kim KS, Hirai Y, Kato M, Urano K, Masunaga S (2004) Detailed PCB congener patterns in incinerator flue gas and commercial PCB formulations (Kanechlor). *Chemosphere* 55 (4): 539-553.
- Kjølholt J, Andersen HV, Poll C, Thomsen CD, Freiesleben Nev (1994). *Miljøbelastning fra affaldsbehandlingsanlæg*. Miljøprojekt nr. 269. København: Miljøstyrelsen, 1994.
- Kleinveld AH, Verhoeve P, Nielen MWF (1989). Evaluation of clean-up methods for the determination of chlorinated aromatic hydrocarbons in fly-ash by capillary gas chromatography and mass selective detection. *Chemosphere* 18: 1401-1412.
- Kleis H, Dalager S (2003). *100 År med affaldsforbrænding i Danmark*. Babcock & Wilcox Vølund og Rambøll, Glostrup og Virum.
<http://www.ramboll.dk/~media/files/rdk/documents/energy/100%20aars%20bogen%20dk.pdf>
- Kočan A, Petrik J, Chovancová J (1991). PCDD, PCDF and PCB levels in stack emissions from Czecho-Slovak waste burning facilities. *Chemosphere* 23 (8-10): 1473-1480.
- Knörr W, Hentschel B, Marb C, Schädel S, Swerov M, Vierle O, Lay JP (1999). *Rückstände aus der Müllverbrennung*. Erich Schmidt Verlag, Berlin. (citeret fra Vehlow et al. 2006).

- Kreisz S, Hunsinger H, Seifert H (1998). Polypropylene as Regenerable Absorber for PCDD/F Emission Control. *Organohalogen Compounds* 36: 229-231.
- Lehnik-Habrink P, Schütz S, Redlich C, Win T, Philipp R, Kaminski K. *Erarbeitung und Validierung von Verfahren zur Bestimmung von polychlorierten Biphenylen und polychlorierten Terphenylen in organischen Materialien*. Berlin: Bundesanstalt für Materialforschung und -Prüfung (BAM), April 2005. 183pp.
- Lemieux PM, Lee CW, Ryan JV, Lutes CC (2001). Bench-scale studies on the simultaneous formation of PCBs and PCDD/Fs from combustion systems. *Waste Manag* 21: 419-425.
- Li H-W, Wang L-C, Chen C-C, Yang X-Y, Chang-Chien G-P, Wu EM-Y (2011). Influence of memory effect caused by aged bag filters on the stack PCDD/F emissions. *J Hazard Mater* 185: 1148-1155.
- Liljelind P, Unsworth J, Maaskanc O, Marklund S (2001). Removal of dioxins and related aromatic hydrocarbons from flue gas streams by adsorption and catalytic destruction. *Chemosphere* 42 (5-7): 615-623.
- Lin X, Jin Y, Wu H, Chen T, Li X, Lu S, Jiang X, Yan J (2013). Removal of PCDD/Fs and PCBs from flue gas using a pilot gas cleaning system. *J Environ Sci (China)* 25(9): 1833-40.
- Ling Y-C, Hou PCC (1998). A Taiwanese study of 2,3,7,8-substituted PCDD/DFs and coplanar PCBs in fly ashes from incinerators. *J Hazard Mater* 58: 83-91.
- Liu P-Y, Zheng M-H, Zhang B, Xu X-B (2001). Mechanisms of PCB formation from the pyrolysis of chlorobenzenes. *Chemosphere* 43: 783-785.
- Lundin L, Marklund S (2007). Thermal degradation of PCDD/F, PCB and HCB in municipal solid waste ash. *Chemosphere* 67 (3): 474-481.
- Maag J, Lassen C (2000). *PCB i apparater i Danmark*. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen nr. 15, 2000.
- Miljøstyrelsen (2014). *Affaldsstatistik 2012*: <http://mst.dk/media/129664/affaldsstatistikken-2012.pdf>
- Mills SA, Thal DI, Barney J (2007). A summary of the 209 PCB Congener nomenclatures. *Chemosphere* 68: 1603-1612.
- Miyata H, Aozasa O, Mase Y, Ohta S, Khono S, Asada S (1994). Estimated annual emission of PCDDS, PCDFS and non-ortho chlorine substituted coplanar PCBs from flue gas from urban waste incinerators in Japan. *Chemosphere* 29 (9-11): 2097-2105.
- Morselli L, Santini A, Passarini F, Vassura I (2010). Automotive shredder residue (ASR) characterization from valuable management. *Waste Manag* 30 (11): 2228-2234.
- Murphy TJ, Formanski LJ, Brownawell B, Meyer JA (1985). Polychlorinated biphenyl emissions to the atmosphere in the Great lakes Region. Municipal landfills and incinerators. *Environ Sci Technol* 19: 942-946.
- Nakamura T (1999). *Natural Gas Reburning for the Reduction of Dioxins from MSW incinerators and related topics*. Presented to 10th FW Karasek International Conference on Combustion/Incineration pollutants, Phoenix 1999. Cited from Dyke 1998.

Nedenskov J (2013). *Forsøg med forbrænding af shredderaffald*. Rapport 2011, rev. 2013. Affald Danmark.

<http://www.danskaffaldsforening.dk/documents/21355/45957/Fors%EF%BF%BDg+med+forbr%EF%BF%BDning+af+shredderaffald+-+rev+2013.pdf/43819710-0c02-41e4-80c6-bffb5f304b8f>

Noma Y, Yamamoto T, Giraud R, Sakai S-I (2006). Behavior of PCNs, PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs in the thermal destruction of wastes containing PCNs. *Chemosphere* 62 (7):1183–1195.

Oehme M, Manø S, Mikalsen A (1987). Formation and presence of polyhalogenated and polycyclic compounds in the emissions of small and large scale municipal waste incinerators. *Chemosphere* 16: 143-153.

Oh J-E, Gullett B, Ryan S, Touati A (2007). Mechanistic Relationships among PCDDs/Fs, PCNs, PAHs, ClPhs, and ClBzs in Municipal Waste Incineration. *Environ Sci Technol* 41 (13): 4705–4710.

Olie K., Vermeulen PL, Hutzinger O. Chlordibenzo-p-dioxins and chlordibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherland. *Chemosphere* 6: 455-459.

Osako M, Kim Y-J, Lee D-H (2002). A pilot and field investigation on mobility of PCDDs/PCDFs in landfill site with municipal solid waste incineration residue. *Chemosphere* 48:849-856.

Osako M, Kim Y-J (2004). Influence of coexisting surface-active agents on leachability of dioxins in raw and treated fly ash from an MSW incinerator. *Chemosphere* 54:105-116.

Ozvacic V, Wong G, Tosine H, Clement RE, Osborne J (1985). Emissions of Chlorinated Organics from Two Municipal Incinerators in Ontario. *J Air Pollut Control Assoc* 35 (8): 849-855.

Pandelova M, Stanev I, Henkelmann B, Lenoir D, Schramm KW (2009). Correlation of PCDD/F and PCB at combustion experiments using wood and hospital waste. Influence of (NH₄)₂SO₄ as additive on PCDD/F and PCB emissions. *Chemosphere* 75(5): 685-691.

Pekárek V, Grabic R, Marklund S, Puncochár M, Ullrich J (2001). Effects of oxygen on formation of PCB and PCDD/F on extracted fly ash in the presence of carbon and cupric salt. *Chemosphere* 43: 777–782.

Pernin H, Menard T, Ferrieres C (1998). Coplanar PCB and dioxin emissions of 2 MSWI. *Organohalogen Compounds* 36: 253-255.

Poulsen PB, Westborg S, Cramer J (2011). *Forprojekt til analyse af shredderaffald ifht. farlighed*. Miljøprojekt Nr. 1374 2011. Miljøstyrelsen.
<http://www2.mst.dk/udgiv/publikationer/2011/06/978-87-92779-15-1.pdf>

Redin LA, Hjelt M, Marklund, S (2001). Co-combustion of shredder residues and municipal solid waste in a Swedish municipal solid waste incinerator. *Waste Manag Res* 19: 518–525.

Reno-Nord I/S. *Præstationsmålinger*. August-november, 2012.

Reno-Nord I/S. *Analyser af PCB i shredderaffald*. Januar, 2015.

Riedel H, Hentschel B, Thoma H (1999). Organic Pollutants in Stack Gases Compared to Solid Emissions of Municipal Solid Waste Incinerators. *Organohalogen Compounds* 40: 465-468.

Sabbas T, Poletti A, Pomi R, Astrup T, Hjelmar O, Mostbauer P, Cappai G, Magel G, Salhofer S, Speiser C, Heuss-Assbichler S, Klein R, Lechner P (2003). Management of municipal solid waste incineration residues. *Waste Manag* 23: 61–88.

Safe S (1990). Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related compounds: Environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors. *CRC Crit Rev Toxicol* 21: 51-88.

Sakai S, Hiraoka M, Takeda N, Shiozaki K (1992). Coplanar PCBs and FCDDs/TCDFs in Municipal Waste Incineration. *Organohalogen Compounds* 9: 215-218.

Sakai S, Hiraoka M, Takeda N, Shiozaki K (1993). Coplanar PCB and PCDD/F in Municipal Waste Incineration. *Chemosphere* 27 (1-3): 233-240.

Sakai S, Hiraoka M, Takeda N, Shiozaki K (1994). Formation and emission of non-ortho CBs and mono-ortho CBs in municipal waste incineration. *Chemosphere* 29 (9-11): 1979-1986.

Sakai S, Hiraoka M, Takeda N, Shiozaki K (1996). Behaviour of Coplanar PCB and PCNs in Oxidative Conditions of Municipal Waste Incineration. *Chemosphere* 32 (1): 79-88.

Sakai S, Ukai T, Takatsuki H, Nakamura K, Kinoshita S, Takasuga T (1999a). Substance flow analysis of coplanar PCBs released from waste incineration processes. *J Material Cycles Waste Manag* 1: 62-74.

Sakai S (1999b). Substance flow approach for the control of PCDDs/DFs - Recent development on emission control and abatement of PCDDs/DFs in Japan. *Organohalogen Compounds* 40: 449-452.

Sakai S-I, Hayakawa K, Takatsuki H, Kawakami I (2001). Dioxin-like PCBs Released from Waste Incineration and Their Deposition Flux. *Environ Sci Technol* 35 (18): 3601–3607.

Sakai S, Hayamizu T, Ito T, Yamamoto G, Yamaguchi N, Oda K (2009). Source inventories of HCB and PCB and uncertainty of their air emission factors. *Organohalogen Compounds* 71: 1087-1092.

Sakurai T, Weber R (1998). Laboratory Test of SCR Catalysts Regarding the Destruction Efficiency towards Aromatic and Chlorinated Aromatic Hydrocarbons. *Organohalogen Compounds* 36: 275-280.

Schleicher O (2013). Vurdering af PCB emissionen fra shredder anlæg. RefLab Rapport nr., 56, 2013. Findes på <http://www.ref-lab.dk/cms/site.aspx?p=6587>

Schleicher O, Jensen AA (2006). Vurdering af PCB emissionsgrænseværdien. RefLab Rapport nr. 34, 2006. Brøndby: Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for måling af emissioner til luften. Findes på <http://www.ref-lab.dk/cms/site.aspx?p=6587>

Schoonenboom MH, Tromp PC, Olie K (1995). The formation of coplanar PCBs, PCDDs and PCDFs in a fly ash model system. *Chemosphere* 30:1341–1349.

Schulz DE, Petrick G, Duinker JC (1989). Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detector. *Environ Sci Technol* 23: 852-859.

Shin K-J, Chang Y-S (1999). Characterization of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, and heavy metals in fly ash produced from Korean municipal solid waste incinerators. *Chemosphere* 38 (11): 2655–2666.

Shin S-K, Kim K-S, You J-C, Song B-J, Kim J-G (2006). Concentration and congener patterns of polychlorinated biphenyls in industrial and municipal waste incinerator flue gas, Korea. *J Hazard Mater* 133 (1–3): 53–59.

Shinoda T, Maeda I, Matsunami H, Takayuki K (1997). Removal of Organohalogen Compounds by means of a Fabric Filter with Activated Carbon Injection and Activated Coke. *Organohalogen Compounds* 31: 410–414.

Sidhu S (1999). Role of Aliphatic Precursors in the Formation Mechanism of PCDD/F, PCB and PCN. *Organohalogen Compounds* 41: 59–62.

Stach J, Pekárek V, Grabic R, Lojkásek M, Pacáková V (2000). Dechlorination of polychlorinated biphenyls, dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans on fly ash. *Chemosphere* 41: 1881–1887.

Stieglitz L, Zwick G, Beck J, Bautz H, Roth W (1989). Carbonaceous particles in fly ash—a source for the *de-novo* synthesis of organochlorocompounds. *Chemosphere* 19 (1–6): 283–290.

Syc M, Fišerová E, Karban J, Punčochář M, Pekárek V (2015). The effect of transient operations on the levels and congener profiles of PCBz, PCPh and PCDD/F in raw flue gases of MSWI plant. *Chemosphere* 118: 261–267.

Takaoka M, Liao P, Takeda N, Fujiwara T, Oshita K (2003). The behavior of PCDD/Fs, PCBs, chlorobenzenes and chlorophenols in wet scrubbing system of municipal solid waste incinerator. *Chemosphere* 53 (2):153–161.

Takaoka M, Yamamoto T, Shiono A, Takeda N, Oshita K, Matsumoto T, Tanaka T (2005). The effect of copper speciation on the formation of chlorinated aromatics on real municipal solid waste incinerator fly ash. *Chemosphere* 59 (10): 1497–1505.

Takasuga T, Inoue T, Ohi E, Umetsu N, Ireland P, Takeda N (1994). Characterisation of PCBs Formed During Thermal Processes. *Organohalogen compounds* 19: 173–176.

Takasuga T, Senthilkumar K, Matsumura T, Shiozaki K, Sakai S-I (2006). Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry. *Chemosphere* 62: 469–484.

Tiernan TO, Taylor ML, Garrett JH, VanNess GF, Solch JG, Deis DA, Wagel DJ (1983). Chlorodibenzodioxins, chlorodibenzofurans and related compounds in the effluents from combustion processes. *Chemosphere* 12: 595–606.

van Bavel B, Fängmark I, Marklund S, Soderstrom G, Ljung K, Rappe C (1992). Quantitative Analysis of Organic Trace Compounds by Isotope Dilution: Formation of the Non-ortho PCBs 77,126, 169 during Incineration. *Organohalogen Compounds* 8: 225–228.

van Bavel B, Andersson P, Takeda N, Rappe C (1998). Results from the Second Round of the International Intercalibration on PCDDs, PCDFs and PCBs in a Fly Ash Extract. *Chemosphere* 37: 2077–2089.

Van Caneghem J, Block C, Van Brecht A, Wauters G, Vandecasteele C (2010a). Mass balance for POPs in hazardous and municipal solid waste incinerators. *Chemosphere* 78: 701–708.

Van Caneghem J, Block C, Vermeulen I, Van Brecht A, Van Royen P, Jaspers M, Wauters G, Vandecasteele C (2010b). Mass balance for POPs in a real scale fluidised bed combustor co-incinerating automotive shredder residue. *J Hazard Mater* 181(1-3): 827–835.

Van Caneghem J, Vermeulen I, Block C, Van Brecht A, Van Royen P, Jaspers M, Wauters G, Vandecasteele C (2012). Destruction and formation of PCDD/Fs in a fluidised bed combustor co-incinerating automotive shredder residue with refuse derived fuel and wastewater treatment sludge. *J Hazard Mater* 207-208: 152-158.

Van Caneghem J, Block C, Vandecasteele C (2014). Destruction and formation of dioxin-like PCBs in dedicated full scale waste incinerators. *Chemosphere* 94: 42-47.

Vandecasteele C, Wauters G, Arickx S, Jaspers M, Van Gerven (2007). T. Integrated municipal solid waste treatment using a grate furnace incinerator: The Indaver case. *Waste Manag* 27 (10): 1366–1375.

van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld AT, Brunström B, Cook P, Feely M, Giesy JP, Hanberg A, Hasegawa R, Kennedy SW, Kubiak T, Larsen JC, van Leeuwen RFX, Djien Liem AK, Nolt C, Peterson RE, Poellinger L, Safe S, Schrenk D, Tillitt D, Tysklind M, Younes M, Warn F, Zacharewski T (1998). Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ Health Perspect* 106(12): 775–792.

Van den Berg M, Birnbaum LS, Denison M, De Vito M, Farland W, Feeley M, Fiedler H, Hakansson H, Hanberg A, Haws L, Rose M, Safe S, Schrenk D, Tohyama C, Tritscher A, Tuomisto J, Tysklind M, Walker N, Peterson RE (2006). The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds. *Toxicol Sci* 93: 223-241.

Vehlow J, Bergfeldt B, Hunsinger H (2006). PCDD/F and related compounds in solid residues from municipal solid waste incineration – a literature review. *Waste Manage Res* 24: 404–420.

Vehlow J, Dalager S (2011). Incineration: Flue Gas Cleaning and Emissions. Chapter 8.2 in: Christensen TH (ed): *Solid Waste Technology & Management*. Wiley, Chichester, UK.

Vermeulen I, Van Caneghem J, Block C, Baeyens J, Vandecasteele C (2011). Automotive shredder residue (ASR): Reviewing its production from end-of-life vehicles (ELVs) and its recycling, energy or chemicals' valorization. *J Hazard Mater* 190 (1–3): 8–27.

Wang M-S, Chen S-J, Lai Y-C, Huang K-L, Chang-Chien G-P (2010). Characterization of Persistent Organic Pollutants in Ash Collected from Different Facilities of a Municipal Solid Waste Incinerator. *Aerosol Air Quality Res* 10: 391–402.

Wikström E, Marklund S (2000). Secondary formation of chlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, benzenes and phenols during MSW combustion. *Environ Sci Technol* 34: 604-609.

Zevehoven R, Saeed L (2003). *Automotive shredder residue (ASR) and compact disc (CD) waste: options for recovery of materials and energy*. Final report for study funded by Ekokem Oy AB support funding (apurahoitus) 2002. Report TKK-ENY-14, ISBN 1457–9944, Helsinki University of Technology. <http://users.abo.fi/rzevenho/tkk-eny-14.pdf>

PCB-holdigt affald der tilføres konventionelle affaldsforbrændingsanlæg

Denne rapport indeholder en gennemgang af relevant litteratur, der beskriver om, og i hvilket omfang, PCB i affald destrueres i et konventionelt forbrændingsanlæg.

Resultatet af gennemgangen giver nogle indicier på destruktionsgrad og emissioner af PCB fra forbrændingsanlæg.

Miljø- og Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K

www.mst.dk