



Belysning af destruktion af visse POP-stoffer på konventionelle affaldsforbrændingsanlæg til forbrænding af hovedsageligt ikke- farligt og forbrændingseget affald

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Annemette Geertinger, GeertiCon
Allan Astrup Jensen, NIPSECT og
Mogens Weel Hansen, Weel & Sandvig

ISBN: 978-87-7038-072-0

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. 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

INDHOLDSFORTEGNELSE

1	Ordliste	9
2	Oversigt over figurer	12
3	Outline of figures	14
4	Oversigt over tabeller	16
5	Outline of tables	18
6	Forord	20
7	Dansk sammenfatning	21
8	Summary in English	25
9	Baggrund og indledning	29
9.1	Problemstilling.....	29
9.2	Formål	30
9.3	Afgrænsning af projekt.....	30
10	Affaldsregulering og POP-stoffer	32
10.1	Definition af POP-stoffer	32
10.1.1	Stockholmkonventionen	32
10.1.2	EU POP forordning	33
10.2	Affaldsforbrændingsdirektivet.....	35
10.3	Basel Konventionen.....	36
11	Begrebsafklaring, Forbrændingsanlæg og affaldstyper/affaldsfraktioner.....	38
11.1	Definitioner og begreber på affaldstyper og affaldsfraktioner.....	38
11.1.1	Husholdningsaffald	38
11.1.2	Dagrenovation	38
11.1.3	Erhvervsaffald.....	39
11.1.4	Dagrenovationslignende affald	39
11.1.5	Forbrændingseget affald	39
11.1.6	Municipal Solid Waste	39
11.1.7	RDF affald	40
11.2	Hvad forbrændes på danske forbrændingsanlæg?	40

11.3	Hvad er et "Konventionelt forbrændingsanlæg/anlæg til forbrænding af hovedsagelig ikke-farligt affald"?	41
11.4	Restprodukter ved forbrænding af affald	44
12	Halogenerede dioxiner og furaner	46
12.1	"Dioxin" toksicitetsækvivalenter	46
12.2	Analysemetoder	48
12.3	POP-egenskaber af chlorerede og bromerede dioxiner	48
12.3.1	Chlorerede dioxiner og furaner (PCDD/F)	48
12.3.2	Bromerede dioxiner og furaner (PBDD/F)	49
13	Kortkædede chlorparaffiner (SCCP)	50
13.1	Anvendelser og forbrug	50
13.2	Fysisk-kemiske egenskaber	52
13.3	Analysemetoder	53
13.4	Destruktion og termisk stabilitet	53
13.5	POP egenskaber	53
13.5.1	Persistens	53
13.5.2	Bioakkumulering	54
13.5.3	Langtransport	54
13.5.4	Skadevirkninger	54
14	Polybromerede diphenylethere (PBDE)	55
14.1	Anvendelser og forbrug	55
14.2	Fysisk-kemiske egenskaber	56
14.3	Analysemetoder	57
14.4	Destruktion og termisk stabilitet	58
14.5	POP egenskaber	58
14.5.1	Persistens	58
14.5.2	Bioakkumulering	58
14.5.3	Langtransport	58
14.5.4	Skadevirkninger	58
15	Hexabromcyclododecan (HBCDD)	59

15.1	Anvendelser og forbrug	59
15.2	Fysisk-kemiske egenskaber	59
15.3	Analysemetoder	60
15.4	Termisk stabilitet af isomere	60
15.5	POP-egenskaber	61
15.5.1	Persistens i miljø	61
15.5.2	Bioakkumulering	61
15.5.3	Langtransport	61
15.5.4	Skadevirkninger	61
16	Perfluorooctansulfonsyre (PFOS), derivater og andre perfluoralkylforbindelser (PFAS)	62
16.1	Anvendelser og forbrug	62
16.2	Fysisk-kemiske egenskaber	62
16.3	Analysemetoder	63
16.4	POP-egenskaber	63
16.4.1	Persistens	63
16.4.2	Bioakkumulering	64
16.4.3	Langtransport	64
16.4.4	Skadevirkninger	64
17	Generelt om destruktion af POP-stoffer og dannelse af dioxiner og furaner ved affaldsforbrænding	65
17.1	Destruktion af POP-stoffer	65
17.2	Dannelse af dioxiner og furaner under røggassens nedkøling gennem kedlen.	66
17.2.1	Forsøg med nydannelse af dioxin og furan i laboratorieovn	67
17.2.2	Undersøgelser af bromerede og chlorerede dioxiner i flyveaske og røggas på fuldskalaanlæg	68
17.2.3	Chloreret og bromeret dioxinmission fra svensk konventionelt affaldsforbrændingsanlæg	72
17.2.4	Chloreret og bromeret dioxinmission fra ristefyret japanske MSWI-anlæg	73
17.2.5	Dioxin- og furan-emission ved opstart og nedlukning på affaldsforbrændingsanlæg i USA ved forbrænding af RDF	76
17.2.6	Chlorerede og bromerede dioxiner fra anlæg til forbrænding af municipal solid waste i Taiwan	77

18	Specifikke litteraturundersøgelser forbrænding af chlorparaffiner (SCCP)	79
18.1	Forsøg med forbrænding af chlorholdigt affald på MVR i Hamborg	79
18.1.1	Undersøgelse af afbrænding af PVC sammen med andet affald	81
18.1.2	Massestrømanalyse for afbrænding af blandet kabelaffald indeholdende chlorparaffiner..	83
18.2	Vurdering og konklusioner vedrørende destruktionsgrad og dioxindannelse for SCCP.	86
18.2.1	Laboratorieforsøg	86
18.2.2	Forsøg i pilotanlæg	86
18.2.3	Undersøgelser i konventionelle anlæg	86
19	Specifikke litteraturundersøgelser for polybromerede diphenylethere (PBDE).....	88
19.1	Laboratorieundersøgelser af den termiske stabilitet af PBDE og dannelse af "dioxiner"	88
19.2	Undersøgelse i japansk pilotforbrændingsanlæg	89
19.3	Undersøgelser på svensk pilotaffaldsforbrændingsanlæg	92
19.4	Undersøgelser i tysk pilotforbrændingsanlæg	95
19.5	Ristefyrede taiwanske anlæg til forbrænding af "municipal solid waste" og "industrial waste"	98
19.6	Ristefyret taiwansk anlæg til forbrænding af "municipal solid waste"	103
19.7	Ristefyrede taiwanske anlæg til forbrænding af "municipal solid waste" og "industrial waste"	108
19.8	Undersøgelse på japansk affaldsforbrændingsanlæg	113
19.9	Undersøgelser på norske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg	117
19.10	Vurdering og konklusioner vedrørende destruktionsgrad og dioxindannelse for PBDE.	122
19.10.1	Laboratorieforsøg	122
19.10.2	Forsøg i pilotanlæg	122
19.10.3	Undersøgelser i konventionelle forbrændingsanlæg	123
19.10.4	Samlet konklusion for PBDE	124
20	Specifikke litteraturundersøgelser for hexabromcyclo-dodecan (HBCDD).....	126
20.1	Laboratorieforsøg med termisk destruktion af HBCDD	126
20.2	Undersøgelser i svensk pilotforbrændingsanlæg	127
20.3	Undersøgelser i tysk pilotanlæg	131
20.4	Undersøgelse i japansk pilotanlæg	132

20.5	Undersøgelse i konventionelt tysk affaldsforbrændingsanlæg i Würzburg	136
20.5.1	Affaldets sammensætninger og brændværdier under forsøg og normalt.....	137
20.5.2	Affaldsforbrændingsanlæggets indretning og driftsparametre	137
20.5.3	Måleresultater	140
20.5.4	Massebalancer og destruktionsgrad	143
20.6	Vurdering og konklusioner vedrørende destruktionsgrad og dioxindannelse for HBCDD....	144
20.6.1	Laboratorieforsøg	144
20.6.2	Forsøg i pilotanlæg	144
20.6.3	Undersøgelse i konventionelt forbrændingsanlæg	145
20.6.4	Samlet konklusion for HBCDD	146
21	Affaldsforbrænding af perfluorooctansulfonsyre (PFOS) mv.....	148
21.1	Laboratorieundersøgelser af den termiske stabilitet.....	148
21.1.1	Nedbrydning af PFOS og sulfonamider i en laboratorie reaktor	148
21.1.2	Opvarmning af PFOS sammen med calciumforbindelser.....	149
21.2	Termisk stabilitet af fluorpolymere	150
21.3	Termisk stabilitet af fluortelomere.....	151
21.4	Norske fuldskala undersøgelser af forbrænding af fluorpolymere.....	153
21.5	Chlorfluorcarboner (CFC) mv. i forbrændingsanlæg	154
21.5.1	Forbrænding af CFC i tysk pilotanlæg	154
21.5.2	Forbrænding af polystyrenskum med CFC i tysk pilotanlæg.....	155
21.5.3	Destruktion af CFC i laboratorieforsøgsanlæg og dannelse af dioxiner	156
21.6	Vurdering og konklusioner vedrørende destruktionsgrad og dioxindannelse for PFOS og beslægtede stoffer.	157
21.6.1	Laboratorieforsøg	157
21.6.2	Forsøg i pilotanlæg	158
21.6.3	Undersøgelser i konventionelle forbrændingsanlæg.....	158
21.6.4	Samlet konklusion for PFOS	158
22	Indsamlede driftsdata fra danske anlæg	160
22.1	Affaldsforbrænding i Danmark	160
22.2	Indsamling af data vedr. temperatur i ovn og kedel samt slagge kvalitet	161

22.3	State of the art på danske anlæg i forhold til BREF/BAT	163
23	Vurdering af om der kan opnås samme resultater/effekter på danske konventionelle forbrændingsanlæg?	165
23.1	Hvorvidt der foreligger information om koncentration af POP-stoffer i forbindelse med unormale driftsforhold eller opstart/nedlukning af anlæg	166
23.2	Vurdering af, om BAT teknologier fører til bedre destruktion af POP-stofferne og færre nedbrydningsprodukter.....	167
23.3	Vurdering af om det er muligt at anbefale grænseværdier for disse POP-stoffer i affald, der forbrændes på konventionelle affaldsforbrændingsanlæg med udgangspunkt i litteraturen.....	167
24	Sammenfattende diskussion og konklusion	169
24.1	Chlorparaffiner (SCCP)	169
24.1.1	Destruktion af SCCP.....	169
24.1.2	Dioxindannelse ved destruktion af SCCP.....	170
24.2	Polybromerede diphenylethere (PBDE)	170
24.2.1	Destruktion af PBDE.....	170
24.2.2	Dioxindannelse ved destruktion af PBDE.....	171
24.2.3	Destruktion af PBDD/F og PCDD/F ved destruktion af PBDE	172
24.3	Hexabromcyclododecan (HBCDD)	172
24.3.1	Destruktion af HBCDD	172
24.3.2	Dioxindannelse ved destruktion af HBCDD	173
24.4	Perfluorooctansulfonsyre PFOS	174
24.4.1	Destruktion af PFOS.....	174
24.4.2	Dioxindannelse ved destruktion af PFOS	174
24.5	Generel vurdering af litteraturundersøgelserne	175
25	Anbefalinger.....	177
26	Litteraturliste	178

1 ORDLISTE

Forkortelse	Forklaring
ABS	Acrylonitril-butadien-styren
AMS	Automatisk Målende System (anlæggets egenkontrol med emissioner)
Affaldsbekendtgørelsen	Miljøstyrelsens bekendtgørelse nr. 1309 af 18/12/2012 om affald https://www.retsinformation.dk/forms/r0710.aspx?id=144826
BAF	Bioakkumulationsfaktor
BCF	Biokoncentrationsfaktor
BDE	Bromeret diphenylether
BFR	Bromeret flammehæmmer
Ca(OH) ₂	Læsket kalk
Carc	Carcinogen
CFC	Chlorfluorcarbon
CLP	Klassifikation, mærkning og indpakning af stoffer og blandinger
CO	Carbonmonoxid/kulilte
CO ₂	Carbondioxid/kuldioxid
DE	Destruktionseffektivitet (Defineret i Basel konvention)
DRE	Destruktionsfjernelseeffektivitet (Defineret i Basel konvention)
EBK	EfterforBrændingsKammeret omtales også som EBZ (EfterforBrændings Zonen)
EPS	Ekspanderet polystyren
EU	European Union (europæiske union)
GC	Gaschromatografi
H ₂	Hydrogen/brint
HBCDD	Hexabromcyclododecan
HBr	Hydrogenbromid
HCl	Hydrogenchlorid/klorbrinte
HF	Hydrogenfluorid/fluorbrinte
HI	Hydrogeniodid
HOK	Aktivt kul
HR	High resolution (høj opløsning)
IARC	International Agency for Research on Cancer

IED	Direktiv om Industrielle Emissioner http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:334:0017:0119:da:PDF Afløser Rådets direktiv nr. 2000/76/EF af 4. december 2000 om forbrænding af affald (EF 2000) http://publications.europa.eu/da/publication-detail/-/publication/3f43e6ad-3c94-4224-be26-cfb9359c9eaa/language-da
I-TEF	International Toksisk ækvivalensfaktor
I-TEQ	International Toksisk ækvivalent
KK	Kommunekemi
LCA	Livscyklusanalyse/vurdering
LCCP	Langkædede chlorparaffiner
LOD	Limit of detection/detektionsgrænse
LOUS	Liste over uønskede stoffer
MCCP	Medium-lange chlorparaffiner
MS	Massespektrometri
MSW	Municipal Solid Waste (kommunalt indsamlet affald)
MSWI	Municipal Solid Waste Incineration (konventionelt affaldsforbrændingsanlæg)
N-TEQ	Nordisk Toksisk ækvivalent
NH ₃	Ammoniak
Nm ³ (ref)	Volumenenhed for røggas hvor Nm ³ angiver tør røggas ved normaltstanden, dvs. temperaturen 0 °C og trykket 101,625 kPa samt ved referenceiltindhold (ref) på 11 % O ₂
Nm ³ (std)	Volume unit for flue gas where Nm ³ means dry flue gas at standard conditions, i.e. temperature 0 °C and pressure 101,625 kPa and by a standardised oxygen content (std) at 11 % O ₂
NO _x	Nitrogenoxider
O ₂	Oxygen/ilt
PAH	Polycykliske aromatiske hydrocarboner/carbonhydrider/kulbrinter
PBB	Polybromerede biphenyler
PBDD	Polybromerede dibenzo- <i>p</i> -dioxiner
PBCDD/F	Blandede brom-chlor "dioxiner og furaner". Skrives også som PXDD/F
PBDD/F	Polybromerede dibenzo- <i>p</i> -dioxiner og polybromerede dibenzofuraner
PBDE	Polybromerede diphenylethere
PBDF	Polybromerede dibenzofuraner
PCB	Polychlorerede biphenyler

PCDD	Polychlorerede dibenzo- <i>p</i> -dioxiner
PCDD/F	Polychlorerede dibenzo- <i>p</i> -dioxiner og polychlorerede dibenzofuraner
PCDF	Polychlorerede dibenzofuraner
PCT	Polychlorerede terphenyler
PFOA	Perfluorooctansyre og salte
PFOS	Perfluorooctansulfonsyre og salte
POP	Persistente organiske forureninger eller miljøgifte (Persistent Organic Pollutants)
PSF	Polystyren foam/skum
PUF	Polyurethan skum
PVC	Polyvinylchlorid
Pyrolyse	Termisk dekomponering uden oxygen, evt. under tryk
RDF	Refuse Derived Fuel (brandbar/forbrændingseget affaldsfraktion fra et affaldssorterings anlæg)
SCCP	Kortkædede chlorparaffiner
SCR	Selective-catalytic-reduction
SNCR	Selective-non-catalytic-reduction
SO ₂	Svovldioxid
SO ₃	Svovltrioxid
SRM	Standard Reference Metode (Akkrediteret måling af emissioner)
TBA	Tribromanisol
TBBPA	2,2',6,6'-Tetrabrombisphenol A
TDI	Tolerabel daglig indtagelse
TEF	Toksisk ækvivalensfaktor
TEQ	Toksisk ækvivalent
Termolyse	Metode til at undersøge termisk dekomponering/nedbrydning
TOC	Totalt organisk carbon/kulstof
Trass	Suevite (mineral)
XPS	Ekstruderet polystyren

2 OVERSIGT OVER FIGURER

Figur 11.1 Eksempel på indretning af konventionelt affaldsforbrændingsanlæg med tør/semitør røggasrensning (Weel & Sandvig).....	42
Figur 12.1 Kemiske formler for PCDD, PCDF og PBDD (x og y er tal mellem 0 og 4).....	46
Figur 12.2 Kemiske formler for 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TBDD og 2,3-dichlor-7,8-dibrom-DD.....	46
Figur 13.1 Årligt EU-forbrug af SCCP i EU fordelt på de fire vigtigste anvendelser (Lassen <i>et al.</i> 2014). ...	50
Figur 14.1 Eksempler på sammensætningen af nogle tekniske PBDE-blandingsprodukter, hvoraf penta- og octabromdiphenylether er forbudt, jf. POP-forordningen.	56
Figur 14.2 Strukturformel for PBDE.	57
Figur 15.1 Generel- og rumlig strukturformel for HBCDD. De røde "kugler" er brom-atomerne.	60
Figur 16.1 PFOS strukturformler.....	62
Figur 16.2 Strukturformler for PFOA og 8:2 FTOH.	63
Figur 17.1 Dioxinforbindelser i bundaske/slagge som funktion af TOC indhold i bundaske/slagge (Vehlow 2006).	65
Figur 17.2 Dioxin og furan dannelse i filteraske fra affaldsforbrænding ved ophold med konstant temperatur og oxiderende atmosfære i 2 timer (Vehlow 2005).....	67
Figur 17.3 Bromerede dioxiner i rensede røggas fra affaldsforbrænding (Vikelsøe 2003).....	69
Figur 17.4 Sammenligning af gennemsnitlig forekomst af de enkelte congenere af PBDD/F og PCDD/F for hver ovnlinje (Vikelsøe 2003).	70
Figur 17.5 PBDD/F med PCDD/F bidraget til TEQ i røggas fra hver ovnlinje (Vikelsøe 2003).	71
Figur 17.6 Proces diagram for japansk MSWI (Kawakami <i>et al.</i> 2000).....	73
Figur 17.7 PBDD/F i skorstensemission fra ni MSWI i Taiwan (Wang & Chang-Chien 2007).	78
Figur 18.1 Procesdiagram for MVR Hamburg (Weel & Sandvig).	80
Figur 19.1 Proces diagram for japansk pilotforbrændingsanlæg (Sakai <i>et al.</i> 2001).....	90
Figur 19.2 Proces diagram for pilotskala "fluidized-bed" forbrændingsanlæg i Umeå (Söderström & Marklund 2002).	92
Figur 19.3 Procesdiagram for TAMARA anlægget (Weel & Sandvig).....	96
Figur 19.4 Dioxiner i rå røggas ved stigende brom indhold af affaldet (Tange & Drohmann 2005).	97
Figur 19.5 Skitse af indretning på MSWI i Taiwan (Weel & Sandvig).	99
Figur 19.6 Massefordeling af PCDD/F, PBDD/F og PBDE for de forskellige emissioner til aske og luft målt som µg/ton affald ved forbrænding af MSW (Wang <i>et al.</i> 2010b).	106

Figur 19.7 Relativ massefordeling af PCDD/F, PBDD/F og PBDE i askefraktioner og rengas i anlæg med eller uden medforbrænding af industriaffald (Wang <i>et al</i> 2010a, 2010b).	107
Figur 19.8 Skitse af indretning på MSWI i Taiwan (Wang <i>et al</i> 2010a, 2010b).	109
Figur 19.9 Congener mønster for PBDE i skorstensemission (Tu <i>et al.</i> 2011).	110
Figur 19.10 Proces diagram for japansk MSWI (Efter Tejima <i>et al.</i> 2001).	113
Figur 19.11 Massebalancen for forsøget med 10 % bromaffald. (Efter Borgnes & Rikheim 2004, 2005)..	118
Figur 19.12 Emission af halogenerede dioxiner og furaner fra de forskellige værker og scenarier (Efter Borgnes & Rikheim 2004, 2005).	119
Figur 19.13 Emission af halogenerede dioxiner og furaner fra Klemetsrud Anlægget (Borgnes & Rikheim 2004, 2005).	120
Figur 20.1 Diagram af et japansk pilotskala forbrændingsanlæg (Takagami <i>et al.</i> 2014).	133
Figur 20.2 Indretning af Würzburg anlæg (Weel & Sandvig).	138
Figur 21.1 Strukturformler for drivhusgasser dannet ved nedbrydning af PFOS derivater.	149
Figur 21.2 Strukturformel for C ₃ F ₆	151
Figur 21.3 Strukturformler for TCDD og TFDD.	156
Figur 22.1 Danske anlæg til forbrænding af affald (Beate 2015).	160

3 OUTLINE OF FIGURES

Figure 11.1 Example of process equipment for a conventional waste incineration plant with dry/semidry flue gas cleaning.....	42
Figure 12.1 Chemical formulas for PCDD, PCDF and PBDD (x and y are numbers between 0 and 4)	46
Figure 12.2 Chemical formulas for 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TBDD and 2,3-dichlor-7,8-dibrom-DD.	46
Figure 13.1 Annual European consumption of SCCP distributed on the four most common applications (Lassen <i>et al.</i> 2014).	50
Figure 14.1 Examples of the composition of some technical PBDE-mixtures, where penta- and octabromodiphenylethers are banned according to the POP-regulation.....	56
Figure 14.2 Structural formula for PBDE.	57
Figure 15.1 General and spatial structural formula for HBCDD. Red balls are bromine atoms.....	60
Figure 16.1 Structural formulas for PFOS.....	62
Figure 16.2 Structural formulas for PFOA and 8:2 FTOH.	63
Figure 17.1 Relationship between dioxin compounds and TOC in bottom ash and slag (Vehlow 2006).....	66
Figure 17.2 Formation of dioxin and furan in ashes from waste incineration exposed to constant temperature and oxidizing atmosphere for two hours (Vehlow 2005).	67
Figure 17.3 Brominated dioxins in clean flue gas from combustion of waste (Vikelsøe 2003).	70
Figure 17.4 Comparison of average occurrence of individual congeners of PBDD/F and PCDD/F at the individual combustion lines.....	70
Figure 17.5 PBDD/F and PCDD/F contribution to TEQ in flue gas at the individual combustion line (Vikelsøe 2003).	71
Figure 17.6 Process diagram for a Japanese MSWI (Kawakami <i>et al.</i> 2000).	73
Figure 17.7 Stack emissions of PBDD/F from nine MSWIs in Taiwan (Wang & Chang-Chien 2007)	78
Figure 18.1 Process diagram for MVR Hamburg (Weel & Sandvig).	80
Figure 19.1 Process diagram of the Japanese experimental facility (Sakai <i>et al.</i> 2001).	90
Figure 19.2 Process diagram for the pilot scale "fluidized bed" reactor in Umeå (Söderström & Marklund 2002).	92
Figure 19.3 Process diagram for the TAMARA plant (Weel & Sandvig).	96
Figure 19.4 Dioxin concentration in raw flue gas as a function of bromine content in the waste (Tange & Drohmann 2005).	97
Figure 19.5 Process diagram for a MSWI in Taiwan (Weel & Sandvig)	99

Figure 19.6 Mass distributions of PCDD/F, PBDD/F and PBDE between the different emissions to ashes and flue gas in $\mu\text{g}/\text{ton}$ waste after combustion of MSW (Wang <i>et al.</i> 2010b).	106
Figure 19.7 Relative mass distribution of PCDD/F, PBDD/F and PBDE between ashes and flue gas in a MSWI with and without co-combustion of industrial waste (Wang <i>et al.</i> 2010a, 2010b)	107
Figure 19.8 Process diagram of a Taiwanese MSWI (Wang <i>et al.</i> 2010a, 2010b).....	109
Figure 19.9 Congener pattern for PBDE in stack flue gas (Tu <i>et al.</i> 2011).....	110
Figure 19.10 Process diagram for a Japanese MSWI (After Tejima <i>et al.</i> 2001).....	113
Figure 19.11 Mass balance for a study with 10 % brominated waste (Borgnes & Rikheim 2004, 2005). .	118
Figure 19.12 Emission of halogenated dioxins and furans from different plants and tests (Borgnes & Rikheim 2004, 2005).....	119
Figure 19.13 Emission of halogenated dioxins and furans from Klemetsrud Plant (Borgnes & Rikheim 2004, 2005).	120
Figure 20.1 Process diagram for a Japanese pilot scale incineration plant (Takagami <i>et al.</i> 2014)	133
Figure 20.2 Process diagram for the Würzburg plant (Weel & Sandvig).	138
Figure 21.1 Structural formulas for greenhouse gasses formed from decomposition of PFOS derivatives.	149
Figure 21.2 Structural formula for C_3F_6	151
Figure 21.3 Structural formula for TCDD and TFDD.	156
Figure 22.1 Danish waste incineration plants (Beate 2015).	160

4 OVERSIGT OVER TABELLER

Tabel 10.1 Screening kriterier for POP-stoffer i Stockholmkonventionen.	33
Tabel 10.2 POP-Forordningens grænseværdier for indhold af udvalgte POP-stoffer i affald..	35
Tabel 11.1 Typisk fordeling af restprodukter ved forbrænding af 1 ton affald (Weel & Sandvig).	44
Tabel 12.1 De tre seneste TEF systemer for PCDD/F, hvor det seneste nu også gælder for bromanalogue..	47
Tabel 13.1 Anslåede mængder af SCCP i affald. (Kilde: Miljøstyrelsens informationsbrev af 28. juli 2014).	51
Tabel 13.2 Fysisk-kemiske egenskaber for SCCP.	52
Tabel 17.1 Røggasmålinger (Kawakami <i>et al.</i> 2000).	74
Tabel 17.2 Data for affald og asker (Kawakami <i>et al.</i> 2000).	75
Tabel 17.3 Koncentrationer af dioxiner i røggas før røggasrensning ved konstant og variabel drift (Wyrzykowska-Ceradini <i>et al.</i> 2011).	76
Tabel 18.1 Massestrøm for MVR-anlægget (Kreissig <i>et al.</i> 2003).	84
Tabel 19.1 Indhold af nogle relevante stoffer i affaldsprøver (Sakai <i>et al.</i> 2001).	89
Tabel 19.2 Røggastemperaturens indflydelse for dannelse af PBDD/F ved forbrænding af PBDE/PE (Sakai <i>et al.</i> 2001).	91
Tabel 19.3 Indhold af chlorerede dioxiner og furaner i røggas ved afbrænding af "standardised municipal waste" i pilotanlæg med og uden decaBDE bestemt ved dobbeltbestemmelse (Söderström & Marklund 2002).	93
Tabel 19.4 Indhold af tetrahalogerede dioxiner og furaner i røggas ved afbrænding af "standardised municipal waste" i pilotanlæg med og uden decaBDE bestemt ved dobbeltbestemmelse (Söderström & Marklund 2002).	94
Tabel 19.5 Skorstensemissioner for de to undersøgte anlæg ved samforbrænding med industrielt affald (Wang <i>et al.</i> 2010a).	100
Tabel 19.6 Indhold af PCDD/F, PBDE og PBDD/F i asker fra de to anlæg ved samforbrænding med industrielt affald (Wang <i>et al.</i> 2010a).	101
Tabel 19.7 Gennemsnitlige emissionsfaktorer med standardafvigelser for PBDE og bromerede dioxiner og furaner for de to taiwanesiske anlæg ved samforbrænding med industrielt affald (Wang <i>et al.</i> 2010a).	102
Tabel 19.8 Gennemsnitlig koncentrationer af PBDE, PBDD/F og PCDD/F i forskellige askefraktioner ved forbrænding af MSW (Wang <i>et al.</i> 2010b).	104
Tabel 19.9 Emissionsfaktorer for PBDE, PBDD/F og PCDD/F ved forbrænding af MSW (Wang <i>et al.</i> 2010b). 105	
Tabel 19.10 Gennemsnitlige indhold af PBDE og PBDD/F i røggas i skorsten (Tu <i>et al.</i> 2011).	109

Tabel 19.11 Koncentration af PBDE og PBDD/F i forskellige askefraktioner (Tu <i>et al.</i> 2011).....	111
Tabel 19.12 Emissionsfaktorer for PBDE og PBDD/F i forskellige askefraktioner og i rensed røggas (Tu <i>et al.</i> 2011).	111
Tabel 19.13 Anlæggets driftsparametre (Tejima <i>et al.</i> 2000).	114
Tabel 19.14 Måleresultater for PBDE, PBDD/F og PCDD/F (Tejima <i>et al.</i> 2001).	115
Tabel 20.1 Dannelse af halogenerede dioxiner og furaner ved afbrænding affald med HBCDD i pilotanlæg (Söderström & Marklund 2002).	128
Tabel 20.2 Dannelse af tetra halogenerede dioxiner og furaner ved afbrænding affald med HBCDD i pilotanlæg (Söderström & Marklund 2002).....	129
Tabel 20.3 Forsøgs- og affaldsparametre (Takigami <i>et al.</i> 2014).	133
Tabel 20.4 In- og outputværdier for HBCDD til beregning af destruktions effektiviteten (DE) (Takigami <i>et al.</i> 2014).	134
Tabel 20.5 Koncentration af bromerede og chlorerede dioxiner og furaner samt <i>dl</i> -PCB. (Takigami <i>et al.</i> 2014).	135
Tabel 20.6 Driftsparametre ved forsøgene i Würzburganlægget (Mark <i>et al.</i> 2015).	139
Tabel 20.7 Udvalgte gennemsnitlige røggasmåleresultater i testperioden (Mark <i>et al.</i> 2015).	140
Tabel 20.8 Indhold af HBCDD i in- og output (Mark <i>et al.</i> 2015).....	141
Tabel 20.9 Massestrøm og destruktions effektivitet for HBCDD (Mark <i>et al.</i> 2015).	143
Tabel 22.1 Temperaturforhold på danske anlæg til forbrænding af affald.....	162

5 OUTLINE OF TABLES

Table 10.1 The screening criteria for POP substances in the Stockholm Convention.....	33
Table 10.2 Limit values in the POP regulation for content of selected POP-substances in waste.....	35
Table 11.1 Typical distribution of residuals from combustion of 1 ton of waste.	44
Table 12.1 The three most recent TEF systems for PCDD/F, where the newest also applies for bromine analogs.	47
Table 13.1 Estimated amount of SCCP in waste (from an information letter from the Environmental Protection Agency dated July 28 th , 2014).....	51
Table 13.2 Physical-chemical properties for SCCP.	52
Table 17.1 Flue gas analysis data (Kawakami <i>et al.</i> 2000).....	74
Table 17.2 Analytical data for waste, bottom ash and fly ash.....	75
Table 17.3 Flue gas concentration of dioxins at steady state, start up and shut down (Wyrzykowska-Ceradini <i>et al.</i> 2011).	76
Table 18.1 Mass flow at the MVR plant (Kreissig <i>et al.</i> 2003).	84
Table 19.1 Concentration of flame-retardants and dioxins in experimental samples (Sakai <i>et al.</i> 2001)....	90
Table 19.2 The influence of the flue gas temperature on formation of PBBD/F during combustion of PBDE/PE (Sakai <i>et al.</i> 2001).....	91
Table 19.3 Concentration of chlorinated dioxins and furanes in the flue gas during combustion of "standardised municipal waste" in the pilot plant with and without decaBDE as determined by duplicated sampling ("Prøve nr." 1 og 2) (Söderström & Marklund 2002)	93
Table 19.4 Concentration of tetra halogenated dioxins and furanes in the flue gas during combustion of "standardised municipal waste" in the pilot plant with and without decaBDE determined by duplicated sampling ("Prøve nr." 1 og 2) (Söderström & Marklund 2002).	94
Table 19.5 Stack flue gas emissions at the two investigated plants (A1 and A2) during co-combustion of industrial waste (Wang <i>et al.</i> 2010a).	100
Table 19.6 Concentration of PCDD/F, PBDE and PBDD/F in ashes from plant A1 and A2 during co-combustion of industrial waste (Wang <i>et al.</i> 2010a).....	101
Table 19.7 Mean emission factors inclusive standard deviation for PBDE and brominated dioxin and furan from the two Taiwanese plants during co combustion of industrial waste (Wang <i>et al.</i> 2010a).102	
Table 19.8 Mean concentration of PBDE, PBDD/F and PCDD in different ashes and residuals after combustion in a MSW (Wang <i>et al.</i> 2010b).	104
Table 19.9 Emission factors for PBDE, PBDD/F and PCDD in different ashes and residuals after combustion in a MSW (Wang <i>et al.</i> 2010b).	105
Table 19.10 Mean concentration of PBDE and PBDD/F in stack flue gas (Tu <i>et al.</i> 2011).	110

Table 19.11 Concentration of PBDE and PBDD/F in different ashes (Tu <i>et al.</i> 2011).	111
Table 19.12 Emission factors for PBDE and PBDD/F in different ashes and in stack flue gas (Tu <i>et al.</i> 2011). 111	
Table 19.13 Operating conditions at the plant (Tejima <i>et al.</i> 2000).....	114
Table 19.14 Concentration of PBDE, PBDD/F and PCDD/F in waste, ashes and flue gas samples (Tejima <i>et al.</i> 2001).	115
Table 20.1 Formation of halogenated dioxins and furans during combustion in pilot plant of standardized municipal waste containing HBCDD (Söderström & Marklund 2002).....	128
Table 20.2 Formation of tetra halogenated dioxins and furans during combustion in pilot plant of standardized municipal waste containing HBCDD (Söderström & Marklund 2002).	129
Table 20.3 Experimental conditions and waste parameters (Takagami <i>et al.</i> 2014).	133
Table 20.4 The in- and output concentrations of HBCDD used to calculate destruction efficiency (DE) (Takigami <i>et al.</i> 2014).	134
Table 20.5 Concentration of brominated and chlorinated dioxins and furans and <i>dl</i> -PCB. (Takigami <i>et al.</i> 2014).	135
Table 20.6 Operation conditions during the test at the Würzburg plant (Mark <i>et al.</i> 2015).	139
Table 20.7 Selected mean flue gas concentrations measured during testing (Mark <i>et al.</i> 2015).....	140
Table 20.8 The concentration of HBCDD in in- and output streams (Mark <i>et al.</i> 2015).....	141
Table 20.9 Mass balance and destruction efficiency for HBCDD (Mark <i>et al.</i> 2015).	143
Table 22.1 Temperature conditions at Danish waste incineration plants.....	162

6 FORORD

Udkast til forord POP-forbrændingsrapporten

Såkaldte POP-stoffer (**P**ersistent **O**rganic **P**ollutants), der er omfattet af Forordning (EF) nr. 850/2004 om persistente organiske miljøgifte, skal som udgangspunkt destrueres. Indeholder affald nærmere fastsatte lave koncentrationer af POP-stoffer, er der dog mulighed for at håndtere POP-affaldet på anden måde end ved destruktion.

Der har været uklarhed om, hvorvidt der sker en tilstrækkelig destruktion af POP-stofferne PBDE, SCCP, PFOS og HBCDD på konventionelle danske anlæg til forbrænding af affald, og uklarhed om i hvilket omfang forbrændingen fører til en øget emission af disse POP-stoffer, samt af POP-stofferne dioxiner og furaner, der dannes utilsigtet ved forbrændingen. Der er endvidere usikkerhed om i hvilket omfang slagge/bundaske og røggasrensingsprodukter fra forbrændingen vil blive belastet af POP-stofferne herunder dioxiner og furaner.

Miljøstyrelsen har udbudt og igangsat nærværende litteraturstudie med henblik på så vidt muligt at få afklaret disse spørgsmål.

Projektet har haft en styregruppe med følgende sammensætning:

Lene Gravesen, Cirkulær Økonomi & Affald, Miljøstyrelsen (formand)

Annemarie Brix, Virksomheder, Miljøstyrelsen

Annemette Geertinger, GeertiCon (projektleder)

Allan Astrup Jensen, NIPSECT

7 DANSK SAMMENFATNING

Der er gennemført et litteraturstudie af forsøg udført i laboratorier, på demonstrationsanlæg og i fuldskala konventionelle affaldsforbrændingsanlæg af destruktion af POP-stofferne SCCP, PBDE, HBCDD og PFOS.

Undersøgelsen er baseret på gennemgang og vurdering af den indsamlede litteratur med det formål at belyse den mulige skæbne (nedbrydning og omdannelse) af disse POP-stoffer, og at vurdere, om der kan ske en tilstrækkelig destruktion af disse stoffer ved forbrænding på danske konventionelle anlæg, der behandler hovedsagelig ikke-farligt og forbrændingseget affald, samt at vurdere hvorvidt der sker en øget dannelse af andre POP-stoffer, herunder dioxiner og furaner i restprodukter og røggas.

De refererede resultater gælder kun for de undersøgte koncentrationer af POP-stoffer. Højere koncentrationer af POP-stofferne i det forbrændte affald kan nedsætte brændværdien og påvirke forbrændingsprocessen, men formentligt også give anledning til mere sikre emissionsmålinger og analysekemiske bestemmelser og dermed flere kvantificerbare resultater.

SCCP (kortkædede chlorparaffiner)

For SCCP viser laboratorieforsøg, at stoffet begynder at dekomponere ved 200 °C, og det er sandsynligt, at det er fuldstændig nedbrudt ved temperaturer over 850 °C.

Der er ikke fundet undersøgelser fra egentlige forbrændingsforsøg på affaldsfyrede anlæg, men en massestrømanalyse med tilsætning af 5 % blandet kabelskrot, hvoraf 39 % var ren PVC (polyvinylchlorid) og 1 % SCCP konkluderer, at SCCP (og PVC) destrueres mere end 99,999 % under dannelse af bl.a. HCl og at 5 % af dioxinerne forventes at forekomme i kedelasken mens 94 % i forventes i restproduktet fra filtrering af røggassen. Der mangler egentlig dokumentation for massestrømanalysens konklusioner, men forsøg på samme konventionelle anlæg, som massestrømanalysen er udført på, med sammenforbrænding af affald tilsat 5 % PVC, uden kendt indhold af SCCP, gav ikke anledning til øget emission af dioxin via røggassen, og PVC blev vurderet som fuldstændig nedbrudt ved forbrændingen. Forfatteren anbefaler dog, at der ikke tilsættes mere end 2 % PVC, sandsynligvis grundet høje indhold af chlor, der kan belaste anlæggets røggasrensning.

PVC kan betragtes som en polymer chlorparaffin, og antagelsen om fuldstændig nedbrydning af SCCP ved forbrænding i et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg anses som plausibel. På baggrund af ovenstående konkluderes af denne rapport forfattere, at der **ved tilsætning af op til 2 % PVC-holdigt affald med op til 1 % SCCP vil ske en nedbrydning på minimum 99,9 %** ved samforbrænding med almindeligt forekommende affald i et konventionelt dansk affaldsforbrændingsanlæg.

Der er ikke i med udgangspunkt i den undersøgte litteratur grundlag for en vurdering af eventuel nydannelse af dioxiner og furaner, men det er oplyst, at grænseværdien for røggas på 0,1 ng I-TEQ/Nm³(ref) kan overholdes. Denne rapport forfattere vurderer, at det er sandsynligt, at renseanlægget kan holde **skorstensemissionen af dioxiner og furaner under den danske grænseværdi**, men røggassen og restprodukterne vil sandsynligvis have et øget indhold af det ved forbrændingen dannede dioxin og furan samt dioxinlignende PCB.

PBDE (polybromerede diphenylethere)

PBDE destrueres i laboratorieforsøg mellem 90 – 98 % ved opvarmning til 630 °C og i pilotforsøgsanlæg med samforbrænding med affald er destruktionsgraden ved 900 °C over 99,9 %. Forsøg udført på fuldskala-anlæg viser, at PBDE nedbrydes samt at mere end 90 % af en forholdsvis lille PBDE-emission findes i slagge, kedelaske og restprodukt fra røggasrensningen.

Der foreligger en norsk undersøgelse med samforbrænding af affald på et konventionelt anlæg med 10 % bromholdigt affald, hvoraf 80 % stammer fra PBDE. Undersøgelsen konkluderer, at destruktions-effektiviteten var over 99,999 %, men undersøgelsen fremstår ufuldstændig og mangelfuld, hvilket svækker dens troværdighed.

Der er ikke undersøgelser, der kan dokumentere destruktionsgraden ved samforbrænding med affald, men **det anses for sandsynligt, at mere end 99 % vil blive nedbrudt ved samforbrænding med op til 0,1 % brom** sammen med almindeligt forekommende affald i et konventionelt dansk affaldsforbrændingsanlæg, og at de lavest bromerede PBDE destrueres lettest.

Ved nedbrydningen af PBDE dannes bl.a. PBDD/F, og de lavere bromerede PBDE danner mest. Ved samforbrænding med affald indeholdende chlor og brom dannes chlordioxiner (PCDD/F), bromdioxiner (PBDD/F) og blandede bromchlordioxiner (PBCDD/F). Ved samforbrænding med affald med særlig meget brom vil dannelsen af PCDD/F være nedsat til fordel for de bromerede analoge. PBDD/F ender især i slagge/bundaske og restprodukt fra tør røggasrensning. PCDD/F findes i aske fra kedlen og restprodukt fra røggasrensning.

Affald med indhold af PBDE indeholder mindre mængder PBDD/F som urenheder. Ved undersøgelser i pilotforbrændingsanlæg blev fundet destruktionsgrad af 89 – 99,7 % af PBDD/F. For PCDD/F og PBCDD/F skete der en nydannelse. Der blev i en undersøgelse fundet 17 gange mere PCDD/F i forhold til indholdet i det forbrændte affald.

Røggasemissionen af PBDD/F og PCDD/F er typisk under 1 – 2 % af den samlede emission, men en enkelt undersøgelse angiver op til ca. 10 %. Analysen af dioxiner i den rensede røggas ved disse undersøgelser er ikke angivet på en sådan form, at koncentrationen kan sammenlignes direkte med den danske (og europæiske) grænseværdi på 0,1 ng I-TEQ/Nm³. Undersøgelser foretaget i Taiwan ved samforbrænding af op til 20 % uspecificeret (inkl. PBDE) industriaffald med "Municipal Solid Waste" (MSW) viser, at PCDD/F-indholdet i røggassen er 0,07 ng I-TEQ/Nm³ og PBDD/F under 3,1 pg TEQ/Nm³ (begge uden angivelse af iltindhold i røggassen). Undersøgelserne på de taiwanske anlæg tyder således på, at emissionen af **PCDD/F ved tilsætning af op til 20 % industriaffald kan overholde den danske grænseværdi** på 0,1 ng I-TEQ/Nm³(ref).

HBCDD (hexabromcyclododecan)

Laboratorieforsøg viser, at HBCDD nedbrydningen starter ved 300 °C, og at HBCDD anvendt som flammehæmmer nedbrydes mere end 99,99 % ved forbrænding i få sekunder over 800 °C.

Forsøg med samforbrænding af HBCDD i polystyren (3 %) med RDF ("refuse derived fuel") i pilotanlæg viser destruktionsgrad på over 99,9999 % ved 900 °C. Der foreligger en enkelt større undersøgelse fra et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg i Würzburg, Tyskland, med samforbrænding med HBCDD-holdigt polystyrenskum og affald ved 900 – 1000 °C. Undersøgelsen angiver en destruktionsgrad på over 99,999 %, men undersøgelsen har en række mangler, f.eks. er forsøgene udført ved tilsætning af forholdsvis lave mængde polystyrenskum (op til 2 %) med op til 0,8 % Br, og mange analyseresultater

for restprodukter var under analysemetodernes høje detektionsgrænser. Dermed kan den destruktions-effektivitet på 99,999% ikke dokumenteres, og resultatet kan ikke overføres til danske anlæg.

Det er dog vores konklusion, at **op til 0,02 % HBCDD ved samforbrænding med affald ved temperaturer i efterforbrændingskammeret (EBK) over 900 – 1000 °C på et konventionelt anlæg vil destrueres over 99,9 %**. Der kan ikke på baggrund af undersøgelsen siges noget om destruktions-effektiviteten ved tilsætning af højere mængder HBCDD.

Laboratorieforsøg og forsøg i pilotanlæg med destruktion af HBCDD ved tilstedeværelse af RDF viser dannelse af PBDD/F samt PCDD/F og PBCDD/F. Tilstedeværelse af brom i affaldet fører til mindre dannelse af PCDD/F i forhold til afbrænding af ren RDF. Der er ikke undersøgelser fra forbrænding på konventionelle anlæg, der belyser hvorvidt indholdet af PCDD/F, PBDD/F eller PBCDD/F øges i slagge og restprodukter ved forbrænding af HBCDD, men en øgning må forventes. Ved forsøgene i Würzburg var røggasemissionen af PCDD/F under grænseværdien på 0,1 ng TEQ/Nm³(ref). Emissionen af PBDD/F og PBCDD/F blev dokumenteret med analysemetoder med relativ høj detektionsgrænse (1 ng/Nm³).

På baggrund af Würzburg undersøgelserne vurderes det sandsynligt, at **grænseværdien for dioxiner i røggas på 0,1 ng I-TEQ/Nm³(ref) kan overholdes ved samforbrænding af op til 0,02 % HBCDD**.

PFOS (perfluorooctansulfonsyre)

Laboratorieforsøg og forsøg i pilotanlæg viser, at nedbrydningen af PFOS og salte/derivater heraf starter omkring 400 °C. Ved 900 °C er nedbrydningen af PFOS som kaliumsalt over 99,95 %. Der findes ikke undersøgelser af nedbrydningen af PFOS på konventionelle affaldsforbrændingsanlæg, men en undersøgelse med de beslægtede fluortelomere, fluorcarboner og polytetrafluorethylen (PTFE) viser en destruktions-effektivitet på over 99,97 %. Det vurderes sandsynligt, at **mere end 99 % af PFOS vil blive nedbrudt ved samforbrænding på et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg**.

PFOS indeholder ikke chlor eller brom, hvorfor der ikke kan dannes PCDD/F eller PBDD/F. Indholdet af fluor vil kunne føre til dannelse af fluorerede dioxiner og furaner (PFDD/F), dette er dog ikke undersøgt for PFOS. Ved nedbrydningen af PFOS og derivater ved 900 °C dannes der fortrinsvis simple fluorcarboner som CF₄, CHF₃, C₂H₂F₂ og C₂F₆, der alle er potente klimagasser samt hydrogenfluorid (HF). Jo højere temperatur, des færre fluorcarboner og jo mere HF bliver der dannet.

Opsummering

På baggrund af gennemgangen af laboratorie-, pilot-, og fuldskala forbrændingsundersøgelser vedrørende destruktion af SCCP, PBDE, HBCDD og PFOS og dannelse af dioxiner og furaner, kan nedenstående generelle konklusioner udledes.

Der er kun fundet få undersøgelser, som opstiller **massebalancer** for POP-stofferne ved forbrænding. De undersøgelser, der dokumenterer reduktion over 99,999 % er udført ved samforbrænding af affald, der normalt håndteres på anlægget, og affald, der er tilsat et meget lavt indhold af SCCP, PBDE eller HBCDD. Der er ikke oplysninger om sammensætning eller oprindelse af det normale affald. Ligeledes mangler mange undersøgelser på fuldskalaanlæg oplysninger om driftsforhold, belastning af anlæg, ilt-indhold i røggas og temperaturforhold i kedel og EBK-zone.

Ingen undersøgelser ved samforbrænding af SCCP, PBDE og HBCDD med affald på affaldsfyrede forbrændingsanlæg er udført ved tilsætning af mere end 2 - 5 % af det materiale (PVC, bromerede flamme-hæmmere, polystyrenskum), der indeholder POP-stoffer i typiske koncentrationer op til 2 - 5 %.

Disse undersøgelser dokumenterer, at mere end 99,9 % af POP-stoffet reduceres og det konkluderes derfor, at der også ved forbrænding på **danske konventionelle affaldsfyrede anlæg vil kunne opnås en reduktion på minimum 99 % ved tilsætning af maksimalt 2 % af det materiale, der indeholder POP-stoffet**. En forudsætning herfor er, at temperaturen i efterforbrændingskammeret i minimum 2 sekunder er minimum 850 °C og for HBCDD minimum 900 °C, at der sker en god opblanding af affaldet og der holdes øje med udbrændingsgraden af slaggen. For **SCCP, PBDE og HBCDD er der indikationer på, at grænseværdien for chlorerede dioxiner og furaner vil kunne overholdes ved tilsætning af POP-stofferne indenfor de nævnte grænser**.

Der er ikke fundet teknologier, der i højere grad end andre sikrer god destruktion og høj rensningseffektivitet af røggasserne. Mange undersøgelser er udført på anlæg, der i henhold til forfatteren lever op til "state of the art", hvilket må opfattes som anvendelse af "best available technology" (BAT-teknologier).

Der er ikke fundet oplysninger om koncentration af de fire specifikke POP-stoffer under unormale driftsforhold samt opstart og eller nedlukning af affaldsforbrændingsanlæg eller forsøgsanlæg.

Undersøgelser på fuldskalaanlæg, er primært udført på anlæg udstyret med ristefyring og tør eller semitør røggasrensning. Danske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg anvender også ristefyring og tør/semitør og/eller vådskrubber til røggasrensningsprocessen. Der er ikke belæg for at vurdere om anvendelse af tørre/semitørre eller våd røggasrensningsproces har betydning for røggasemissionen af POP-stoffer og dioxiner og furaner.

Temperaturforholdene i ovn og efterforbrændingskammeret på danske anlæg er undersøgt, og de indsamlede data viser, at der generelt er meget høje temperaturer, hvilket vil medvirke til høj destruktion af POP-stofferne. Driftstiden hvor en EBK-temperatur på 850 °C i 2 sekunder ikke er opnået varierer fra anlæg til anlæg og den skønnes at udgøre ca. 0,5 – 2,5 % af driftstiden.

Det lave indhold af POP-stoffer tilsat ved forsøg på fuldskalaanlæg med samforbrænding med almindeligt affald har medført, at POP-stofferne i mange tilfælde ikke kunne påvises i røggasser og restprodukter, idet koncentrationerne var under **de valgte analysemetoders detektionsgrænser**. Destruktionsgraden kan ikke entydigt vurderes på grundlag af data, der ikke er kvantificerede, og hvor de ofte høje detektionsgrænser anvendes som surrogat. Disse destruktionsgrader kan ikke overføres til forhold med tilsætning af større mængder POP-stof til det affald, der forbrændes. Der mangler således dokumentation for omfanget af destruktion af POP-stofferne ved tilsætning i højere koncentrationer, og om destruktionsgraden er den samme uanset stoffets koncentration.

Det **anbefales** derfor, at effekten af tilsætning af de fire POP-stoffer med højere, men normalt forekommende koncentrationer til det affald, der normalt håndteres, belyses i undersøgelser med følsomme analysemetoder, således at destruktion og evt. dannelse af andre POP-stoffer, herunder dioxiner og furaner m.v. kan dokumenteres og anvendes til fastsættelse af en grænseværdi for indholdet af disse stoffer i affald.

8 SUMMARY IN ENGLISH

A literature study of experiments performed in laboratories, demonstration facilities and full scale conventional waste incineration plants on the destruction of the POP substances SCCP, PBDE, HBCDD and PFOS has been carried out.

The study is based on review and evaluation of the collected literature to determine the potential fate (degradation and conversion) of these POP substances, and to assess whether an adequate degree of destruction of these substances will take place by burning these substances in Danish conventional waste incineration plants, which mainly treat non-hazardous and combustible waste, and to evaluate whether there is an increased formation of other POP substances, including dioxins and furans in residues and flue gases.

The results shown only apply for the evaluated concentrations of POP substances. Higher concentrations of POP substances can reduce the calorific value of the waste combusted and influence the combustion process, but probably also give more precise emission measurements and analytical chemistry and thereby more quantifiably results.

SCCP (Short Chained Chlorinated Paraffins)

For SCCP laboratory test shows, that it starts decomposing at 200 °C, and it is likely that it is completely decomposed at temperatures above 850 °C.

No studies of test run on waste incinerations plants have been found, but a mass flow analysis with addition of 5 % mixed cable waste of which 39 % was pure PVC (Poly vinyl chloride) and 1 % SCCP concludes, that SCCP and PVC is destroyed more than 99.999 %, and the chloride generated during decomposition forms amongst other substances HCl. It was anticipated that 5 % of the dioxins appears in the boiler ash, whilst 94 % was found in the residuals from the flue gas cleaning. There was no evidence for these conclusions in the mass flow analysis, but tests made on the same waste incineration plant with municipal waste added 5 % PVC with an unknown content of SCCP did not give rise to increased emissions of dioxins in the cleaned flue gas, and it was assumed that PVC was completely decomposed during the combustion process. Nevertheless, the author recommended that no more than 2 % of PVC should be added to the waste, probably due to the high content of chloride that can influence negatively the flue gas cleaning process.

PVC can be considered as polymeric chlorinated paraffin, and the assumption of complete degradation of SCCP by combustion in a conventional waste incineration plant is considered plausible. Based on the literature it is concluded that **by adding up to 2 % PVC-containing waste with up to 1% SCCP to mixed municipal waste, there will be a decomposition of SCCP at least 99.9 %** by co-combustion in a conventional Danish waste incineration plant.

A possible formation of dioxins and furans during or after combustion was not studied in the literature examined. It was only stated that the waste incineration plant emission limit value for flue gasses of 0.1 ng I-TEQ/Nm³(std) could be met. It is likely that application of modern flue gas cleaning equipment will ensure that **the stack emissions of dioxins and furans (PCDD/F) will be below the Danish limit value**, but the raw flue gas and the residuals will most likely have an increased content of dioxins, furans and maybe dioxin-like PCB formed during the combustion process.

PBDE (Poly Brominated Diphenyl Ethers)

PBDE is decomposed in laboratory experiments between 90 – 98 % when heated to 630 °C and by co-combustion of PBDE with waste in pilot plants, the destruction was above 99.9% at 900 °C. Tests performed on full scale waste incineration plants showed that PBDE decomposes and that more than 90% of a relatively low PBDE emission was found in slag, boiler ash and residuals from the flue gas cleaning process.

In a Norwegian co-incineration study 10% brominated waste, of which 80% originates from PBDE, was added to the waste at a conventional waste incineration plant. The investigation concluded that the destruction efficiency was more than 99.999%, but the investigation appears incomplete and deficient, which weakens its credibility. There are no actual tests that document the destruction by co-incineration with normal waste, but it is **considered likely that more than 99% of added PBDE will be de-graded by co-incineration with adding up to 0,1 % bromine** to commonly used waste in a conventional Danish waste incineration plant and that the lowest brominated PBDE are easiest destroyed.

During the decomposition of PBDE in the laboratory some PBDD/F is formed and the lower brominated PBDE forms the most. At co-incineration with waste containing chlorine and bromine, chlorinated dioxins (PCDD/F), brominated dioxins (PBDD/F) and mixed brominated and chlorinated dioxins (PBCDD/F) may be formed. In co-incineration with waste with very high content of bromine, the formation of PCDD/F will be reduced in favour of the brominated analogue. PBDD/F mainly ends up in slag and bottom ash and residuals from the flue gas cleaning process. PCDD/F is found in ash from the boiler and residuals from the flue gas cleaning.

Waste with PBDE contains smaller amounts of PBDD/F as impurities. In pilot plant experiments the destruction of PBDD/F was found to 89-99.7% by incineration. Post combustion formation of PCDD/F and PBCDD/F occurred. In one study 17 times more PCDD/F was formed compared to its contents in the incinerated waste.

The flue gas emission of PBDD/F and PCDD/F was typically below 1 - 2% of the total emission, but a single survey indicated an emission up to approximately 10%. These analyses of dioxins in the cleaned flue gas was not reported in such a way that the concentration can be compared directly with the Danish (and European) limit value of 0.1 ng I-TEQ/Nm³. Surveys performed in Taiwan by co-incineration of up to 20% unspecified industrial waste with PBDE with Municipal Solid Waste (MSW) show that the PCDD/F content in the flue gas was 0.07 ng I-TEQ/Nm³ and PBDD/F below 3.1 pg TEQ/Nm³ (both without indication of oxygen content in the flue gas). These studies on Taiwanese plants suggest that the flue gas **emission of PCDD/F by adding up to 20% industrial waste with PBDE can meet the Danish limit value** of 0.1 ng I-TEQ/Nm³(std).

HBCDD (HexaBromoCycloDoDecane)

Laboratory experiments show that HBCDD decomposition starts at 300 °C and that HBCDD used as flame retardant decomposes more than 99.99% during combustion for a few seconds above 800 °C. Experiments with co-incineration in pilot plants of RDF (refuse derived fuel) with 3% polystyrene foam with HBCDD showed a destruction efficiency above 99.9999% at 900 °C.

A single major study from the conventional waste incineration plant in Würzburg, Germany, with co-incineration of HBCDD-containing polystyrene foam and waste at 900-1000 °C has been published. This study indicated a destruction efficiency of more than 99.999%, but the study had several shortcomings, for example, the tests were performed by adding relatively low amount, up to 2 % of polystyrene foam

containing up to 0.8% Br, and many chemical analysis results of residuals were below the too high detection limits of the analytical methods. Thus, the destruction efficiency of 99.999% cannot be documented, and the result cannot be directly transferred to Danish plants.

However, it is our conclusion, **that up to 0.02% HBCDD co-combusted with MSW at a conventional waste incineration plant having temperatures in the after-combustion zone exceeding 900-1000 °C will ensure a destruction of more than 99.9% of the HBCDD.** It is not possible based on this study to draw any conclusions regarding the destruction efficiency of HBCDD for higher amounts of HBCDD added to the MSW.

Laboratory tests and experiments in pilot plants regarding destruction of HBCDD in the presence of RDF showed formation of PBDD/F as well as PCDD/F and PBCDD/F. The presence of bromine in the waste results in less formation of PCDD/F compared to burning RDF only. There are no studies from incineration on conventional waste incineration plants that illustrate whether PCDD/F, PBDD/F or PBCDD/F concentrations of slag and residues will increase due to combustion of HBCDD, but an increase will be expected. In the study from Würzburg, the flue gas emission of PCDD/F was below the limit of 0.1 ng TEQ/Nm³(std). The emission of PBDD/F and PBCDD/F was documented using a method with too high detection limits (1 ng/Nm³).

Based on the Würzburg studies, it is likely that the Danish **emission limit value for dioxins in flue gas of 0.1 ng I-TEQ/Nm³(std) can be met by co-combustion of up to 0.02% HBCDD with normal waste.**

PFOS (PerFluoro Octane Sulfonate)

Laboratory tests and pilot studies showed that the decomposition of PFOS and its salts/derivatives started at about 400 °C. At 900 °C, the decomposition of PFOS as a potassium salt was above 99.95 %. There were no studies of the decomposition of PFOS and its salts in conventional waste incineration plants, but studies with the related chemicals: fluorotelomers, chlorofluorocarbons and polytetrafluoroethylene (PTFE) showed a destruction efficiency of more than 99.97 %. It is therefore likely that **more than 99 % of PFOS will be destroyed by co-incineration at a conventional waste incineration plant.**

PFOS does not contain chlorine or bromine, so PCDD/F or PBDD/F cannot be formed. The fluorine content may lead to the formation of fluorinated dioxins and furans (PFDD/F), however, this has not been investigated for PFOS. During decomposition of PFOS and derivatives at 900 °C, hydrogen fluoride (HF) and some simple fluorocarbons will be formed, such as CF₄, CHF₃, C₂H₂F₂ and C₂F₆, all of which are potent greenhouse gases. The higher the temperature, the less fluorocarbons and the more HF will be formed.

Summary

Based on the review of the laboratory, pilot and full-scale combustion studies for the destruction of SCCP, PBDE, HBCDD or PFOS and the formation of dioxins and furans, the following general conclusions can be derived.

Only few studies set up **mass balances** for the POP substances during the combustion process. Co-incineration test performed on waste incineration plants documenting a destruction of the POP chemicals of 99.999 % were carried out on waste normally handled at the plant and added waste with a very low content of SCCP, PBDE or HBCDD. There was no information about the composition or the origin of the

normal waste. Likewise, many studies on full scale installations lack information about operating conditions, load of plant, oxygen content in flue gas and temperature conditions in boiler and after combustion zone.

Co-incineration studies of SCCP, PBDE and HBCDD together with waste in waste incineration plants have been carried out by adding 2 to 5% of the material (PVC, brominated flame retardants, polystyrene foam) containing POP substances in typical concentrations up to 2 - 5%. These studies documented that more than 99.9% of the POP substance is reduced and it is therefore concluded that during incineration **in Danish conventional municipal waste incineration plants a reduction of at least 99 % could be achieved by adding a maximum of 2 % of the material containing the POP substance** to the ordinary waste handled on the plant. A **prerequisite for this assumption** is that the temperature in the after-combustion zone for a minimum of 2 seconds is at least 850 °C and for HBCDD minimum 900 °C, a good mixing of the waste takes place and the slag quality is monitored. For SCCP, PBDE and HBCDD there are indications that **the Danish limit value for chlorinated dioxins and -furans (PCDD/Fs) will be met by adding the POP substances within the above limits.**

No superior technologies have been identified that ensure good destruction and high cleaning efficiency of the flue gases. Many studies have been carried out at plants that, according to the author, live up to the state of the art using best available technology (BAT).

No information has been found on the concentration of the four specific substances during unusual operating conditions, as well as the start-up or shutdown phase for full scale waste incineration plants or test facilities.

Studies on full scale plants are primarily carried out on installations equipped with grate firing and dry or semi-dry flue gas cleaning. Danish conventional waste incineration plants also use grate firing and dry/semi-dry and/or wet scrubbers for the flue gas cleaning process. There is no evidence whether the use of dry/semi-dry or wet flue gas cleaning process influences the flue gas emissions of POP substances and dioxins and furans.

The temperature conditions in the furnace and the after-combustion zone of Danish plants have been investigated, and the collected data showed that there are generally very high temperatures, which will contribute to the efficient destruction of the POP substances. The operating time, where an after-combustion zone temperature of 850 °C for 2 seconds is not achieved, varies from plant to plant, but it is estimated to be approximately 0.5 - 2.5 % of the operating time.

The low content of the POP substances added in the full-scale co-incineration studies with normal waste entailed that the POP substances in flue gases and residues are **below the detection limits of the selected analytical methods**. The degree of destruction cannot be unambiguously assessed based on data that is not quantified and where the often to high detection limits are used. These levels of destruction cannot be transferred to conditions, where higher amounts of POP substances are added to the waste to be incinerated. Thus, there was no data on the extent of destruction of the POP substances, when higher concentrations were added to the waste, and whether the degree of destruction was the same irrespective of the concentration of the substance.

Therefore, it is **recommended** that the effect of addition of higher concentrations of the four POP substances to municipal solid waste is investigated in studies using sensitive analytical methods. In that way destruction and possible formation of other POPs, including dioxins and furans, can be documented and used to set a limit value for the content of all these substances in municipal solid waste.

9 BAGGRUND OG INDLEDNING

9.1 Problemstilling

Affald, som indeholder persistente organiske forureninger (POP-stoffer), der omfattes af den såkaldte POP-forordning¹, skal som udgangspunkt destrueres. Hvis affaldet indeholder et POP-stof i en koncentration på eller over den grænseværdi, der er fastlagt på forordningens bilag V, er der krav om destruktion. Destruktionen kan ifølge bilag V, både ske ved fysisk-kemisk behandling, forbrænding samt visse processer til produktion af jern- og stållegeringer i nærmere bestemte ovntyper.

Anvendelse af nedennævnte "nye" POP-stoffer er, jf. POP-forordningen bilag I, enten forbudt eller begrænset til ganske få anvendelser. Nedenfor er angivet, hvilken anvendelse "de fire nye" POP-stoffer, har haft:

- Kortkædede chlorparaffiner (SCCP), der bl.a. bruges som blødgørere og flammehæmmer i kabler, køle-smøremidler, maling fuger og lim;
- Perfluorooctansulfonsyre (PFOS) og dets salte og derivater, som er inerte overfladeaktive stoffer, der bl.a. bruges til imprægnering af papir, tekstiler og læder samt i brandslukningsskum. Mange anvendelser er blevet forbudt, men stofferne vil fortsat findes i affald;
- Hexabromcyclododecan (HBCDD), der er en bromeret flammehæmmer, som især bruges i polystyrenskumplast til isolering (EPS/XPS), i høj-styrke polystyren til PC-kabinetter og i tekstiler. HBCDD er nyligt blevet forbudt med midlertidige undtagelser. HBCDD vil med tiden findes i stigende omfang i affald
- Polybromdiphenylethere (PBDE) er bromerede flammehæmmere, som anvendes i mange polymere. De mindre chlorholdige er forbudte, mens f.eks. decaBDE fortsat må bruges nogle år endnu. Disse stoffer vil også dukke op i affald i mange år endnu.

Det er afgørende for tilrettelæggelse af håndteringen af affald, der indeholder "de nye" POP-stoffer, PFOS, PBDE's, SCCP og HBCDD, at det bliver afklaret, om disse POP-stoffer i tilstrækkelig grad destrueres på konventionelle anlæg til forbrænding af hovedsagelig ikke-farligt og forbrændingsegnet affald.

Det vurderes, at affald, som indeholder ovennævnte POP-stoffer i dag forbrændes sammen med forbrændingsegnet affald.

Der er, imidlertid uafklaret, om der sker en tilstrækkelig destruktion af disse POP-stoffer på danske konventionelle anlæg. Hertil kommer spørgsmålet om i hvilket omfang forbrændingen fører til en øget røggasemission af disse stoffer samt dioxiner og furaner, og i hvilket omfang slagge og røggasrensning-produkter fra forbrændingen belastes af stofferne og af dioxiner og furaner.

Det er derfor afgørende for tilrettelæggelse af håndteringen af affald, der indeholder "de nye" POP-stoffer, PFOS, PBDE's, SCCP og HBCDD, at det bliver afklaret, om disse POP-stoffer i tilstrækkelig grad destrueres på konventionelle affaldsforbrændingsanlæg.

¹ Europa-Parlamentets og Rådets Forordning (EF) Nr. 850/2004 om persistente organiske miljøgifte og om ændring af direktiv 79/177/EØF, med senere ændringer.

9.2 Formål

Projektet har til formål på grundlag af foreliggende undersøgelser beskrevet i litteraturen at belyse og afklare, hvorvidt og i hvilket omfang et indhold af de fire nye POP-stoffer² på danske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg³:

- Bliver destrueret tilstrækkeligt ved forbrændingsprocessen på konventionelle danske ristefyrede affaldsforbrændingsanlæg, der opretholder en minimumstemperatur i efterforbrændingskammeret på 850 °C i minimum 2 sekunder.
- Medfører en forøget dannelse og/eller emission til luften af dioxiner, furaner og/eller andre POP-stoffer.
- Medfører et øget indhold af betydende persistente omdannelsesprodukter, dioxiner eller furaner i slagge, i restprodukter fra røggasrensningen og/eller i spildevand fra forbrændingsanlægget.

I det omfang ovennævnte problemstillinger ikke kan afklares på grundlag af foreliggende undersøgelser, skal det beskrives, hvad en afklaring af problemstillingerne forudsætter.

9.3 Afgrænsning af projekt

Projektet skal gennemføres på grundlag af foreliggende undersøgelser om destruktion af POP-stoffer på anlæg til forbrænding af ikke farligt og forbrændingseget affald, som har risteovn og en minimum røggastemperatur på 850 °C. Projektet skal omfatte undersøgelse af destruktion af POP-stoffer på konventionelle affaldsforbrændingsanlæg f.eks. i Würzburg, Tyskland. Herudover kan undersøgelsen omfatte andre undersøgelser samt oplysninger fra relevante forbrændingsanlæg og ressourcepersoner, som kan bidrage til at yderligere at belyse problemstillingen.

Det skal for hver enkelt undersøgelse fremgå, om der ved forbrænding af affald, der indeholder PFOS, PBDE's, SCCP og/eller HBCDD foreligger informationer, som muliggør udarbejdelse af en massebalance, og en tilstrækkelig beskrivelse af forbrændingsanlæggets tekniske opbygning og den faktiske drift ved forbrænding af POP-holdigt affald, der muliggør en sammenligning med danske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg der forbrænder hovedsagelig ikke-farligt og forbrændingseget affald.

For hvert af de studier, der indgår i projektet, skal nedenstående spørgsmål, samt andre forhold som konsulentten finder relevante, så vidt muligt belyses:

- Redegørelse for og analyse af forbrændingsanlæggets tekniske opbygning og den faktiske drift af anlægget så som temperaturer, opholdstider, indfyringsteknikker og røggasbehandling, som

² Kortkædede chlorparaffiner C₁₀-C₁₃, CAS. nr. 85535-84-8 (**SCCP**), Perfluorooctansulfonsyre og derivater heraf (**PFOS**), Tetrabromdiphenylether, pentabromdiphenylether, hexabromdiphenylether, heptabromdiphenylether (**PBDE's**), Hexabromocyclododecan, 1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane og dets vigtigste diastereoisomerer: *alpha*-hexabromocyclododecane; *beta*-hexabromocyclododecane; *gamma*-hexabromocyclododecane; CAS nr. 25637-99-4, 3194-55-6, 134237-50-6, 134237-51-7, 134237-52-8 (**HBCDD**).

³ Anlæg der er godkendt efter liste punkt 5.2. a) eller b) og efter bekendtgørelse om anlæg der forbrænder affald (MST bek. nr. 1451 af 20/december 2012) og som hovedsagelig forbrænder ikke-farligt forbrændingseget affald fra husholdninger og erhverv.

har betydning for nedbrydning af de POP-stoffer, der findes i affaldet og for *de novo* syntese af andre persistente miljøproblematiske stoffer, som dioxiner og furaner.

- Hvilke POP-stoffer og affaldsfraktioner indgår i studiet?
- Hvad er koncentration af POP-stofferne i affaldet?
- Hvor stor en andel udgjorde det POP-holdige affald af den indfyrede affaldsmængde?
- Hvilke nedbrydningsprodukter af POP-stoffet blev dannet under forbrændingen?
- Hvor meget af det indfyrede POP-stof og dets nedbrydningsprodukter blev fundet i slagge, røg-gasser, spildevand og eventuelt andre restprodukter fra forbrændingen?
- Hvor meget af det indfyrede POP-stof blev emitteret fra forbrændingsanlægget?
- Hvor stor en andel af det indfyrede POP-stof blev destrueret?
- I hvilket omfang har indfyring af POP-stoffer givet anledning til dannelse og emission af dioxiner og furaner?
- Har koncentrationen af POP-stoffet, den affaldsfraktion det forekom i, og den andel POP-affaldet udgjorde af den indfyrede affaldsmængde, haft betydning for ovennævnte parametre?
- Kan der opstilles en massebalance for POP-stoffet?
- Hvad er destruktionsgraden af POP-stoffet?
- Vil der kunne opnås samme resultater på danske forbrændingsanlæg, præciser hvilke anlægstyper, og betingelser der i givet fald skal opfyldes.

Hvis ikke det på grundlag af foreliggende studier kan afklares i hvilket omfang PFOS, PBDE's, SCCP og HBCDD bliver destrueret på danske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg, skal der redegøres for hvilke oplysninger der mangler, og hvordan disse kan fremskaffes.

På grundlag af de gennemgåede studier skal der foretages en samlet vurdering af, i hvilket omfang og under hvilke omstændigheder PFOS, PBDE's, SCCP og HBCDD i affald vil blive destrueret på danske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg, og hvilke driftsbetingelser, der skal være tilstede, for at der ikke dannes nye miljøproblematiske stoffer. Som en del af vurderingen skal det fremgå, i hvilket omfang forbrændingen af POP-stoffer fører til *de novo* syntese af dioxin eller andre persistente miljøproblematiske stoffer, samt i hvilket omfang restprodukter fra forbrænding af POP-stoffer belaster restprodukter fra forbrændingen.

Det er i POP-forordningen ikke defineret, hvad der forstås ved destruktion. I "Updated general technical guidelines for technical sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants (POPs)", der er udarbejdet i regi af Basel Konventionen, er destruktions effektivitet (DE) og destruktions fjernelses effektivitet (DRE), defineret, se afsnit 5.3 for yderligere information. Det fremgår af guidelinen, at forbrænding af POP-stoffer på dedikerede anlæg til forbrænding af farlige stoffer, har en DE på mere end 99,999 procent. Det fremgår endvidere, at røggasemission af PCDD og PCDF i forbindelse med behandling af affald, der indeholder POP-stoffer, ikke bør overstige 0,1 ng TEQ/Nm³.

I nærværende projekt vil DE og DRE så vidt muligt blive benyttet som et mål for destruktionsgraden af POP stoffer ved forbrænding.

10 AFFALDSREGULERING OG POP-STOFFER

10.1 Definition af POP-stoffer

POP-stoffer er et kort navn for persistente organiske forureninger eller miljøgifte, der på engelsk hedder "persistent organic pollutants". De er svært- eller ikke-nedbrydelige i naturen.

De fleste POP-stoffer er lipofile og akkumulerer især i dyr og menneskers fedtvæv. Stofferne udskilles vanskeligt gennem nyrer og mave-tarmkanal, men kvinder kan udskille de i kroppen ophobede POP-stoffer med modermælken, der har et relativt højt fedtindhold. Dette betyder, at brysternærede spædbørn normalt er de mest udsatte for POP-stoffer blandt den almindelige befolkning.

Før 1950 blev disse POP-stoffer stort set ikke konstateret i miljøet, så det er en forholdsvis ny udfordring. Det første POP-stof, der blev opdaget, var insektmidlet DDT. Senere i 1966 opdagede danskeren Søren Jensen PCB (polychlorbiphenyl), der bl.a. blev brugt i forskellige industriprodukter som stabilisator, blødgørere og transformerolie.

Stoffernes egenskaber, som i natur og styrke varierer fra stof til stof, betyder, at stofferne vil have en lang opholdstid i miljøet, i dyr og i mennesker. Den lange opholdstid i miljøet betyder mulighed for, at stofferne kan transporteres over lange afstande med hav- og luftstrømme eller f.eks. fugle til ellers uberørte områder, som f.eks. Arktis. Denne mulighed for grænseoverskridende forurening og forureningen af de globale foderstof- og fødevarerressourcer gør POP-stofferne til et globalt problem, som ikke kan løses af de enkelte lande.

10.1.1 Stockholmkonventionen

"Stockholmkonventionen om persistente organiske forureninger" fra 2004, har som formål at beskytte miljø og menneskers sundhed. De lande, som har ratificeret konventionen er forpligtiget til, at:

- Nedbringe eller eliminere udslip af POP-stoffer fra tilsigtet produktion,
- Minimere udslip af stofferne fra utilsigtet produktion, og
- Nedbringe eller eliminere udslip af stofferne fra oplag/depoter og affald.

Konventionen omfatter forbud mod anvendelse af en række POP-stoffer. Konventionen giver dog nogle stoffers vedkommende mulighed for en begrænset anvendelse til specifikke formål. Det fremgår af konventionens bilag, hvilke stoffer der er forbudt, samt hvilke anvendelser, der fortsat er tilladt.

Konventionen omfatter også bestemmelser om at affald, der indeholder POP-stoffer, som udgangspunkt skal bortskaffes på en måde hvorved POP-stofferne bliver destrueret.

I forbindelse med vurdering af hvorvidt et stof skal optaget på "Listen over POP-stoffer" angiver Annex D informationskrav og screening kriterier for de egenskaber, som POP-stoffer skal opfylde. Disse kriterier er vist i tabel 5.1.

Persistens	Bioakkumulering	Mulighed for langtransport i miljøet	Bivirkninger
Halveringstid i vand $T_{1/2} > 2$ mdr., eller	Biokoncentrationsfaktor (BCF) i vandorganismer > 5000 , eller	Bekymrende niveauer i områder langt fra emissionskilder	Tilstrækkelig evidens om uønskede bivirkninger for mennesker og miljø
Halveringstid i jord $T_{1/2} > 6$ mdr., eller	Bioakkumuleringsfaktor (BAF) i vandorganismer > 5000 , eller	Moniteringsdata visende at langtransport har fundet sted via luft, vand eller trækfugle	Toksicitetsdata eller økotoksicitetsdata, som viser mulighed for sundheds- og miljøskadevirkninger
Halveringstid i sediment $T_{1/2} > 6$ mdr.	I mangel på data: Octanol/vand fordelingskoefficient: $\log K_{ow} > 5$	Oplysninger om stoffets skæbne i miljøet og/eller modelresultater, der viser et potentiale for langtransport	
Anden relevant evidens	Evidens for andre problemer såsom: høj bioakkumulering i andre organismer høj toksicitet eller øko-toksicitet	For stoffer, der transporteres med luften, skal damptrykket være $< 1,000$ Pa og halveringstiden i luft være $T_{1/2} > 2$ dage	
	Moniteringsdata som viser at stoffets potentiale for bioakkumulering er tilstrækkeligt		

Tabel 10.1 Screening kriterier for POP-stoffer i Stockholmkonventionen.

Table 10.1 The screening criteria for POP substances in the Stockholm Convention.

10.1.2 EU POP forordning

Forordning (EF) nr. 850/2004 om persistente organiske miljøgifte gennemfører de forpligtelser i EU-lovgivningen, der er indeholdt i den *globale aftale* om Stockholmkonventionen om persistente organiske miljøgifte (**P**ersistent **O**rganic **P**ollutants POP) og den *regionale aftale* om POP-protokollen (region: UNECE) om grænseoverskridende luftforurening over store afstande. POP-stoffer er karakteriseret ved sine giftige egenskaber, at de nedbrydes meget langsomt i naturen og ophobes i levende organismer samt at de kan transporteres over lange afstande via luft- og vandstrømme, således at de kan findes i miljøet langt væk fra de oprindelige kilder, fx i de arktiske områder. Forordningen overordnede formål er, hvor det er muligt at standse udslip af POP-stoffer til miljøet. Forordningen begrænser markedsføringen og

sætter betingelser for fremstilling, anvendelse og affaldshåndtering for POP-stofferne som beskrevet i forordningens bilag.

Grænseværdierne fastlagt på forordningens bilag IV og V er bestemmende for, hvordan affald, som indeholder POP-stoffer, skal håndteres. Som hovedregel skal POP-stofferne ifølge forordningen destrueres, og producenter og indehavere af affald skal gøre enhver rimelig indsats for, hvor det er muligt at undgå forurening af affald med de POP-stoffer, der er opført på forordningens bilag IV.

Indeholder affald POP-stoffer i koncentrationer under den grænseværdi, som er fastlagt på bilag IV (den såkaldte lave grænseværdi) er der ikke krav om destruktion, hvorfor affaldet kan behandles på anden vis i overensstemmelse med relevant lovgivning.

Indeholder affald POP-stoffer i koncentrationer på eller over den grænseværdi, som er fastlagt på bilag V (den såkaldte høje grænseværdi), skal POP-stofferne i affaldet destrueres. En række specifikke typer affald opført på bilag V, som f.eks. beton og slagger, der i lighed med de andre affaldstyper på bilag V, er svært håndterbare i forbrændingsanlæg, kan endvidere deponeres under jorden.

Indeholder de affaldstyper, der er opført på bilag V, POP-stoffer i en koncentration mellem den lave grænseværdi på bilag IV og høje grænseværdi på bilag V, kan den relevante myndighed undtagelsesvis tillade, at affaldet bortskaffes på anden vis end ved destruktion, på en af de måder der er anført på bilag V. Det vil sige, at affaldet kan deponeres under jorden eller deponeres på anlæg for farligt affald, forudsat dette udgør den miljømæssigt foretrukne løsning. Hvis denne mulighed benyttes, skal den relevante myndighed for hvert parti affald, underrette Kommissionen og de øvrige medlemsstater.

Destruktion af POP-stoffer kan ifølge bilag V, både ske ved fysisk-kemiskbehandling, forbrænding samt ved visse processer til produktion af jern- og stållegeringer i nærmere bestemte ovntyper.

I Tabel 10.2 er der en oversigt over grænseværdier for de for projektet relevante POP stoffer, herunder de stoffer, der kan dannes utilsigtet ved forbrænding, som de er opført i forordningens Bilag IV og V.

POP-stof/gruppe	Bilag IV Koncentrationsgrænse	Bilag V Koncentrationsgrænse
Hexabromcyclododecan (HBCDD)	1000 mg/kg	1000
Kortkædede chlorparaffiner (C ₁₀ -C ₁₃ , SCCP)	10 000 mg/kg	10 000 mg/kg
Perfluorooctansulfonsyre (PFOS), salte og derivater heraf	50 mg/kg	50 mg/kg
Polychlorbiphenyler (PCB)	50 mg/kg	50 mg/kg
Polychlordibenzo- <i>p</i> -dioxiner og polychlordibenzofuraner (PCDD/PCDF), sum TEQ uden <i>d,l</i> -PCB	15 µg TEQ/kg	5 mg TEQ/kg
Tetra-, penta-, hexa- og heptabromdiphenylethere (PBDE), sum	1000 mg/kg	10 000 mg/kg

Tabel 10.2 POP-Forordningens grænseværdier for indhold af udvalgte POP-stoffer i affald.⁴

Table 10.2 Limit values in the POP regulation for content of selected POP-substances in waste.

10.2 Affaldsforbrændingsdirektivet

Affaldsforbrænding er reguleret af Europa-Parlamentets og Rådets direktiv nr. 2010/75/EU af 24. november 2010 om industrielle emissioner (integreret forebyggelse og bekæmpelse af forurening) også kaldet IED. Direktivet afløser Europa-Parlamentets og Rådets direktiv nr. 2000/76/EF af 4. december 2000 om forbrænding af affald (EF 2000), der bl.a. havde som mål at opnå en 90 % reduktion i emissionen af dioxiner (PCDD/F) fra identificerede kilder inden år 2005 i forhold til 1985-niveauet. IED er implementeret i dansk lovgivning ved affaldsbekendtgørelsen (BEK nr. 1451 af 20/12/2012 om forbrænding af affald)

For at sikre fuldstændig udbrænding af forbrændingsgasserne skal røggassen i EBK efter sidste indblæsning af forbrændingsluft have en temperatur, der i 2 sekunder er på minimum 850 °C målt nær den indre væg eller et andet repræsentativt punkt i forbrændingskammeret. Såfremt anlægget brænder farligt affald med mere end 1 % halogenerede organiske forbindelser udtrykt som chlor, skal temperaturen være minimum 1100 °C i 2 sekunder.

⁴ KOMMISSIONENS FORORDNING (EU) 2016/460 af 30. marts 2016 om ændring af bilag IV og V til Europa-Parlamentets og Rådets forordning (EF) nr. 850/2004 om persistente organiske miljøgifte. Den Europæiske Unions Tidende L 80/17 31.3.2016.

For at minimere emissioner til omgivelserne kræves der som udgangspunkt kontinuerlige målinger af luftemissioner af støv, TOC, NO_x, CO, SO₂, HF og HCl. For stoffer som dioxiner og furaner og metaller skal der udføres minimum 2 årlige præstationskontroller.

Direktivet fastsætter emissionsgrænseværdier for en række stoffer. For CO og HCl er døgngrænseværdierne for udledning af røggas henholdsvis på 50 og 10 mg/Nm³(ref), hvor Nm³(ref) angiver tør røggas ved normalt tilstanden (N), dvs. temperaturen 0 °C og trykket 101,625 kPa samt ved et referenceiltindhold (ref) på 11 % O₂. CO udtrykker kvaliteten af forbrændingsprocessen, ved lavt CO-indhold i røggasen er forbrændingsprocessen god og stabil. HCl indgår som byggesten i de chlorerede dioxiner. Med hensyn til POP-stoffer er der for dioxiner og furaner (PCDD/F) fastsat en emissionsgrænseværdi for røg-gassen på 0,1 ng I-TEQ/Nm³. Grænseværdien for dioxiner og furaner omfatter alene de chlorerede forbindelser, og den omfatter således ikke de bromerede.

For spildevand er grænseværdien for dioxiner og furaner 0,3 ng I-TEQ/L.

For bundaske og slagge gælder, at det samlede organiske kulstofindhold TOC er under 3 %, eller at glødetabet er under 5 % af materialets tørvægt.

10.3 Basel Konventionen

Basel Konventionen regulerer grænseoverskridende transport af farligt affald og bortskaffelse heraf.

Konventionen har en speciel programdel med en teknisk arbejdsgruppe og tekniske vejledninger omhandler sund behandling af affald indeholdende POP-stoffer, som er koordineret med Stockholmkonventionen.

Der er bl.a. udarbejdet tekniske vejledninger for:⁵

- POP-stoffer generelt,
- PFOS og derivater,
- Polychlordibenzo-*p*-dioxiner og polychlordibenzofuraner (PCDD/F),
- PCB, PCT og PBB,
- TetraBDE, PentaBDE, HexaBDE og HeptaBDE,
- HBCDD, og
- Chlorpesticiderne: Aldrin, chlordan, chlordecone, dieldrin, endrin, heptachlor, hexa-chlorbenzen, α -, β -, γ -hexachlorcyclohexaner, mirex, pentachlorbenzen,

Desuden har industrien udarbejdet yderligere tekniske vejledninger for HBCDD i polystyrenskumaffald.⁶

I den generelle tekniske vejledning for POP-stoffer defineres følgende begreber vedr. destruktionsgraden:⁷

⁵ <http://www.basel.int/Implementation/POPsWastes/TechnicalGuidelines/tabid/5052/Default.aspx>

⁶ <http://www.basel.int/Implementation/POPsWastes/AdditionalResources/tabid/4740/Default.aspx>

⁷ <http://www.basel.int/Implementation/POPsWastes/TechnicalGuidelines/tabid/5052/Default.aspx>

- Destruktionseffektiviteten (DE), der er defineret som procentdelen af indholdet af POP-stoffet i affaldet, der destrueres eller omdannes irreversibelt ved forbrændingsprocessen.

$$DE = \frac{POP \text{ tilført med affald} - POP \text{ indhold i røggas samt våde og tørre restprodukter}}{POP \text{ tilført med affald}} * 100 \%$$

- Destruktion/fjernelse effektivitet (DRE), der er defineret som den procentdel af POP-stoffet i affaldet, der destrueres eller omdannes irreversibelt samt fjernes fra røggassen (med flyveaske etc.) inden udledning til udeluften gennem skorstenen.

$$DRE = \frac{POP \text{ tilført med affald} - POP \text{ indhold i rensset røggas}}{POP \text{ tilført med affald}} * 100 \%$$

Endvidere fastsætter den generelle tekniske vejledning følgende:

- Anvendte destruktionsteknologier skal være i overensstemmelse med Stockholmkonventionens vejledning om BAT/BEP og have en DE på 99,999 % og en DRE på 99,9999 %.
- Røggasemission bør ikke overstige 0,1 ng TEQ/Nm³(ref).
- Det nævnes med henvisning til Würzburg undersøgelsen, at destruktion af HBCDD kræver en højere temperatur end 850 °C. De skriver andetsteds, at Würzburg anlægget kan destruere HBCDD i EPS med en DE på 99,999 %, men kalder skiftevis anlægget for MSWI og Advanced-SWI for specialaffald.
- Det nævnes desuden, at ved samforbrænding af farligt affald med mere end 1 % halogenholdigt organisk stof, er det nødvendigt med en forbrændingstemperatur på mindst 1100 °C.

Bemærkninger

Både DE og DRE afhænger først og fremmest af indholdet af POP-stoffer i affaldet, som kan være vanskelig og usikker at bestemme.

DE og DRE tager ikke hensyn til uønsket potentiel omdannelse af POP-stoffet eller nedbrydningsprodukter til et andet POP-stof fx ved *de novo* syntese.

11 BEGREBSAFKLARING, FORBRÆNDINGSANLÆG OG AFFALDSTYPER/AF-FALDSFRAKTIONER

11.1 Definitioner og begreber på affaldstyper og affaldsfraktioner.

Det er et erkendt problem, at det er vanskeligt at lave definitioner på affaldstyper, som kan anvendes på tværs af landegrænser.

EU-kommissionen har udtalt i forbindelse med udarbejdelse af affaldsstatistik i EU, at begrebet "municipal waste" (eller "mixed municipal waste" eller "untreated municipal waste") ikke er klart defineret og heller ikke er anvendeligt, når affald skal sammenlignes på tværs af landegrænserne. Dette skyldes, at der er forskellige affaldsordninger mellem landene og også indenfor de enkelte lande, som vil afspejles i en forskellig sammensætning af affaldet i affaldsstrømmene.

Det er således forbundet med stor usikkerhed at oversætte definitioner på eller oplysninger om affald. I rapportens afsnit om forsøg med afbrænding af de fire POP-stoffer er oplysninger om affaldet derfor ikke oversat, men anført med den betegnelse, som forfatterne har givet.

I det omfang forfatterne har givet informationer om sammensætning af det anvendte affald/brændsel, er de refereret i forbindelse med gennemgangen af de enkelte undersøgelser.

I det følgende er anført de danske definitioner på affald, som angivet i affaldsbekendtgørelsen, samt en kort præsentation af "municipal waste". Definitionens ordlyd er fremhævet med """:

11.1.1 Husholdningsaffald

"Affald, som er frembragt af husholdninger, herunder, dagrenovation, haveaffald, storskrald, kildesorterede affaldsfraktioner og jord fra husholdninger. Husholdningsaffald kan være farligt eller ikke farligt."

Definitionen husholdningsaffald dækker altså alt fra haveaffald, malerbøtter, papir og pap til genbrug, rengøringsmidler, havemøbler, kasserede fjernsyn, PVC-badebassiner og endelig også dagrenovation.

11.1.2 Dagrenovation

"Affald, som hovedsagelig består af køkkenaffald, hygiejneaffald og mindre mængder af kasserede materialer, der typisk frembringes af private husholdninger, herunder madaffald og restaffald i form af kartoner til mælk, juice og lignende, snavset papir, pap og plast mv, og affald som ikke er omfattet af andre ordninger."

Dagrenovation er kun en delmængde af husholdningsaffald.

Indholdet i dagrenovation er afhængigt (udover forbrugsmønster og indtægt) af de indsamlingsordninger, der gælder for den enkelte husstand. I områder hvor der f.eks. er en indsamlingsordning for madaffald, er indholdet af madaffald i dagrenovationen mindre og i områder med hustrandsindsamling af pap, papir og glas er indholdet af disse materialer ligeledes mindre i dagrenovationen.

11.1.3 Erhvervsaffald

"Affald som er frembragt af virksomheder, herunder dagrenovationslignende affald, have/parkaffald, storskrald, bygge og anlægsaffald, produktionsaffald, industriaffald, kildesorterede affaldsfraktioner og jord. Erhvervsaffald kan enten være farligt eller ikke farligt."

11.1.4 Dagrenovationslignende affald

"Affald, som er frembragt af virksomheder, og som i sammensætning svarer til dagrenovation fra private husholdninger. "

Dagrenovationslignende affald er en delmængde af Erhvervsaffald.

Indholdet er helt afhængigt af øvrige indsamlingsordninger, hvor f.eks. indsamlingsordninger for madaffald har væsentlig indflydelse på indholdet i dagrenovationslignende affald.

11.1.5 Forbrændingseget affald

"Affald, som ikke er egnet til materialenyttiggørelse, og som kan destrueres ved forbrænding, uden at forbrænding heraf giver anledning til udledning af forurenende stoffer i uacceptabelt omfang.

Forbrændingseget affald omfatter ikke affald, som det efter lovgivningen er forbudt at forbrænde. Dette omfatter f.eks. affald, der efter lovgivningen, herunder et regulativ vedtaget af kommunalbestyrelsen, skal indsamles eller anvises til materialenyttiggørelse eller anden behandling, herunder deponering."

11.1.6 Municipal Solid Waste

I den engelsksprogede litteratur anvendes typisk betegnelserne "Municipal solid waste" (MSW) eller "Municipal waste" (MW).

I affaldsbekendtgørelsen er MSW eller MW/kommunalt indsamlet affald ikke defineret under § 3 "Definitioner" og anvendes i øvrigt ikke i bekendtgørelsen. Kun under EAK-kode 20, er Affaldsdirektivets benævnelse "Municipal wastes (household waste and similar commercial, industrial and institutional wastes) including separately collected fractions" oversat til "Kommunalt indsamlet affald" (husholdningsaffald og lignende handels-, industri- og institutionsaffald), herunder separat indsamlede fraktioner. Denne beskrivelse af "Kommunalt indsamlet affald" er dog så bred og uklar, at den ikke kan anvendes til en sammenligning mellem lande.

På hjemmesiden for "EUROSTATS -A key to European statistics" står der:

"Municipal waste consists of waste collected by or on behalf of municipal authorities, or directly by the private sector (business or private non-profit institutions) not on behalf of municipalities. The bulk of the waste stream originates from households, though similar wastes from sources such as commerce, offices, public institutions and selected municipal services are also included. It also includes bulky waste but excludes waste from municipal sewage networks and municipal construction and demolition waste.

It is important to understand that the term 'municipal' is used in different ways reflecting different waste management practices. Differences between countries are to some extent the result of differ-

ences in the coverage of these similar wastes. Waste generation figures and management rates for municipal waste will therefore be influenced by the proportion of commercial waste, for example, which falls under the definition. It is not clear which countries are following which approach from the data available here, so caution is advised when making comparisons across the EU”.

”Municipal waste” er ikke et anvendeligt begreb for en bestemt type affald eller sammensætning af affald i en dansk sammenhæng og kan ikke anvendes til en klar og entydig og sammenlignelig beskrivelse af affald der fx forbrændes på et affaldsforbrændingsanlæg.

11.1.7 RDF affald

”**Refuse Derived Fuel**” er en brandbar/forbrændingseget affaldsfraktion fra et affaldssorterings anlæg. Definitionen af ”RDF” siger ikke noget om det konkrete indhold i affaldet. Indholdet afhænger af hvilket affald, der er kommet ind i sorteringsanlægget, og hvad der er udsortet af dette affald. Noget RDF indeholder hovedsagelig snavset plast og papir, da det oprindeligt er dagrenovation, hvor mad og metal er sorteret fra. Andet RDF kan være malet træ og plaststumper fra byggeaffald, hvor det er metaller og gips, der er sorteret fra.

11.2 Hvad forbrændes på danske forbrændingsanlæg?

Alt affald, der er klassificeret som forbrændingseget ikke-farligt affald, forbrændes i Danmark på konventionelle forbrændingsanlæg, uanset om dette affald kommer fra husholdninger eller erhverv.

Langt de fleste konventionelle forbrændingsanlæg har også godkendelse til at forbrænde en eller flere fraktioner af farligt affald.

Gennemsnitligt forbrændes der ca. 40 % dagrenovation og dagrenovationslignende affald og 60 % andet forbrændingseget affald. (affaldsstatistikken 2014). Sidstnævnte affaldstype kan f.eks. være RDF, fliset havepark/affald, ”små forbrændingseget” og ”stort forbrændingseget” affald fra genbrugspladsen, neddelt byggeaffald (kontamineret træ, plast, pap, papir), produktionsaffald som udstansede plastplader og fejlproduktioner, og kasserede varelager fra butikker

Der er variationer mellem de danske forbrændingsanlæg med hensyn til de enkelte affaldsfraktioner, som de forbrænder, men ikke i en sådan grad, at det er nødvendigt at inddele anlæg efter typer af affald, der bliver forbrændt.

Typiske fraktioner af farligt affald, der er godkendt til forbrænding på anlæg, som har affaldsindfødning via affaldssilo, risteovn og hvor EBK temperaturen skal være minimum 850 °C i min 2 sekunder, er kerosotbehandlet træ, mindre og brandbare emballager med malingsrester terpentinrester og lignende, shredderaffald med op til 5 % genanvendelige metaller og olieslam. Andre fraktioner af farligt affald, som fx klinisk risikoaffald og flydende affald fordrer, at der er udbyggede indfyringsteknikker, således at affaldet ikke tilføres silo.

11.3 Hvad er et "Konventionelt forbrændingsanlæg/anlæg til forbrænding af hovedsagelig ikke-farligt affald"?

Et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg til forbrænding af hovedsagelig ikke-farligt affald består af følgende teknologi:

- Ovn/kedel
- Røggasrensning

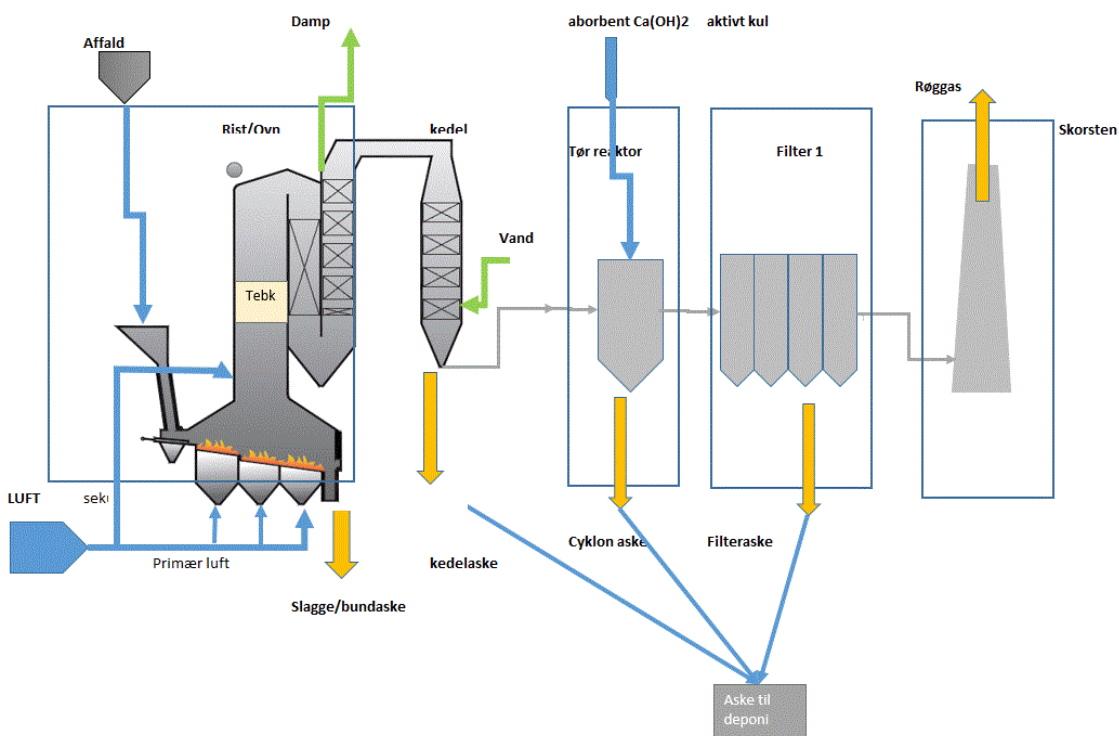
Ovn og kedel har på danske anlæg i store træk samme opbygning og de processer, der finder sted er sammenlignelige.

De danske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg er udrustet med forskellige røggasrensningsteknologier og rækkefølgen af rensningsprocesserne varierer fra ovnlinje til ovnlinje. Dette er beskrevet nærmere i det følgende.

I Figur 11.1 er vist en principskitse af et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg med semitør røggasrensning.

Figuren viser også de typiske ind- og udgående strømme af materialer der tilføres eller fjernes fra et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg. I forhold til denne undersøgelses formål er det vigtigt at bemærke, at figuren også viser, hvilke delstrømme, der fjernes og hvorvidt det er muligt at udtage disse til en analyse for indhold af de omfattede POP-stoffer.

Kedlen kan have op til flere træk (første til fjerde) eventuelt efterfulgt af en "economizer", hvor røggassen afkøles. I Figur 11.1 er kedlen vist som et fælles træk.



Figur 11.1 Eksempel på indretning af konventionelt affaldsforbrændingsanlæg med tør/semitør røggasrensning (Weel & Sandvig).

Figure 11.1 Example of process equipment for a conventional waste incineration plant with dry/semidry flue gas cleaning.

Affaldet blandes i siloen inden det tilføres ovnen med en grab. Danske konventionelle ovnlinjer er alle udstyret med en rist, hvor forbrændingen finder sted. På danske anlæg beregnet til forbrænding af hovedsageligt farligt affald er der fortsat ovnlinjer med roterovn.

Opholdstiden på risten er typisk mellem 1 – 2 timer, hvor affaldet gennemløber følgende processer:

- Tørring
- Pyrolyse, hvor affaldet bl.a. danner og frigiver CO, CO₂, H₂, carbonhydrider (kulbrinter, C_mH_n), polycykliske aromatiske carbonhydrider (PAH), hvorefter der er en koksrest.
- Forgasning/udbrænding af koksrest

Der tilføres forbrændingsluft til ristelaget (primærluft) via typisk tre zoner, hvor luftmængden reguleres individuelt. Temperaturen i ristelaget vil normalt komme helt op på ca. 1000 – 1200 °C. Der, hvor temperaturen er højest, er der som hovedregel tale om reducerende atmosfære (dvs. der er ikke ilt nok til stede til en fuldstændig forbrænding). Efter risten føres slaggen (bundasken) og aske fra første kedeltræk via slaggefald/udtag og vandbad til videre behandling.

Røggassen tilføres yderligere forbrændingsluft (sekundærluft) og den fortsætter op i kedlen via efterforbrændingskammeret, hvor der er krav til minimum to sekunders opholdstid ved 850 °C eller 1100 °C, såfremt der forbrændes farligt affald.

På de fleste danske anlæg tilsættes NH₃ i røggassen efter efterforbrændingskammeret i temperaturintervallet omkring ved 950 °C for at reducere røggassens indhold af NO_x.

Røggassen passerer igennem kedlens fordamper, overheder og "economizer", hvor den afgiver sin energi til kedelvandet, der føres til turbine, såfremt ovnlinjen er forsynet med en sådan og fjernvarmevekslere. Røggassens temperatur reduceres i kedlen fra minimum 850 °C eller 1100 °C i efterforbrændingskammeret til ca. 150 – 170 °C ved udgangen af kedlen. Eventuel dannelse af dioxiner under røggassens afkøling foregår i den sidste del af kedlen i temperaturvinduet 200 – 400 °C, se afsnit 17.2.

Aske der udfældes i kedeltrækkene efter efterforbrændingskammeret føres enten sammen med slaggen eller til deponi enten som den er eller sammen med restproduktet fra røggasrensningen.

Efter kedel føres røggassen til røggasrensningsanlægget, hvor indholdet af sure gasser, tungmetaller, dioxiner mv. fjernes. De danske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg er udrustet med forskellige røggasrensningsteknologier og rækkefølgen af rensningsprocesserne varierer fra ovnlinje til ovnlinje.

Alle ovnlinjer har et sted i røggasprocessen tilføres af aktivt kul til adsorption af dioxiner og lignende organiske forbindelser samt kviksølv (Hg).

Der skelnes mellem to typer røggasrensning: den våde proces og den tørre/semitørre proces. Begge har til formål at fjerne sure gasser og metaller fra røggassen.

Ved den våde røggasrensning føres røggassen efter kedel ofte igennem et elektrofilter ved en temperatur på ca. 170 °C, hvor indholdet af partikler (flyveaske) fjernes. Efterfølgende udfældes røggassens indhold af sure gasser (letopløselige halogenforbindelser HCl, HF, HBr og HI) i et surt skrubbertrin. Dernæst udvaskes de resterende sure gasser (SO₂ og SO₃) i et basisk skrubbertrin ved reaktion med opslæmmet kalk under dannelse af gips. Vaskevandet neutraliseres inden det fjernes fra processen. Ved passage af skrubberen afkøles røggassen yderligere. I nogle skrubber tilsættes der aktivt kul til fjernelse af dioxin, hvorefter røggassen udledes til det fri. I andre sker der en genopvarmning af røggassen før den tilsættes aktivt kul til fjernelse af dioxin i et posefilter før den udledes til det fri. Restproduktet fra processerne i skrubber og eventuelt posefilter kan håndteres særskilt eller samlet.

Ved den tørre og semitørre røggasrensning føres røggassen gennem en reaktor, hvor der tilsættes kalk og evt. aktivt kul til fjernelse af henholdsvis partikler, sure gasser og dioxiner. Røggassen renses efterfølgende i et posefilter, hvorfra restprodukter fjernes.

Efter røggasrensningsanlægget kan der som sidste trin være installeret et skrubbertrin (polerskrubber) som en del røggaskondenseringsudstyr, hvor den sidste restvarme trækkes ud af røggassen. I polerskrubberen sker en yderligere fjernelse af røggassens indhold af partikler, metaller og sure gasser. Ved kondenseringen dannes vand, der enten bortledes fra anlægget som spildevand eller indgår i eventuelle processers vandkredsløb. Røggastemperaturen efter dette trin er typisk omkring 40 °C.

11.4 Restprodukter ved forbrænding af affald

Ved forbrænding af affald på et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg vil affaldets flygtige og brændbare komponenter omsættes til energi, mens de øvrige komponenter vil genfindes i restprodukter fra processen. Typisk fordeling af faststof ved forbrænding af 1000 kg affald på et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg er vist i Tabel 11.1.

Affaldsmængde	Bunasse/slagge	Ristegennemfald	Kedelaske	Filteraske	Restprodukt fra røggasrensning		Rengas støv
					Våd	Tør	
kg	kg	kg	kg	kg	kg		kg
1000	200	1	3	10	12	30	0,001

Tabel 11.1 Typisk fordeling af restprodukter ved forbrænding af 1 ton affald (Weel & Sandvig).

Table 11.1 Typical distribution of residuals from combustion of 1 ton of waste.

Ved nærværende kortlægning af litteraturundersøgelser af destruktion af POP-stoffer ved forbrænding er der, som nævnt i afsnit 4, fokus på hvorvidt POP-stofferne eller dannede dioxiner og furaner nedbrydes og deres fordeling i de udgående strømme, dvs. restprodukter og røggas fra processen.

Restprodukterne omfatter følgende fraktioner:

Ristegennemfald, der er ikke færdigbrændt materiale, som falder igennem risten. På enkelte anlæg føres ristegennemfaldet til slaggen, og på andre anlæg genindfyres det. Ældre anlæg har typisk mere ristegennemfald end yngre. Hvis ristegennemfaldet tilføres slaggen vil en analyse af slaggen altså vise stoffer, der ikke har været udsat for høje temperaturer.

Slagge består af de komponenter, der ikke kan forbrændes, ikke når at forbrænde eller fordamper på risten, f.eks. nogle metaller, jord og glas. Slagge udmades fra bunden af forbrændingskammeret. Analyse af slagge foregår oftest efter, at metaldele er sorteret fra.

I litteraturen anvendes ofte udtrykket slagge og **bundaske**. Bundaske kan forstås som aske fra første træk, dvs. aske der bliver ført lidt med røggassen, men som "falder ned" igen på risten og bliver blandet med slaggen inden den tages ud af ovnen.

Aske fra 1., 2. og 3. evt. 4. kedeltræk omfatter aske, der føres med røggassen over i kedlen. Der er udtag af aske i de forskellige kedeltræk, hvorefter asken føres videre i et fælles transportsystem. Udstyret til dette varierer mellem anlæggene. Der er ligeledes forskel på om asken tilføres slaggen eller til røggasrensningsprodukterne.

Aske fra elektrofilteret er flyveaske, der som regel ikke indeholder hjælpestoffer. Elektrofilteret er ofte placeret lige efter kedlen. Askens bortskaffes som regel efterfølgende sammen med andre restprodukter, fx restprodukt fra den tørre røggasrensning eller slam fra spildevandsrensning.

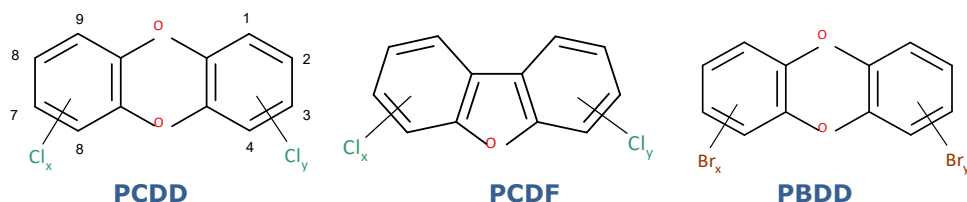
Aske og restprodukter fra posefilteret. Der er væsentlig forskel på posefilterets funktion i forhold til placeringen på anlægget. I filteret fjernes de sure gasser og metaller ved reaktion med kalk. Restproduktet fra processen fjernes fra anlægget, enten som det er eller eventuelt iblandet kedelaske og aktivt kul.

Spildevand fra vådskrubber føres til neutralisering og fældning inden spildevandet ledes til kloak eller anden proces. Ved processerne dannes slam, der fjernes og føres til slutdeponering.

12 HALOGENEREDE DIOXINER OG FURANER

Dioxiner og furaner er omfattet af Stockholmkonventionen og POP-forordningen.

PBDD/F er brom-analoge til de chlorerede dibenzo-*p*-dioxiner og dibenzofuraner (PCDD/F). For hver af stopgrupperne er der teoretisk 135 PCDD- og 75 PCDF-congenerer (homologe og isomere), som vil dannes i forskellige blandinger af congenerer med forskelligt halogenindhold (homologe) eller forskellig placering af halogenatomerne (isomere) afhængigt af kilderne (IPCS 1998). I miljøet kan disse mønstre ændre sig, fordi deres egenskaber overfor påvirkninger er forskellige. Strukturformlerne for PCDD, PCDF og PBDD er vist i Figur 12.1.

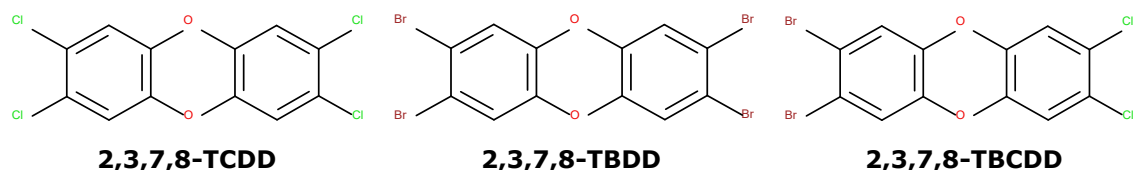


Figur 12.1 Kemiske formler for PCDD, PCDF og PBDD (x og y er tal mellem 0 og 4).

Figure 12.1 Chemical formulas for PCDD, PCDF and PBDD (x and y are numbers between 0 and 4).

De mest persistente og toksiske congenerer har 2,3,7,8-substitution, men blandt disse er der også forskelle. Mest toksisk er 2,3,7,8-TCDD og 2,3,7,8-TBDD.

Der er 17 congenerer med henholdsvis 2,3,7,8-chlor- eller brom-substitution. Desuden er der 421 teoretisk mulige 2,3,7,8-substituerede PBCDD/F congenerer (Buser 1986a). Strukturformler for 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-*p*-dioxin (2,3,7,8-TCDD), 2,3,7,8-tetrabromdibenzo-*p*-dioxin (2,3,7,8-TBDD) samt 2,3-dichlor-7,8-dibromdibenzo-*p*-dioxin (2,3,7,8-TBCDD) er vist i Figur 12.2.



Figur 12.2 Kemiske formler for 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TBDD og 2,3-dichlor-7,8-dibrom-DD.

Figure 12.2 Chemical formulas for 2,3,7,8-TCDD, 2,3,7,8-TBDD and 2,3-dichlor-7,8-dibrom-DD.

12.1 "Dioxin" toksicitetsækvivalenter

For at kunne kvantificere blandinger af "dioxin" congenerer på basis af effektpotens er der udviklet toksicitets-ækvivalens-faktorer (TEF) for de forskellige congenerer. Ved at multiplicere TEF med koncentrationer af de enkelte congenerer får man toksicitets-ækvivalenter (TEQ), som kan adderes til en samlet værdi.

For PCDD/F er der siden 1982 blevet foreslået og anvendt mange forskellige systemer. De vigtigste er I-TEF systemet udviklet af en NATO arbejdsgruppe i 1989 og WHO systemet fra 1998, der kun inddrager

2,3,7,8-substituerede congenere (van den Berg *et al.* 1998). Der er senere sket en ajourføring og udviklet et lignende system for dioxinlignende PCB (dl-PCB), så deres bidrag til effekt kan medregnes i samlet TEQ (van den Berg *et al.* 2006).

Nyligt er der offentliggjort et TEF-system, som er baseret på systemet fra WHO i 2005, hvor PBDD/F er integreret, og det konkluderes, at bromdioxiner og -furaner har samme TEF-værdier som chlordioxiner og -furaner (van den Berg *et al.* 2013). De seneste systemer samt de omfattede kongener er beskrevet i Tabel 12.1.

Congener	I-TEF 1989	WHO 1998	WHO 2005	Van den Berg <i>et al.</i> 2013	
				Relativ potens chlor congener	Relativ potens brom congener
2,3,7-TrXDF	nd	nd	nd	nd	0,0008 – 0,0015
2,3,8-TrXDF	nd	nd	nd	nd	0,00003 – 0,0013
2,3,7-TrXDD	nd	nd	nd	0,0008 – 0,015	<0,0001 – 0,85
2378-TCDF	0,1	0,1	0,1	0,067 – 0,32	0,10 – 0,97
2378-TCDD	1	1	1	1	1 (0,02-8,45)
12378-PeCDF	0,05	0,05	0,03	0,14 – 0,21	0,04 – 0,69
23478-PeCDF	0,5	0,5	0,3	0,5 – 0,58	0,08 – 0,4
12378-PeCDD	0,5	1	1	0,54 – 0,73	0,02-1,4
123478-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,013 – 0,13	0,008-0,09
123678-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,039 – 0,14	nr
123789-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,18 – 0,31	nr
234678-HxCDF	0,1	0,1	0,1	0,11	nr
123478-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,075 – 0,3	0,01 – 0,12
123678-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,098 – 0,14	0,015 – 0,30
123789-HxCDD	0,1	0,1	0,1	0,061 – 0,066	0,017 – 0,15
1234678-HpCDF	0,01	0,01	0,01	0,024 – 0,029	0,0014 – 0,004
1234789-HpCDF	0,01	0,01	0,01	0,04	nr
1234678-HpCDD	0,01	0,01	0,01	0,031 – 0,046	nr
ODCF	0,001	0,0001	0,0003	0,0065	nr
OCDD	0,001	0,0001	0,0003	0,0034 – 0,00047	≤ 0,00009 – 0,00035

nd = ikke bestemt,

nr = ikke rapporteret

Seneste ændringer markeret med rødt.

Tabel 12.1 De tre seneste TEF systemer for PCDD/F, hvor det seneste nu også gælder for brom-analoge.

Table 12.1 The three most recent TEF systems for PCDD/F, where the newest also applies for bromine analogs.

De chlorerede og bromerede dioxiner og furaner er POP-stoffer og er lipophile, persistente og meget toksiske organiske stoffer, der kan akkumuleres i organismer og opkoncentreres igennem fødekæder.

12.2 Analysemetoder

Den europæiske standardiseringsorganisation CEN har udgivet EN 1948, del 1 - 4 om bestemmelse af massekoncentrationen af PCDD/PCDF og dioxinlignende PCB i røggasser fra stationære kilder. Standarden anvendes af de akkrediterede laboratorier ved målinger på affaldsforbrændingsanlæg i forbindelse med bedømmelse af, om grænseværdikrav til udledning overholdes.

Ved prøvetagningen opsamles partikelbundne dioxiner og furaner i glasfiberfilter og dioxiner og furaner i gasfase kondenseres efterfølgende. Begge faser ekstraheres med toluen, oprensnes ved søjlechromatografi og analyseres efterfølgende ved gaschromatografi-massespektrometri (GC-MS). Filtre og absorptionsvæske er mærket med sporstoffer til bestemmelse af genfindingsgrad, der som minimum skal være 50 %, for at prøven kan anvendes.

Røggasindhold af PCDD/F (210 congenere) og PBDD/F (15 congenere) kan bestemmes samtidigt med en GC-MS-metode (Wyrzykowska *et al.* 2009).

Analyse af PCDD/F og PBDD/F i flyveaskeprøver sker ved ekstraktion af asken med toluen, tilsætning af mærkede standarder, oprensning med søjlechromatografi og eluering med hexan. Hexan ekstraktet analyseres fx med gaschromatografi-massespektrometri (GC-MS).

Referencelaboratoriet for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger har oplyst, at bestemmelse af dioxiner og furaner i spildevand ikke er omfattet af bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger, og referencelaboratoriet kan derfor ikke udtale sig om spildevandsprøver for disse parametre. Det er derfor uvist hvilken metode, der anvendes til bestemmelse af dioxiner og furaner i spildevand fra danske røggasrensingsanlæg.

12.3 POP-egenskaber af chlorerede og bromerede dioxiner

12.3.1 Chlorerede dioxiner og furaner (PCDD/F)

PCDD/F er faste stoffer med høje smelte- og kogepunkter og meget lave damptryk og meget lille flygtighed.

12.3.1.1 *Persistens*

PCDD/F er termisk stabile og meget svært nedbrydelige i luft, vand, jord samt i dyr og mennesker.

- Halveringstider i vand og jord er > 1 år.
- Halveringstider i havsedimenter er > 100 år.
- Halveringstider i rotter > 1 måned.
- Halveringstider i mennesker er > 7 år.

12.3.1.2 *Bioakkumulering*

PCDD/F er meget tungt opløselige i vand (≈ 15 ng/l), men de er opløselige i organiske opløsningsmidler og i fedtstoffer, da de er lipophile med $\log K_{ow} > 3$. TCDD har $\log K_{ow}$ på omkring 6.

PCDD/F akkumuleres i mennesker og dyrs fedtvæv. Bioakkumuleringsfaktoren (BAF) er > 100. For TCDD er BAF specifikt > 2.000.

12.3.1.3 *Langtransport*

Den minimale vandopløselighed og lille flygtighed tyder ikke på potentiale for langtransport, men persistensen gør, og er forklaringen på den udbredte og globale forekomst.

12.3.1.4 *Skadevirkninger*

PCDD/F fremkalder langtidsvirkninger i mennesker og forsøgsdyr ved meget lave udsættelser.

- Binder til AhR receptor.
- NOAEL i rotter er 1 ng TCDD/kg Igv./dag
- Hud-, tand- og leverskader hos mennesker
- Påvirker immunsystem og reproduktion.
- WHO/FAO har i 2001 fastsat den tolerable månedlige indtagelse (TMI) til 70 pg TEQ_{WHO}/kg Igv.

12.3.2 *Bromerede dioxiner og furaner (PBDD/F)*

PBDD/F har højere molvægte, højere smeltepunkt, lavere damptryk og mindre vandopløselighed end PCDD/F.

12.3.2.1 *Persistens*

Stofferne er relativt termisk stabile, som det også fremgår af de termolytiske undersøgelser diskuteret ovenfor, men er mindre stabile end chloranalogerne. 2,3,7,8-TBDD har et smeltepunkt på 335 °C. Den fotokemiske halveringstid er mindre end 300 timer. Kan ikke nedbrydes mikrobiologisk og har meget lang halveringstid i jord.

12.3.2.2 *Bioakkumulering*

De er lipofile stoffer, der er opløselige i organiske opløsningsmidler, fedt og olier. Octanol-vand fordelingskoefficienten er større end for chloranaloge. For 2,3,7,8-TBDD er $\text{LogK}_{ow} = 7,74$.

I dyr og mennesker akkumulerer PBDD/F i fedtvæv. Halveringstid af TBDD i mennesker er 3-11 år.

12.3.2.3 *Langtransport*

Damptryk for 2,3,7,8-TBDD er meget lavt med 6×10^{-7} Pa. Den minimale vandopløselighed og lille flygtighed tyder ikke på potentiale for langtransport for PBDD/F, men persistensen gør. De nuværende emissioner af PBDD/F er mindre end for PCDD/F, så det vil tage længere tid før en global spredning kan påvises.

12.3.2.4 *Skadevirkninger*

Toksicitet er sammenlignelig med PCDD/F (Piskorska-Pliszczynska & Maszewski, 2014), og PBDD/F har samme TEF (se Tabel 12.1). PBDD/F binder også til AhR-receptoren og er hormonforstyrrende samt påvirker immunsystem og reproduktion.

TBDD er med en NOAEL i rotter på 10 ng TBDD/kg Igv./dag mindre akut giftigt end TCDD. TBDD er dog mere akut giftigt for regnbueørred yngel end TCDD.

13 KORTKÆDEDE CHLORPARAFFINER (SCCP)

Chlorparaffiner er mættede, kædeformede carbonhydrider (alkaner) med chlosubstitution.

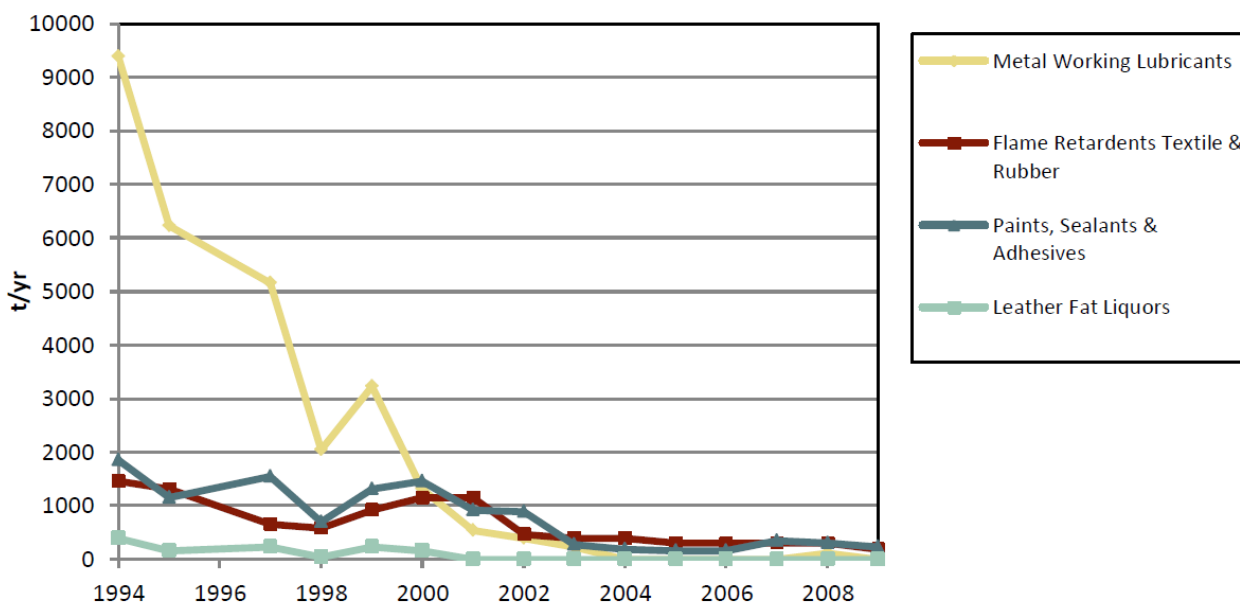
De tekniske handelspræparater, der fremstilles ved chlorering af paraffin, er blandinger af et utal af stoffer med en variabel og ofte ukendt sammensætning med forskellig kædelængde og forskelligt chlorindhold, dog typisk gennemsnitligt 50-70 %. Disse blandinger betegnes også som polychlorerede paraffiner (PCP). Det er kun de kortkædede chlorparaffiner, betegnet som SCCP, der er omfattet af POP-Forordningen og som er omtalt og behandlet i nærværende rapport.

13.1 Anvendelser og forbrug

SCCP er relativt modstandsdygtige overfor kemiske og fysiske påvirkninger, og de bruges derfor som flammehæmmer, stabilisator, blødgørere og smøremiddel i plast, gummi, maling, klæbemidler, fuges- og forseglingsmasser og køle-smøre midler. Typiske indhold af SCCP i fugemasser var 20-30 %, i maling 5-20 %, i gummi 10-17 % og i tekstilcoating 4-15 %. Anvendt som flammehæmmer kan koncentrationen være 70 %.

Anvendelse af chlorparaffiner blev først almindeligt i slutningen af 1970'erne, hvor de bl.a. blev brugt som erstatning for PCB f.eks. til forsegling af termoruder.

Inden for EU var forbruget af SCCP tidligere op til 10.000 tons årligt, men efter de fleste anvendelser på nær anvendelsen som flammehæmmer i fugemasser til tætning af dæmninger og som flammehæmmer i gummi, der anvendes til transportbånd i mineindustrien, blev forbudt i 2012 med POP-Forordningen, er forbruget faldet til omkring 400 tons årligt (se Figur 13.1).



Figur 13.1 Årligt forbrug af SCCP i EU fordelt på de fire vigtigste anvendelser (Lassen *et al.* 2014).
Figure 13.1 Annual European consumption of SCCP distributed on the four most common applications (Lassen *et al.* 2014).

I LOUS-rapporten fra 2014 (Lassen *et al.* 2014a) er det vurderet, at SCCP ikke mere anvendes i Danmark, men at SCCP bl.a. stadigvæk kunne forekomme som urenhed (<0,3 %) i præparater og artikler med andre chlorparaffiner.

LOUS rapporten angiver, at der tidligere har været en betydelig anvendelse af SCCP i byggeriet i Danmark, således at indhold i byggeaffald fortsat vil kunne forekomme. Rapporten skønner, at der i Danmark findes under 225 ton SCCP og heraf findes under 132 ton i fugemasse, lim og maling og at hovedparten heraf findes i bygninger. Forudsætningen for disse skønnede mængder er at der i Danmark akkumuleres de samme mængder per indbygger som i gennemsnit i EU.

I en nylig rapport (Odsbjerg *et al.* 2016) blev 743 prøver af fuger, maling, gulvbelægning mv. analyseret. Heraf indeholdt 170 prøver SCCP svarende til 23 % af prøverne. Koncentrationsintervallet var 100-910.000 mg/kg (0,01 – 91 %) med 115 prøver med et indhold på > 10.000 mg/kg (1 %), dvs. over grænseværdien for farligt affald.

I et informationsbrev af 28. juli 2015⁸ vurderer Miljøstyrelsen, at anvendelsen af chlorparaffiner i byggevarer ophørte i løbet af 1990'erne. Det har desuden været forbudt at anvende stoffet til metalforarbejdning og indfedtning af læder siden 2003.

I informationsbrevet har Miljøstyrelsen anslået mængden af SCCP i affald til 6,6 tons per år, se Tabel 13.1.

Materiale	Koncentration i materiale	Koncentration i artikler	Mængde SCCP
Enhed	mg/kg	mg/kg	Ton/år
Gummislanger og -pakninger	100.000 – 170.000	100.000 – 170.000	1,1
Fuger og lim	100.000 – 200.000	<10.000	2,5
Maling	10.000 – 200.000	<10.000	2,9
Tekstiler	200.000	20.000	0,2
Læder	20.000	<10.000	0
Totalt			6,6

Tabel 13.1 Anslåede mængder af SCCP i affald. (Kilde: Miljøstyrelsens informationsbrev af 28. juli 2014).

Table 13.1 Estimated amount of SCCP in waste (from an information letter from the Environmental Protection Agency dated July 28th, 2014).

⁸ <http://mst.dk/media/135924/bilag-til-informationsbrev.pdf>

13.2 Fysisk-kemiske egenskaber

Der er tre hovedtyper af polychlorparaffiner (PCP) som grupperes i henhold til kædelængde:

- Kortkædede chlorparaffiner (SCCP) med en kædelængde på 10-13 carbonatomer ($C_{10}-C_{13}$)
- Mellemlangkædede chlorparaffiner (MCCP) med en kædelængde på 14-17 carbonatomer ($C_{14}-C_{17}$)
- Langkædede chlorparaffiner (LCCP) med en kædelængde på > 18 carbonatomer ($C_{18}-C_{18+x}$)

Der findes og anvendes mange andre blandinger, og kædelængder er ikke altid angivet (Lassen *et al.* 2014).

Præparater af chlorparaffiner er flydende, olieagtige væsker med lav opløselighed i vand. De er relativt modstandsdygtige overfor kemiske og fysiske påvirkninger. Udvalgte fysisk-kemiske egenskaber er anført i Tabel 13.2.

Parameter	Egenskab
CAS nr.	85535-84-4
EC nr.	287-476-5
CLP Index nr.	602-080-00-8
Molvægt	176-630
Kogepunkt (1 atm)	>200 °C dekomponerer
Relativ massefylde (20 °C, vand = 1), 41-56 % Cl	1,2-1,6
Damptryk (40°C), 50 % Cl	0,021 Pa
Damptryk (25 °C), 45-53 % Cl	0,0035-0,028 Pa
Damptryk (25 °C), 55-61 % Cl	0,00014-0,0054 Pa
Damptryk (25 °C), > 70 % Cl	0,0000134 Pa
Vandopløselighed (20 °C), 59 % Cl	0,15-0,47 mg/L
Log K_{ow}	4,39-8,69

Tabel 13.2 Fysisk-kemiske egenskaber for SCCP.

Table 13.2 Physical-chemical properties for SCCP.

13.3 Analysemetoder

Den komplekse og varierende blanding af chlorparaffiner med forskellig kædelængde og forskellig chlor-substitution vanskeliggør kemiske analyser (Bogdal *et al.* 2015ab). Der er således ikke international enighed om hvilken metode, der skal anvendes til analysen.

Kvantificering sker normalt på basis af en teknisk referencestandard, hvilket kan medføre stor usikkerhed, da standarden ikke nødvendigvis har samme sammensætning som prøven, der skal analyseres.

De grundlæggende trin i analysemetoden for SCCP er:

- Ekstraktion med toluen af den homogeniserede prøve.
- Tilsætning af den indre standard (*cis*-chlordan).
- Oprensning med svovlsyre og søjlechromatografi.
- Tilsætning af genfindelse standard (*trans*-chlordan).
- Bestemmelse af SCCP indhold med gaschromatografi-massespektrometri med negativ kemisk ionisering (GC/MS-NCI).
- Detektionsgrænsen (LOD) er 10-100 µg/kg (Potrykus *et al.* 2015).

13.4 Destruktion og termisk stabilitet

Som det fremgår af Tabel 13.2, så starter SCCP med at dekomponere ved relativt lav temperatur (200 °C). Den termiske stabilitet er således begrænset.

Det vurderes i LOUS-rapporten (2014), at affaldsbortskaffelse ikke udgør noget særligt problem, da både SCCP og MCCP i affald vil destrueres næsten 100 % ved forbrænding i danske forbrændingsanlæg til hovedsagelig ikke-farligt og forbrændingseget affald, men at der ved forbrændingen dannes hydrogenchlorid (HCl), der kan virke som chlor-donor ved *de novo* syntese af chlorerede dioxiner og furaner i røggassen. Imidlertid er danske forbrændingsanlæg udrustet med udstyr og teknologier til forebyggelse af dannelse og udslip af dioxiner og furaner. I hvilket omfang dette er tilfældet, og hvad dannelsen af hydrogenchlorid betyder, diskuteres i senere afsnit af denne rapport.

13.5 POP egenskaber

13.5.1 Persistens

Chlorparaffiner er relativt stabile og persistente i miljøet (LOUS rapport), jo mere des højere chlorindhold. Med det laveste chlorindhold er SCCP derfor blandt de mest bionedbrydelige chlorparaffiner, men alligevel sker nedbrydningen meget langsomt. I sedimenter er halveringstiden af SCCP under aerobe forhold mere end 5 år. SCCP er blevet påvist i sedimenter fra danske vandområder med gennemsnitsværdier på omkring 25 ng/g sediment. Halveringstiden af SCCP i vand er vurderet til 9-20 dage.

13.5.2 Bioakkumulering

Den meget begrænsede vandopløselighed og en stor octanol-vand fordelingskoefficient ($\text{Log } K_{ow} = 6-8$) betyder risiko for forekomst i fedtvæv (lipofilitet) og potentiale for bioakkumulering. Biokoncentrationsfaktoren for chlorparaffiner falder med stigende kæde-længde og chlorindhold.

SCCP er blevet påvist i en række vandorganismer, herunder havpattedyr, og en biokoncentrationsfaktor (BCF) i fisk er blevet målt for SCCP på op til 7.800. Bioakkumulationsfaktorer (BAF) på 1000 - 50 000 er bestemt i vandorganismer. Der var tegn på en svag biomagnificering af SCCP i nogle fødekæder.

13.5.3 Langtransport

SCCP er ikke særlig flygtigt, men det har dog et måleligt damptryk. I 2011 og 2013 blev SCCP målt i luften 23 steder i Zürich, Schweiz (Diefenbacher *et al.* 2015ab). Niveauerne var fra 0,9 til 32 ng/m³ med årsmedianer på 2,1 og 4,4 ng/m³. Koncentrationer var mellem en tredjedel og en femtedel om vinteren i forhold til koncentrationen om sommeren pga. temperaturforskellen. Det blev vurderet at der ikke var stærke punktkilder, men kun et stort antal diffuse kilder. Den totale årlige emission af SCCP blev beregnet til 201-375 kg. Halveringstiden af SCCP i atmosfæren ved reaktion med hydroxy-radikaler antages at være mellem 1,9 og 7,2 dage. Dermed er der mulighed for langtransport.

13.5.4 Skadevirkninger

SCCP har generelt en lav akut giftighed for fisk i laboratorieforsøg, men den lave opløselighed i vand af SCCP begrænser relevansen af disse forsøg. Der er påvist effekter i fisk og hvirvelløse vandorganismer ved længere tids udsættelse for SCCP. Den mest følsomme art er *Daphnia magna*, hvor den koncentration, hvor der ikke observeres effekter ved 21 dages eksponering, er bestemt til 0,005 mg/l (NOEC).

Den laveste NOAEL for SCCP er på 10 mg/kg lgv. per dag i 13 ugers forsøg med rotter. På den baggrund blev den tolerable daglige indtagelse (TDI) for mennesker beregnet til 100 mg/kg lgv./dag for summen af chlorparaffiner (Nielsen og Ladefoged, 2013).

IARC har klassificeret SCCP med 60 % chlor som muligt kræftfremkaldende (2B). Dette bygger på resultater fra langtidsundersøgelser, der viser en øget forekomst af tumorer i forsøgsdyr. Resultaterne er imidlertid omdiskuterede.

SCCP er opført på EU's liste over potentielt hormonforstyrrende stoffer.

SCCP er nyligt anbefalet til optagelse på Stockholmkonventionens Annex A.

14 POLYBROMEREDE DIPHENYLETHERE (PBDE)

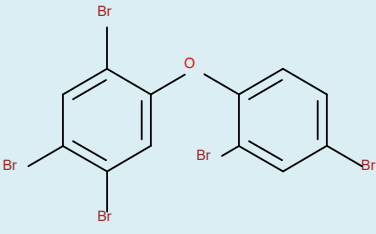
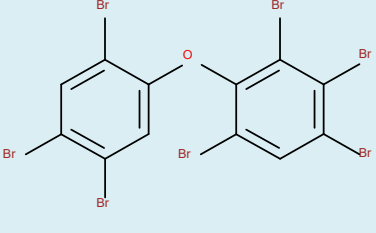
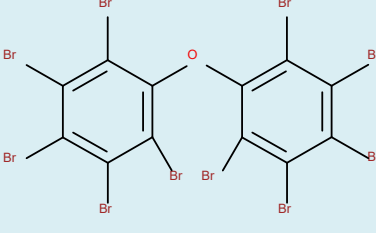
De polybromerede diphenylethere hører til gruppen af miljøfarlige bromerede flammehæmmere, der kan omdannes til bromerede dioxiner og -furaner.

14.1 Anvendelser og forbrug

De polybromerede diphenylethere (PBDE), som ikke er omfattet af forbud mod anvendelse, kan iblandes mange plasttyper som additive flammehæmmere, og bruges eller har været brugt specielt indenfor elektrisk udstyr og elektronik (Lassen *et al.* 2014b).

Denne LOUS (Liste Over Uønskede Stoffer) rapport indeholder ikke data for koncentrationer af PBDE i dansk affald, men rapporten anfører, at der kan estimeres et indhold af teknisk pentaBDE på ca. 3 tons i artikler anvendt i Danmark baseret på en antagelse om, at mængderne per indbygger er den samme som i resten af EU baseret på en antagelse om, at mængder, forbrugs- og bortskaffelsesmønstre per indbygger er den samme som i resten af EU. Ca. 75 % heraf vil være knyttet til køretøjer fremstillet før 2004 og ca. 25 % vil findes i opskummet polyurethan brugt i madrasser og polstring af møbler. Det formodes også ifølge LOUS rapporten, at der i 2014 var nogle få tons teknisk octaBDE tilbage i affaldet, og at dette ville blive bortskaffet i løbet af de næste par år. Baggrunden herfor var, at octaBDE primært findes i elektrisk og elektronisk udstyr, der har en relativ kort levetid og anvendelsen af octaBDE er ophørt.

Nogle eksempler på tekniske produkter er vist i Figur 14.1 med typiske sammensætning (La Guardia *et al.* 2006), hvoraf de fleste i dag er forbudt i EU jvf. POP-forordningen.

Teknisk produkt	Bromindhold	Indhold af congener grupper	Vigtige congenerer
Pentabromdiphenylether	71 %	50-60 % pentaBDE 35-40 % tetraBDE 4-8 % hexaBDE	 <p>BDE-99</p>
Octabromdiphenylether	79 %	25-80 % HeptaBDE 31-35 % octaBDE 10-12 % hexaBDE 2-8 % nonaBDE	 <p>BDE-183</p>
Decabromdiphenylether	83 %	92-97 % decaBDE 2-5 % af hovedsageligt nonaBDE	 <p>BDE-209</p>

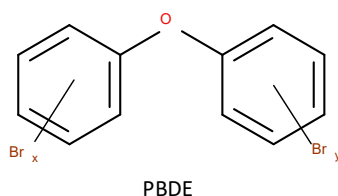
Figur 14.1 Eksempler på sammensætningen af nogle tekniske PBDE-blandingsprodukter, hvoraf penta- og octabromdiphenylether er forbudt, jf. POP-forordningen.

Figure 14.1 Examples of the composition of some technical PBDE-mixtures, where penta- and octabromodiphenylethers are banned according to the POP-regulation.

14.2 Fysisk-kemiske egenskaber

Polybromerede diphenylethere (PBDE) er stabile, lipophile, faste, lavflygtige stoffer, der er uopløselige i vand.

Den generelle strukturformel for PBDE, hvor X og Y er tal fra 0 til 5.



Figur 14.2 Strukturformel for PBDE.

Figure 14.2 Structural formula for PBDE.

Denne rapport omfatter følgende polybromerede diphenylethere:

- Tetrabromdiphenylether (TetraBDE),
- Pentabromdiphenylether (PentaBDE),
- Hexabromdiphenylether (HexaBDE)
- Heptabromdiphenylether (HeptaBDE).

Hvert af disse generelle navne dækker over en række forskellige isomere, og i alt er der som for PCB teoretisk 209 congenere med forskellige egenskaber. De tekniske produkter vil være blandinger af en del af disse.

Nonabromdiphenylethere (nonaBDE) og decabromdiphenylether (decaBDE) er formelt udenfor specifikationen af dette projekt, men disse congenere vil kunne være indeholdt som urenheder i anvendte kommercielle produkter, og derfor forekomme i affald og være en del af de foreliggende undersøgelser beskrevet i litteraturen.

I forbindelse med termisk destruktion i et affaldsforbrændingsanlæg vil disse to stoffer formentlig have en beslægtet nedbrydning, men det større bromindhold betyder, at de vil være mere modstandsdygtige overfor termisk nedbrydning. I mange sammenhænge kan de nedbrydes til de mindre bromerede PBDE, og ofte forekomme i højere grad i emissioner. Derfor medtages undersøgelser af disse congenere i rapporten.

14.3 Analysemetoder

I 2003 udarbejdede DMU analysemetoder for PBDE (12 congenere) i spildevand og spildevandsslam (Christensen *et al.* 2003). Prøven ekstraheres med hexan og acetone (4:1), og ekstraktet renses og analyseres med gaschromatografi-massespektrometri (GC/MS) med negativ kemisk ionisering (NCI).

Udvalgte prøver analyseres også med "high resolution" massespektrometri (HRMS) for sammenligning. Tri- til hepta-BDE analyseres på en 60 meter DB5 GC-kolonne mens den fuldt bromerede forbindelse (BDE209) analyseres på en 15 meter DB1 GC-kolonne. Dette skyldes at BDE209 er varmefølsom og nedbrydes under langvarig udsættelse for de høje temperaturer i kolonnen. Detektionsgrænsen (LOD) for spildevandsslam, som formentligt kan sammenlignes med affaldsprøver, var 0,03-2 ng/L og kvantificeringsgrænsen (LOQ) var 0,1-5 ng/L.

I nyere undersøgelser fra litteraturen anvendes ofte højopløsnings gaschromatografi og højopløsnings massespektrometri (HRGC-HRMS).

14.4 Destruktion og termisk stabilitet

Vedrørende destruktion af PBDE henvises til laboratorieforsøg i afsnit 19.1.

14.5 POP egenskaber

14.5.1 Persistens

Halveringstid i jord og vand fx for PentaBDE er 150 dage. Halveringstid i sediment for samme stof er 600 dage.

14.5.2 Bioakkumulering

Målte data indikerer, at især tetra-, penta- og hexaBDE med $\log K_{ow} = 6,3 - 6,6$ er lipofile og bioakkumuleres i meget høj grad. Biokoncentrationsfaktorer (BCF) for disse i fisk er fx > 5000 og i muslinger $2 \times 10^5 - 10^6$.

14.5.3 Langtransport

Vandopløseligheden er meget lille med typisk 2-13 $\mu\text{g/L}$, så langtransport med havstrømme er usandsynlig. Stofferne er desuden meget lidt flygtige med typiske damptryk på $5 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-6}$ Pa, men da halveringstiden i luft er estimeret til 11-19 dage, er lufttransport til de fjerneste egne på kloden, herunder Arktis, mulig. Her er PentaBDE også målt i koncentrationer på 0,3 - 2 pg/m^3 .

14.5.4 Skadevirkninger

De enkelte BDE og blandingerne er hormonforstyrrende, nerve- og reproduktionstoksiske. Der er fundet økotoksicitet for PentaBDE på bl.a. alger ved 3-6 $\mu\text{g/L}$.

15 HEXABROMCYCLODODECAN (HBCDD)

Hexabromcyclododecan (HBCDD) er en vigtig bromeret flammehæmmer, især anvendt i polystyren-skumplast anvendt til bygningsisolering.

15.1 Anvendelser og forbrug

Hexabromcyclododecan (HBCDD eller HBCD) bruges i store mængder som flammehæmmer i byggematerialer (isolering, konstruktion) lavet af ekspanderet- eller udpresset polystyren skumplast (EPS/XPS) med et indhold på ca. 0,8 % i EPS og ca. 4 % i XPS (Lassen *et al.* 2014).

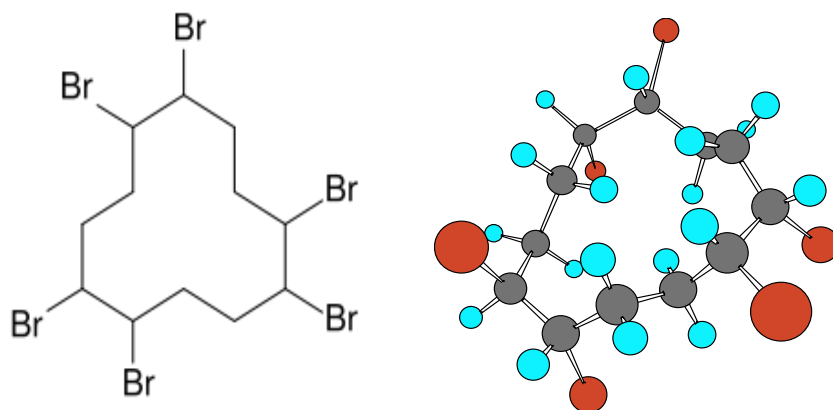
I Danmark har anvendelsen af HBCDD været mindre end fx i Tyskland, fordi byggeregulativerne er forskellige og flammehæmmeren ikke kræves i Danmark, da EPS kun må anvendes indkapslet. Imidlertid anvendes tyske byggematerialer med HBCDD i nogle tilfælde i Danmark (Jensen 2014).

Disse isoleringsmaterialer med HBCDD har et serviceliv på omkring 30 år. Derefter vil disse materialer blive en vigtig del af affald fra nedrivning og ombygning af bygninger. HBCDD bruges endvidere i mindre omfang som erstatning for de forbudte bromerede diphenylethere som flammehæmmer i tekstil bagsidecoating, f.eks. bilindtræk, i en koncentration på 25 % og i en koncentration på indtil 7 % i elektronik-kabinetter lavet af "High Impact" polystyren (HIPS) (Posner *et al.* 2011). Denne sidste anvendelse har givet anledning til betydelige forureninger i Kina omkring virksomheder, der udvinder materialer fra elektronikskrot (Gao *et al.* 2011).

Der er ingen kvantitative data i LOUS rapporten om indhold HBCDD i dansk affald (Lassen *et al.* 2014).

15.2 Fysisk-kemiske egenskaber

Den kemiske struktur for denne bromerede flammehæmmer er en 12-leddet carbonhydrid ring med 6 brom-substituent. Da molekylet ikke er plant, og har 6 asymmetriske carbon-atomer er der 64 mulige stereoisomere. Heraf er dog kun 16 stabile isomere, hvoraf de vigtigste er: α -, β - og γ -HBCDD, som forekommer som spejlbillede isomere. I Figur 15.1 er strukturen illustreret på to måder (Jensen 2014).



Figur 15.1 Generel- og rumlig strukturformel for HBCDD. De røde "kugler" er brom-atomerne.

Figure 15.1 General and spatial structural formula for HBCDD. Red balls are bromine atoms.

HBCDD er lugtløst, farveløst og krystallinsk med lav flygtighed. Det er tungt opløseligt i vand men opløseligt i upolære organiske opløsningsmidler. Stoffets indhold af brom er højt med 74,7 %.

15.3 Analysemetoder

De grundlæggende trin i en bestemmelse af α -, β -, γ -HBCDD samt summen af disse tre isomere er (Potrykus *et al.* 2015):

- Ekstraktion af prøven med opløsningsmiddel.
- Tilsætning af $^{13}\text{C}_{12}$ -mærket indre standard.
- Oprensning af ekstrakt ved søjlechromatografi.
- Identifikation og bestemmelse med gaschromatografi-massespektrometri (GC-MS).
- Kvantificering ved isotopfortynding. Detektionsgrænsen (LOD) er 10 - 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$

Nogle schweiziske kemikere har udviklet en analysemetode med NMR-spektroskopi, der kan skelne mellem, om der forekommer HBCDD eller den nye polymere flammehæmmer i EPS/XPS produkter (Jeanerrat *et al.* 2016).

Andre forskere fra Tyskland har udviklet en mere simpel og praktisk metode, som kan være brugbar ved affaldsscreening. HBCDD kan, i modsætning til polymeren, ekstraheres fra en prøve med acetone, og koncentrationen af brom måles derefter med et håndholdt røntgenfluorescens instrument (Schlummer *et al.* 2015).

15.4 Termisk stabilitet af isomere

De tekniske produkter er racemiske blandinger af de to spejlbilleder, hvor γ -HBCDD dominerer med et indhold på omkring 80 % og ca. 10 % til hver af de to andre isomere. Ved opvedning til temperaturer over 110 °C ændres sammensætningen, og ved temperaturer over 160 °C sker der en omlejring, hvorved α -HBCDD kommer til at dominere med omkring 78 %, før β -HBCDD med omkring 14 % og γ -HBCDD med omkring 8 % (Neeb *et al.* 2008; 2010). Derfor er α -HBCDD den mest termodynamisk stabile isomer.

15.5 POP-egenskaber

15.5.1 Persistens i miljø

HBCDD er svært nedbrydeligt og har en lang levetid i miljøet.

HBCDD er i stigende omfang er fundet overalt som forurening af luft, vand, jord og sedimenter. Desuden er stoffet ofte fundet i indeluften og husstøv (Jensen 2014).

HBCDD hober sig op i fedtvævet hos dyr og mennesker, og koncentrationerne øges op gennem fødekæderne. α -HBCDD er mest persistent og bioakkumulerende i naturen. De skadelige effekter er især hormonforstyrrelser og effekter på reproduktionen (Jensen 2014).

15.5.2 Bioakkumulering

HBCDD er lipofilt med $\text{Log } K_{ow} = 5,6$ og akkumulerer i fedtvævet på mennesker og i organismer i naturen. Biokoncentrationsfaktoren (BCF) i fisk er 9 000 – 18 000.

15.5.3 Langtransport

HBCDD har med et damptryk på $6,3 \times 10^{-5}$ Pa ved 21 °C en begrænset flygtighed, men stoffet er fundet både i inde- og udeluften. Halveringstiden i luft er vurderet til næsten 2 dage, så langtransport med luft er mulig. Vandopløseligheden er lille med 66 $\mu\text{g/L}$ ved 20 °C, så spredningen i vand vil være begrænset bortset fra med vandorganismer.

15.5.4 Skadevirkninger

I forsøgsdyr er HBCDD leverskadeligt og påvirker skjoldbruskkirtlen. Længerevarende udsættelse for HBCDD kan skade reproduktionen. Eksponering af nyfødte mus for lave koncentrationer af HBCDD påvirkede centralnervesystemet. HBCDD's giftighed overfor fisk er begrænset, men en koncentration på $>3 \mu\text{g/L}$ påvirker dafnier negativt (Jensen 2014).

16 PERFLUOROCTANSULFONSYRE (PFOS), DERIVATER OG ANDRE PERFLUORALKYLFORBINDELSER (PFAS)

Perfluorooctansulfonsyre (PFOS) og dets salte/derivater er de mest kendte og mest problematiske perfluoralkylforbindelser (PFAS). I LOUS rapporten er der ikke angivet kvantitative data for indholdet af PFOS i dansk indsamlet affald, men PFOS er påvist i perkolat fra danske lossepladser (Lassen *et al.* 2013).

16.1 Anvendelser og forbrug

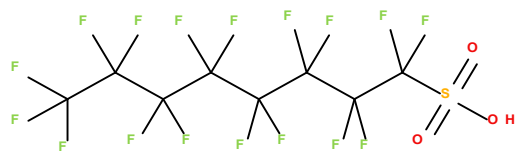
PFOS og dets salte benyttes bl.a. til imprægnering af tekstiler og læder, da de frastøder vand, olie og snavs (Lassen *et al.* 2015). I Danmark anslog Miljøstyrelsen, at der maksimalt vil bortskaffes 50-100 kg PFOS med lædermøbler, og at mængderne er hurtigt faldende og i størrelsen 1-2 tons PFOS årligt vil blive bortskaffet med tæpper de kommende år (Miljøstyrelsen 2013).

16.2 Fysisk-kemiske egenskaber

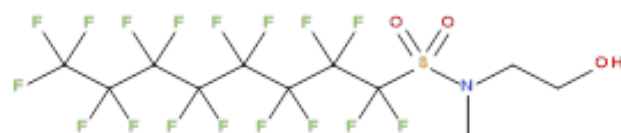
Disse stoffer er alle opbygget af en lang kæde med 8 kulstofatomer helt besat med fluor-atomer, der giver stofferne deres stabilitet. For enden af kæden er der et svovl-atom, hvorpå der kan sidde forskellige kemiske grupperinger (Buck *et al.* 2011).

Der findes desuden en del vigtige derivater af PFOS, fx substituerede perfluorooctansulfonamider (PFOSA, FOSA mfl.), som er/var mest brugt i praksis. Disse mere komplicerede stoffer kan nedbrydes eller metaboliseres til PFOS (Lassen *et al.* 2013).

De engelske myndigheder har nyligt udarbejdet en liste over relevante PFOS derivater baseret på CAS numre (DEFRA 2015). Nogle eksempler med formler er vist i Figur 16.1.



Perfluorooctansulfonsyre (PFOS)

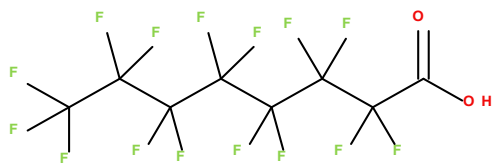


N-Methyl-perfluorooctansulfonamidoethanol (MeFOSE)

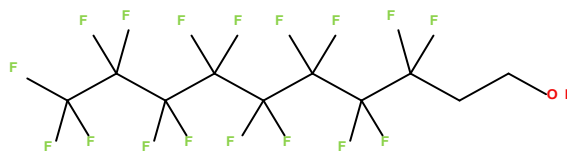
Figur 16.1 PFOS strukturformler.

Figure 16.1 Structural formulas for PFOS.

Der findes beslægtede PFAS baseret på perfluoralkylcarboxylsyrer f.eks. perfluorooctansyre (PFOA) og dens salte og andre derivater bl.a. fluortelomere, som kan nedbrydes/omdannes til perfluoralkylcarboxylsyrer. Nogle formeleksempler er vist i Figur 16.2.



Perfluorooctansyre (PFOA)



8:2-Fluortelomerethanol (8:2 FTOH)

Figur 16.2 Strukturformler for PFOA og 8:2 FTOH.

Figure 16.2 Structural formulas for PFOA and 8:2 FTOH.

PFOA, som kan dannes ved nedbrydning af 8:2 fluortelomeralkohol og derivater, er på vej til at blive et POP-stof, og industrien allerede har udfaset C₈-stofferne til fordel for PFAS med kortere perfluoralkylkæde (Kjølholt *et al.* 2015).

På grund af den meget stærke C-F-binding er perfluoralkylkæden ekstremt modstandsdygtig over for varme, UV-stråling, kemiske angreb fra syrer og baser og reducerende eller oxiderende midler.

Den lange perfluoralkylkæde gør PFOS og dets salte og derivater meget stabile idet kæden ikke kan nedbrydes i naturen. Kæden, som hverken er opløselige i fedt eller er vandopløselig, betyder at stofferne er overfladeaktive ("surfactants") med meget lave overfladespændinger. Derudover findes utallige derivater af sulfonsyren, fx substituerede sulfonamider, der ikke er vandopløselige og mere flygtige end saltene:

Afhængigt af pH forekommer PFOS i vand som syre ($pK_A = -3,27$) eller salt. Isolerede salte har høje smeltepunkter ($>400\text{ }^\circ\text{C}$?), lav flygtighed og er vandopløselige. Som syre er PFOS mere flygtig. PFOS "precursors" er normalt større molekyler og kovalente forbindelser, der er mere flygtige og uopløselige i vand.

- Vandopløselighed af PFOS er $>500\text{ mg/L}$.
- For syren selv er damptrykket $0,85\text{ Pa}$. For kaliumsalt er damptrykket: $3 \times 10^{-4}\text{ Pa}$.
- Atmosfærisk halveringstid: > 2 dage.

16.3 Analysemetoder

US EPA (2009) har udviklet en meget brugt metode EPA-537 til drikkevand, hvor 14 PFAS-stoffer bestemmes med væskechromatografi kombineret med tandem massespektrometri (LC/MS/MS).

16.4 POP-egenskaber

16.4.1 Persistens

PFOS kan ikke nedbrydes i naturen og modstår hydrolyse, fotolyse og bionedbrydning, men precursors kan nedbrydes til PFOS.

16.4.2 Bioakkumulering

- For syren er den beregnede LogKow = 6,28, og for kaliumsaltet er Log Kow = 4,13.
- PFOS bioakkumulerer i organismer og opkoncentreres gennem fødekæder.
- Biokoncentrationsfaktor (BCF) i fisk: er angivet til 980 eller 2800-3100.
- Biomagnifikationsfaktor (BMF): 22-160.
- Halveringstid i humant blod er omkring 4 år.

16.4.3 Langtransport

PFOS kan transporteres over store afstande med vand (saltene) og luft (sulfonamid derivater, precursors) og er påvist i øde og afsides egne.

16.4.4 Skadevirkninger

PFOS har mange skadevirkninger på mennesker og vand-/landlevende dyr bl.a. reproduktionstoksisk og hormonforstyrrende. En nylig dansk vurdering giver en tolerabel daglig indtagelse (TDI) på 0,03 g/kg lgv/dag (Larsen & Giovalle 2015). I økotoksicitetstest er der vist påvirkninger for fisk af PFOS salt ved en vandkoncentration på 0,3 mg/L.

17 GENERELT OM DESTRUKTION AF POP-STOFFER OG DANNELSE AF DIOXINER OG FURANER VED AFFALDSFORBRÆNDING

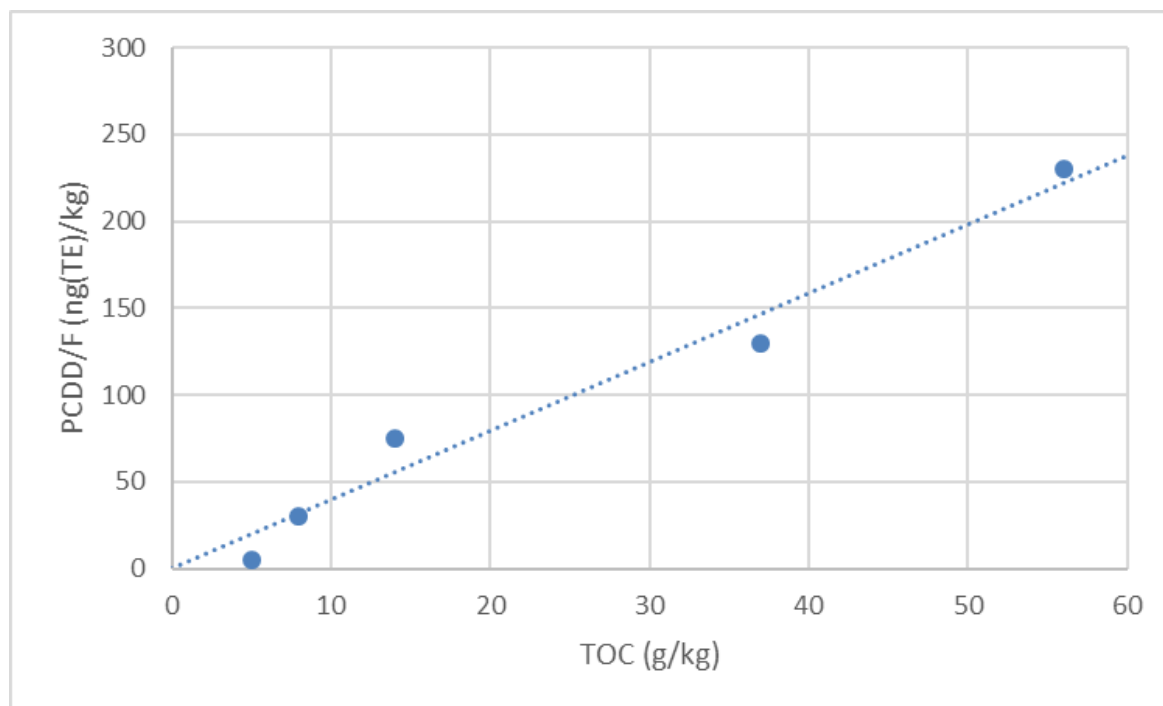
17.1 Destruktion af POP-stoffer

POP-stoffer er meget stabile stoffer, der ikke nedbrydes let i naturen, men hvis de udsættes for høje temperaturer forbrændingsprocesser vil de i et eller andet omfang blive nedbrudt og muligvis helt destrueret. Omfanget af destruktion ved opvarmning og de forhold den finder sted under, er beskrevet i afsnit 9.

Forbrænding af affald er en ophedning under lufttilførsel, hvor der sker en mere eller mindre fuldstændig nedbrydning af de forbrændingsegne indeholdsstoffer i affaldet til CO₂ og vand. I praksis vil der dog være ikke-forbrændte restprodukter i røggasser og askefraktioner.

I almindeligt ikke-farligt og forbrændingseget affald vil der normalt kun være et meget lille sporindhold af POP-stoffer som PCB, dioxin eller bromerede flammehæmmere.

Graden af udbrydningen af affaldet på risten afhænger af, hvor godt forbrændingsreaktionerne på risten kan kontrolleres under de aktuelle driftsvilkår. Ved et højere indhold af POP i affaldet vil en dårlig udbrydning på risten, udtrykt som f.eks. bortglødeligt i slaggen, formodentlig medføre et højere indhold af POP i restprodukter og røggas (Vehlow 1997, 2006), se Figur 17.1.



Figur 17.1 Dioxinforbindelser i bundaske/slagge som funktion af TOC indhold i bundaske/slagge (Vehlow 2006).

Figure 17.1 Relationship between dioxin compounds and TOC in bottom ash and slag (Vehlow 2006).

En forringet udbændingsgrad kan fremkomme ved en for kraftig tilførsel af forbrændingsluft (primær-luft) ved ristens udbændings og kølezone, hvor den primære koksfor gasning/udbænding er afsluttet. Der vil således ved en afkøling af ristelaget kunne optræde temperaturer i det interval, hvor betingel-serne for *de-novo* syntese (se afsnit 17.2) er gunstig og hvorved der kunne dannes dioxiner og furaner og derved et øget indhold af disse stoffer i slagge og bundaske.

Det er endvidere vigtigt for at opnå god udbænding af affaldet, at der sker en god opblanding af affal-det i affaldssiloen, således at der ikke er for store variationer i brændværdien.

17.2 Dannelse af dioxiner og furaner under røggassens nedkøling gennem ked-len.

Ved forbrænding af chlor og bromholdigt affald vil hovedparten af røggassens indhold af bromerede og chlorerede dioxiner blive destrueret i efterforbrændingszonen, hvor temperaturen er min 850 °C.

Der vil under røggassens afkøling i kedlen kunne ske en nydannelse af bromerede og chlorerede dioxi-ner. Der er to væsentlige mekanismer (Everaert 2002) til dannelsen:

- Ud fra "precursors"/forstadier i temperaturvinduet 300 – 600 °C. Denne mekanisme er vigtigere i laboratorieforsøg end i rigtige anlæg, og der dannes oftest mere PCDD end PCDF.
- Ved *de novo* syntese i temperaturvinduet fra 200 – 400 °C ud fra chlor og organisk stof

Det er alment accepteret, at *de novo* syntesen sker primært ved en heterogen reaktion (dvs. mellem faststof og gasfase), og den fremmes ved tilstedeværelse af følgende:

- Ikke-forbrændte kulstofforbindelser f.eks. sod (dvs. udbændingskvalitet af partikler, ofte vil CO være en god indikator herfor).
- Halogener, primært chlorid- og bromidsalte.
- Oxiderende atmosfære (dvs. O₂ til stede)
- Katalysator (Kopper-salte er mest effektive)
- Højt HCl/SO₂ forhold i røggassen
- Lang opholdstid i temperaturvinduet 200 – 400 °C

Der er bl.a. i Sverige og Tyskland foretaget analyser af indholdet af chlor i den type affald, der forbræn-des på konventionelle anlæg. Der er fundet et mindre indhold på typisk <0,75 % chlor i hovedsagelig ikke-farligt og forbrændingsejnet affald stammende fra f.eks. kogsalt eller PVC-materialer (Mark *et al.* 2015 og Fängmark *et al.* 1994).

Tilstedeværelse af chlorforbindelser i røggassen fra forbrændingen vil kunne føre til dannelse af chlore-rede dibenzo-*p*-dioxiner og -dibenzofuraner (PCDD/F) i røggassen under dennes afkøling fra 850 til 250 °C, jo mere des langsommere afkølingen sker. Mekanismerne for dannelse er omtalt i afsnit 7.2.

Indholdet af brom-forbindelser i hovedsageligt ikke-farligt og forbrændingsejnet affald er med de 20-160 ppm meget lavt i forhold til chlorindholdet (Mark *et al.* 2015). Hvis der sker en samforbrænding af husholdningsaffald med mindre mængder specialaffald, fx shredder- eller WEE-affald, indeholdende en brom-kilde f.eks. fra flammehæmmet tekstil eller plast, kan brom-indholdet blive så højt, at der udover

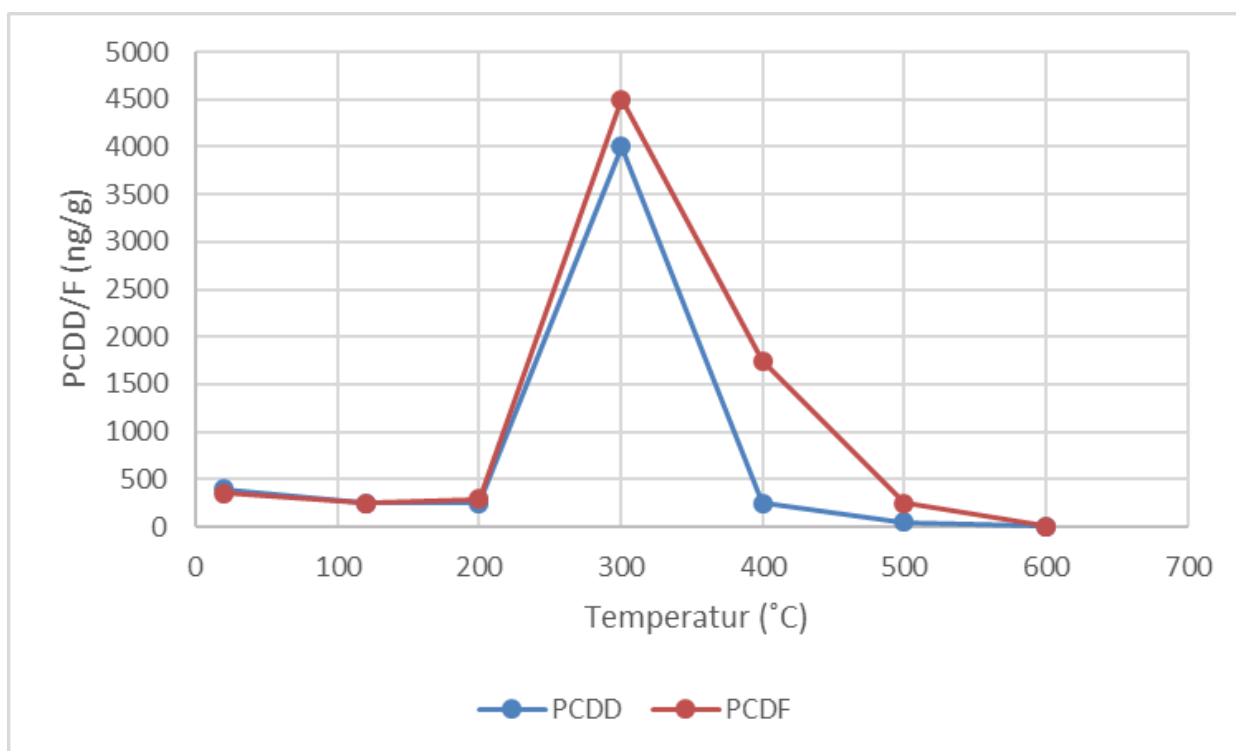
PCDD/F vil dannes de analoge brom-forbindelser (PBDD/F), og utallige blandede brom-chlor-analoge (PBCDD/F). Dannelsen af de forskellige congenere vil bl.a. afhænge af Cl/Br forholdet i affaldet (Weber & Kuch 2001).

Udover en øget dannelse af dioxiner vil et højt indhold af halogen i affaldet betyde, at der er større risiko for korrosion i anlægget. Brom er mere korrosivt end chlor (Rademackers *et al.* 2002).

På konventionelle affaldsforbrændingsanlæg dannes mest PCDF congenere grundet affaldets indhold af chlor.

17.2.1 Forsøg med nydannelse af dioxin og furan i laboratorieovn

Nydannelsen af PCDD og PCDF er bl.a. eftervist ved forsøg i en ovn (Vehlow 2005) hvor filteraske fra et affaldsforbrændingsanlæg har været opvarmet i 2 timer ved forskellige temperaturer, hvor man fandt at der var en stor dannelse af dioxin i temperaturvinduet mellem 200 og 400 °C som vist i Figur 17.2.



Figur 17.2 Dioxin og furan dannelse i filteraske fra affaldsforbrænding ved ophold med konstant temperatur og oxiderende atmosfære i 2 timer (Vehlow 2005).

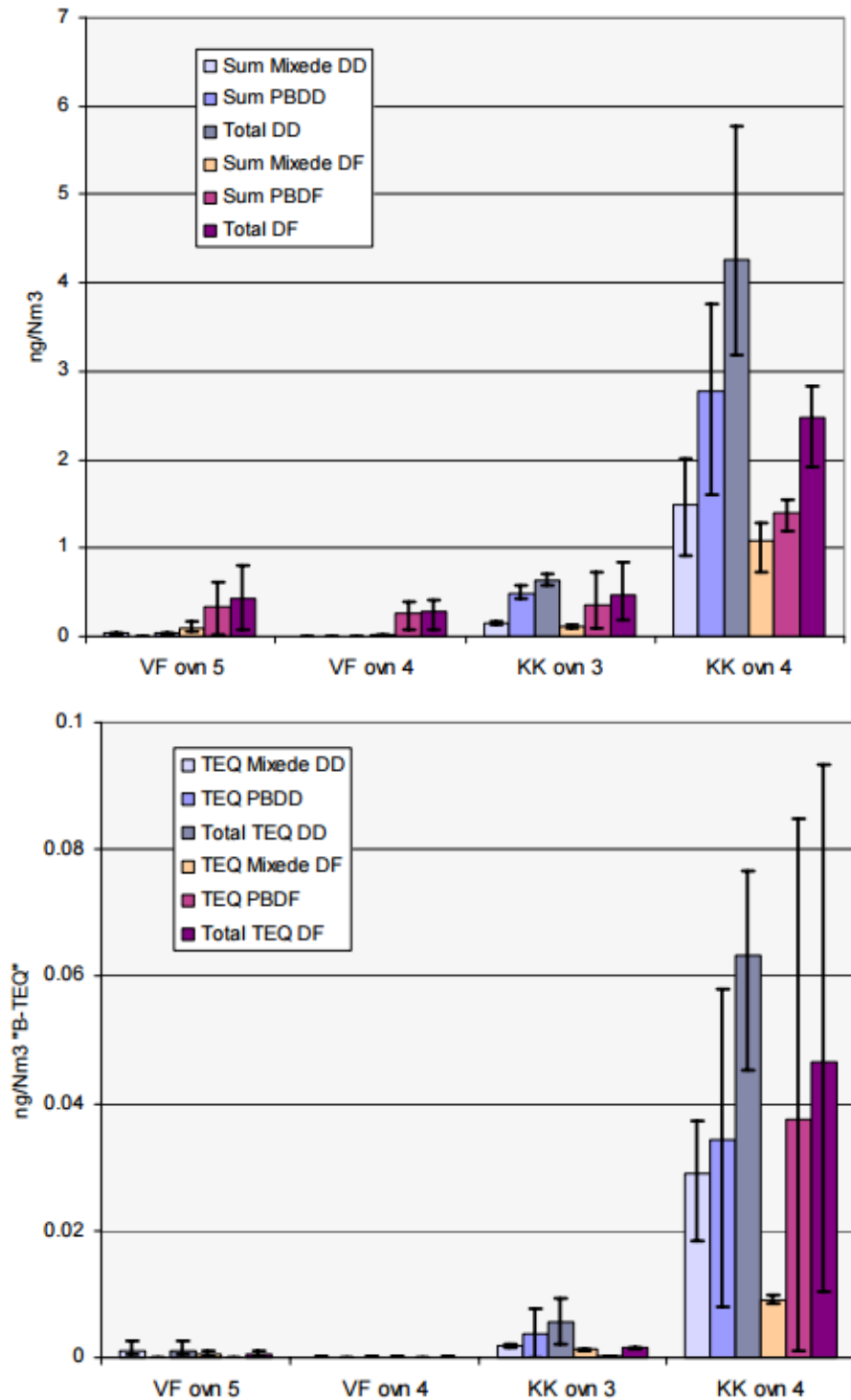
Figure 17.2 Formation of dioxin and furan in ashes from waste incineration exposed to constant temperature and oxidizing atmosphere for two hours (Vehlow 2005).

17.2.2 Undersøgelser af bromerede og chlorerede dioxiner i flyveaske og røggas på fuldskalaanlæg

Analyser af flyveaskeprøver fra konventionelle affaldsforbrændingsanlæg viste forekomst af BrCl₃DD/F til BrCl₇DD/F, Br₂Cl₂ til Br₂Cl₆DD/F og Br₃ClDF (Chatkittikunwong & Creaser 1994). I de fleste tilfælde forekom der mere PBCDD end PBCDF. De mest forekommende var BrCl₅ og BrCl₆ congenere. Forekomsten var mængdemæssigt 1-20 % af PCDD/F.

I en undersøgelse fra Taiwan blev der med HRGC-HRMS målt syv PBDE congenere og ni PBDD/F congenere i fem prøver fra den rensede røggas på et affaldsforbrændingsanlæg, som behandlede husholdningsaffald og let industriaffald (Peng *et al.* 2003). Gennemsnitskoncentrationen af PBDE var 99±31 ng/m³, og BDE-47, BDE-99 og BDE-28 var de mest forekommende congenere. Koncentrationerne af PBDD/F lå mellem 0,275 og 4,01 ng/m³. Kun 2,3,7,8-TBDD, 2,3,7,8-TBDF og 1,2,3,4,7,8-HpBDF var over detektionsgrænsen. Forfatteren oplyser ikke hvilken røggastilstand koncentrationen af de nævnte stoffer refererer til.

Der er også lavet målinger af emissionen af PBDD/F fra to danske affaldsforbrændingsanlæg, Kommunekemi og Vestforbrænding. Resultaterne er rapporteret i "Statusrapport april 2003 i Dioxin måleprogrammet" (Vikelsøe 2003). Forfatteren oplyser ikke ved hvilken røggastilstand resultaterne er anført, men da han oplyser, at grænseværdien er 0,1 ng/Nm³ må det formodes, at resultaterne er angivet i tør røggas ved normaltilstanden, dvs. temperaturen 0 °C og trykket 101,3 kPa. I Figur 17.3 ses resultaterne afbildet i søjlediagrammer, henholdsvis som ng/Nm³ og ng TEQ/Nm³.



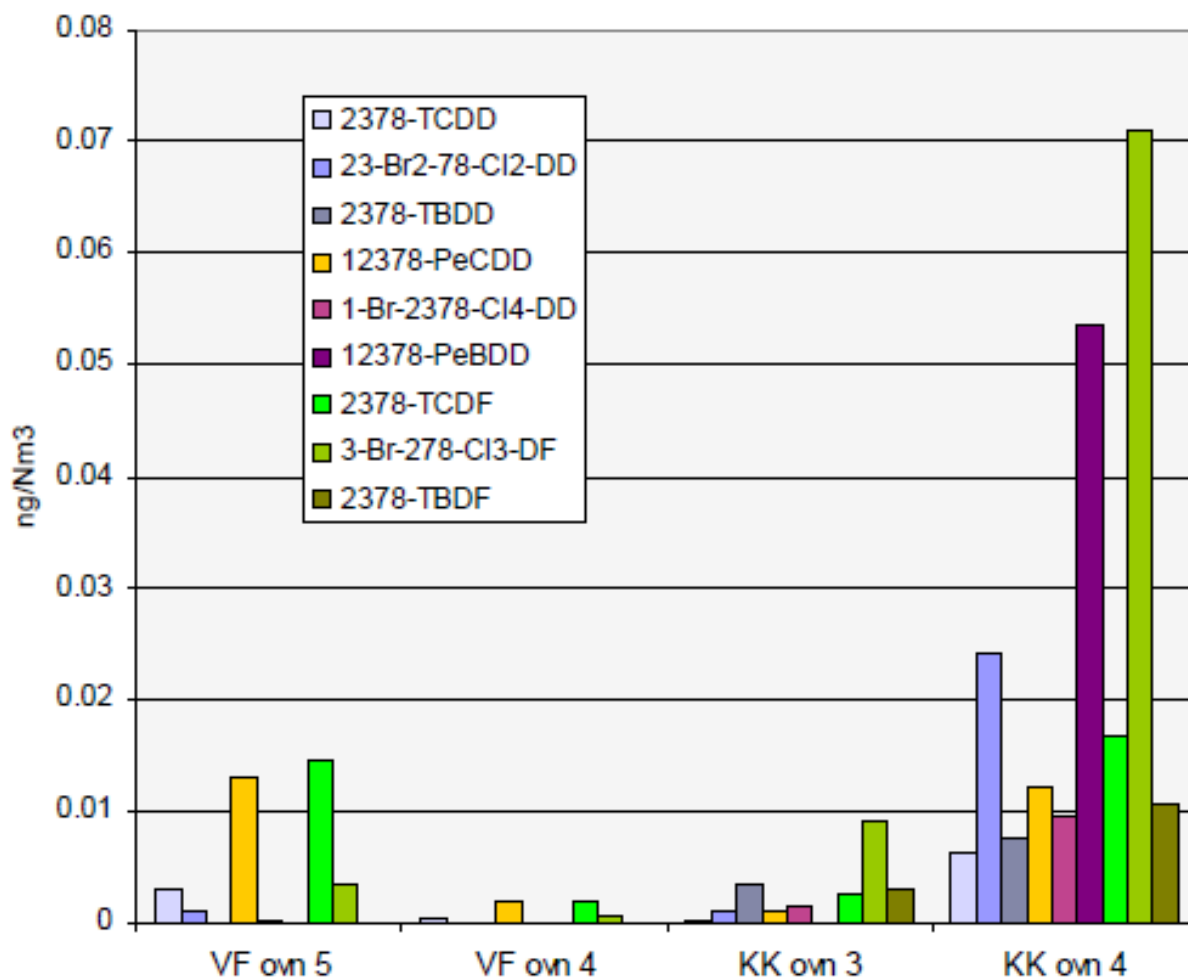
VF: Vestforbrænding
 KK: Kommune Kemi

Figur 17.3 Bromerede dioxiner i rensed røggas fra affaldsforbrænding (Vikelsøe 2003).

Figure 17.3 Brominated dioxins in clean flue gas from combustion of waste (Vikelsøe 2003).

Det fremgår, at emissionen af PBDD/F var højere i emissioner fra Kommunekemis anlæg til forbrænding af farligt affald. I artiklen anfører forfatteren, at det ikke er overraskende at der er forskel mellem Vestforbrænding, som brænder kommunalt affald, og Kommune Kemi, som brænder farligt affald, f.eks. elektronikskrot bestående af printplader med et stort indhold af bromerede flammehæmmere, herunder polybromerede diphenylethere (PBDE).

De enkelte PBDD/F congenere bestemt ved undersøgelsen er vist i Figur 17.4.



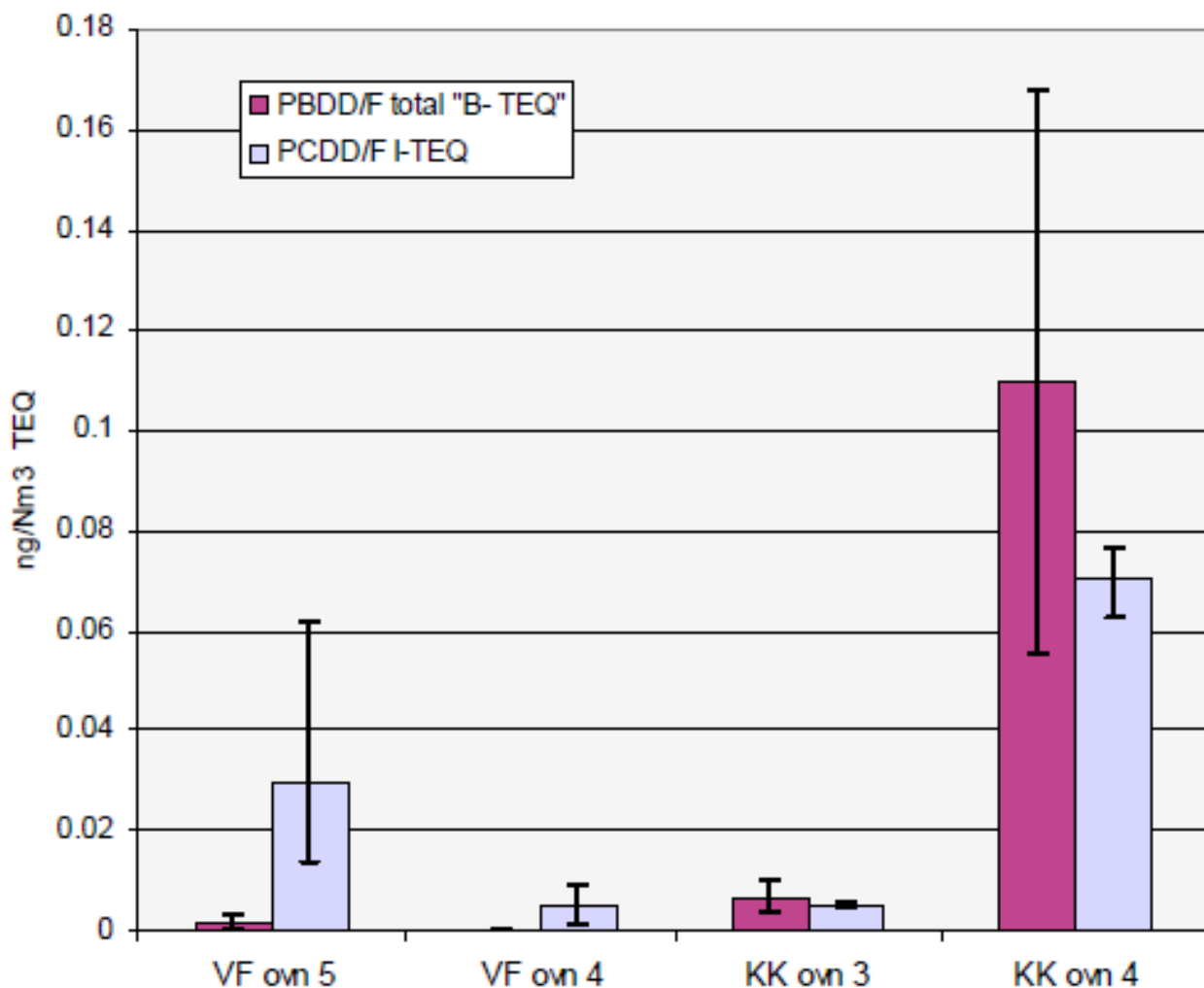
VF: Vestforbrænding
KK: Kommune Kemi

Figur 17.4 Sammenligning af gennemsnitlig forekomst af de enkelte congenere af PBDD/F og PCDD/F for hver ovnlinje (Vikelsøe 2003).

Figure 17.4 Comparison of average occurrence of individual congeners of PBDD/F and PCDD/F at the individual combustion lines.

Ved det konventionelle anlæg dominerede 2,3,7,8-TCDF og 1,2,3,7,8-PeCDD, mens de bromerede congenere dominerede i anlægget for farligt affald.

Der blev ligeledes foretaget en sammenligning af TEQ-bidraget fra henholdsvis PCDD/F og PBDD/F, se Figur 17.5.



VF: Vestforbrænding
KK: Kommune Kemi

Figur 17.5 PBDD/F med PCDD/F bidraget til TEQ i røggas fra hver ovnlinje (Vikelsøe 2003).

Figure 17.5 PBDD/F and PCDD/F contribution to TEQ in flue gas at the individual combustion line (Vikelsøe 2003).

Det fremgår, at emissionen af PCDD/F dominerede ved anlægget for normalt affald, mens PBDD/F var dominerede på anlægget for farligt affald. I det ene Kommune Kemi tilfælde bidrog PBDD/F med ekstremt meget.

Bemærkninger

Der er ikke oplysninger om sammensætning af det anvendte brændsel, andel af tilført brom er ukendt og kan ikke sammenlignes med sammensætning af nutidens affald.

Det må formodes, at der i dag forbrændes mere affald med indhold af bromerede flammehæmmere end ved de udførte målinger idet flere produkter med bromerede flammehæmmere er blevet udtjente.

Det bemærkes, at der er stor forskel på udledningerne fra de to ovnlinjer på Kommunekemi. Dette kan måske tilskrives, at der er forskel på det anvendte brændsel samt at der er forskel på opbygning og teknologi for de to anlæg.

På konventionelle anlæg dominerer PCDD/F i forhold til PBDD/F

17.2.3 Chloreret og bromeret dioxinmission fra svensk konventionelt affaldsforbrændingsanlæg

I en senere svensk undersøgelse blev PBDD/F og PCDD/F undersøgt i røggasser og flyveasker fra et svensk affaldsforbrændingsanlæg for "Municipal Solid Waste Incineration": SAKAB AB i Norrtorp, Kumla (Löthgren *et al.* 2006). Røggasser blev opsamlet før og efter anlæggets posefilter i fire fortløbende en-uges målekampanjer. Målingerne begyndte lige efter et vedligeholdelsesstop og inkluderede opstart af anlægget. Dioxinerne blev opsamlet med XAD-rør.

I alle prøver blev påvist mere end 10 forskellige TBDD/F congenere inklusive 2,3,7,8-TBDD og 2,3,7,8-TBDF. Der blev også påvist nogle PeBDD/F congenere, men ingen med 2,3,7,8,-substitution. Kun relative data blev opgivet af forfatterne.

Det viste sig, at posefiltret var mindre effektivt til at tilbageholde PBDD/F i forhold til at tilbageholde PCDD/F, og den rensede røggas havde et relativt højere indhold af PBDD/F. Dette passede med, at en mindre del af PBDD/F var partikelbundet. For eksempel var 30 % partikelbundet for PBDF og 77 % for PCDF i samme prøvetagningsperiode.

Bemærkninger

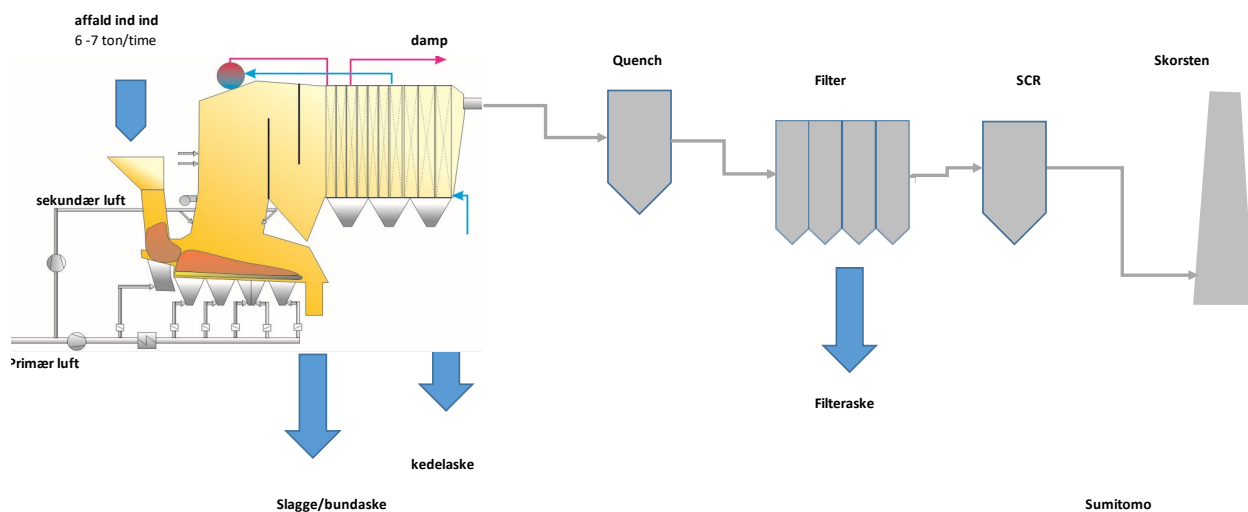
Denne undersøgelse blev foretaget på et svensk konventionelt affaldsforbrændingsanlæg, som kan sammenlignes med danske anlæg.

Undersøgelsen, der meget sparsomt beskrevet, viser, at bromerede dioxiner og -furaner kan dannes og bliver emitteret i målelige koncentrationer gennem skorstenen ved forbrænding af almindeligt "municipal solid waste", hvilket ikke var tilfældet i fx Würzburg selv med tilsætning af plast indeholdende bromerede flammehæmmere (se afsnit 20.5). Forskellen skyldes formentlig forskellige måle- og analysemetoder.

Ved denne undersøgelse viste det sig, at posefiltre ikke tilbageholder PBDD/F nær så godt som PCDD/F, så en relativt større mængde af de bromerede dioxiner kan potentielt nå ud til omgivelserne. Forskellen skyldes en meget mindre andel af PBDD/F er partikelbundet i forhold til for PCDD/F.

17.2.4 Chloreret og bromeret dioxinmission fra ristefyret japanske MSWI-anlæg

Kawakami *et al.* (2000) undersøgte emissionen af dioxinlignende stoffer fra et japansk MSWI med ristefyre og en kapacitet på 6,7 tons affald/time. Anlægget afbrænder ofte shredderaffald, men ikke i denne undersøgelse, hvor det var det "normal general combustible household waste", som blev afbrændt. Proces diagrammet ses i Figur 17.6.



Figur 17.6 Proces diagram for japansk MSWI (Kawakami *et al.* 2000).

Figure 17.6 Process diagram for a Japanese MSWI (Kawakami *et al.* 2000).

I Tabel 17.1 er udvalgte data for røggasmålingerne ved forbrænding af "normal general combustible household waste".

Stof	Enhed (v. 12 % O ₂)	Efter kedel	Efter posefilter	I skorsten
CO	ppm	2	2	2
SO ₂	ppm	64	5	6
HBr	ppm	0,4	0,3	0,2
NO _x	ppm	140	110	20
HCl	mg/Nm ³	530	15	10
PCB	ng/Nm ³	39	3,2	18
dl-PCB	ng/Nm ³	6,0	0,2	1,5
	ng TEQ/Nm ³	0,079	0,0019	0,003
PCDD/F	ng/Nm ³	80	3,3	2,7
	ng TEQ/Nm ³	1,2	0,065	0,036
PBDD/F	ng/Nm ³	0,48	0,26	0,23
PBCDD/F	ng/Nm ³	1,56	-	-
PBB	ng/Nm ³	2,93	0,58	1,07

Nm³: Der er ikke oplysninger om hvilken røggastilstand Nm³ refererer til.

Tabel 17.1 Røggasmålinger (Kawakami et al. 2000).

Table 17.1 Flue gas analysis data (Kawakami et al. 2000).

Det ses at forholdet mellem PBDD/F og PCDD/F er 0,6 % ved kedeludgang, 7,9 % efter posefilter og 8,5 % i skorstenen. Det viser at rensningsprocessen er mere effektiv for PCDD/F end for PBDD/F. Rensningseffektiviteten for PCDD/F er > 95 %.

I Tabel 17.2 er anført udvalgte data for affald og aske fra forsøgene.

Stof	Enhed	Affald (MSW)	Bundaske	Flyveaske
PCB	ng/g	8-14	0,62	10
dl-PCB	ng/g	0,60-0,90	0,06	2,1
	ng TEQ/g	0,0003-0,0006	0,0009	0,0032
PCDD/F	ng/g	0,39-0,87	0,71	27
	ng TEQ/g	0,0014-0,0026	0,012	0,46
PBDD/F	ng/g	0,03-0,4	0,012	0,082
PBCDD/F	ng/g	<LOD	0,02	1,65
PBB	ng/g	6,1-8,2	0,61	4,16

Tabel 17.2 Data for affald og aske (Kawakami et al. 2000).

Table 17.2 Analytical data for waste, bottom ash and fly ash (Kawakami et al. 2000).

I affaldet var der 10 gange så meget PCDD som PCDF, og indholdet af octaCDD udgjorde 75 % af PCDD, mens tetraCDF + pentaCDF udgjorde 60 % af PCDF.

Det var anderledes for PBDD/F, hvor der blev dannet fem gange mere PBDF (62 % var hexaCDF) end PBDD (72 % var tetraBDD).

Bemærkninger

Denne ældre undersøgelse kan bruges til sammenligning af PBDD/F emissionerne med andre undersøgelser. Emissionskoncentrationerne af PBCDD/F er her meget højere end dem, der er målt i undersøgelserne fra Taiwan (se 12.2.6) og USA (se 12.2.5). Dette kan tilskrives forskelle i måle-metodernes detektionsgrænse, anlægs teknologi og evt. forskelle i affald. Resultaterne vurderes ikke at være repræsentative for danske forhold, hvor emissionskoncentrationerne var meget lave.

De målte koncentrationer kan ikke sammenlignes direkte med den europæiske (og danske) grænseværdi for dioxiner og furaner i røggas på 0,1 ng/m³. Forfatteren præciserer ikke hvordan normaltstanden er defineret mht. vandindhold, tryk og temperatur og derudover er koncentrationerne oplyst ved 12 % O₂, der afviger fra den europæiske referencetilstand (tør røggas, 0 °C, 101,325 kPa og 11 % O₂).

Undersøgelsen viste, at hovedparten af PCDD/F og PBDD/F i denne undersøgelse i Japan forekom i flyveasken opsamlet efter kedel.

17.2.5 Dioxin- og furan-emission ved opstart og nedlukning på affaldsforbrændingsanlæg i USA ved forbrænding af RDF

I 2006 blev der foretaget målinger af bromerede og chlorerede dioxiner i røggasser på et amerikansk affaldsforbrændingsanlæg med forbrænding på en rist og med tør skrubber (SDA) og posefilter, som ligner danske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg.

Anlægget forbrændte RDF og der blev udtaget prøver over såvel kort tid på ca. 5 minutter som længere tid over mere end en time. Prøverne blev taget før og efter røggasrensingsanlæg samt såvel konstant drift som opstart og nedlukning (Wyrzykowska-Ceradini *et al.* 2011).

I artiklen er der ikke oplysninger om sammensætning af RDF-brændslet samt hvilket brændsel, der er anvendt, under normal drift betegnet som "steady-state", opstart og nedlukning.

I rågassen før rensning var der store variationer i dioxin- og furan-koncentrationer fra dag til dag. Beregnede gennemsnitskoncentrationer af PBDD/F og PCDD/F i rågassen ved normal konstant drift samt ved op- og nedlukning i tør røggas ved standardtilstanden 20 °C, 101,325 kPa, der er dog ikke oplysninger om ilt-koncentration, se Tabel 17.3.

	Stoffer	Enhed	Normal konstant drift	Opstart	Nedlukning
Rågas	PBDD/F	pg/Nm ³	88	780	440
	PCDD/F	ng/Nm ³	247	884	1027
Rengas	PBDD/F	pg/Nm ³	1,41 - 1,53	2,54 - 16,5	
	PCDD/F	ng/Nm ³	1,21 - 1,82	8,90 - 23	
	PBDD/F	pg TEQ/Nm ³	0,018	0,6	
	PCDD/F	ng ITEQ/Nm ³	0,16	2,9	

Nm³ refererer til tør røggas ved standardtilstanden 20 °C, 101,325 kPa. O₂-koncentration er ikke oplyst.

Tabel 17.3 Koncentrationer af dioxiner i røggas før røggasrensning ved konstant og variabel drift (Wyrzykowska-Ceradini *et al.* 2011).

Table 17.3 Flue gas concentration of dioxins at steady state, start up and shut down (Wyrzykowska-Ceradini *et al.* 2011).

Det ses, at der typisk var en faktor 1000-2000 forskel mellem koncentrationerne af PBDD/F og PCDD/F i rågassen, og at der ved opstart og nedlukning typisk skete en 5-dobling af koncentrationerne. Forholdet mellem PCDD og PCDF congenere var lige, mens der blev dannet næste dobbelt så meget PBDF som PBDD.

I den rensede røggas var PBDD/F koncentrationen ved normal drift omkring 2 % i forhold til indholdet i rågassen. For PCDD/F var forskellen 200 gange. Ved opstart og nedlukning var forskellen mellem rågas og rengas endnu større.

Det ses også af Tabel 17.3, at bidraget fra PBDD/F til den samlede TEQ koncentration i rengassen var forsvindende lille. Ved opstart og nedlukning var TEQ-koncentrationen 20-30 gange højere.

Af congener mønstret fremgik, at rengassen har en relativ højere koncentration af de lette dioxiner end rågassen, så rensningsprocesserne er mest effektive for de mest halogenholdige congenere.

Der er fundet en stor dag til dag variation på minimum en faktor 2 til 6 for middelkoncentrationen i rågassen af såvel de chlorerede som de bromerede dioxiner. Denne variation skal ifølge artiklens forfatter tilskrives forskelle i brændslet (RDF) og i anlæggets drift.

Bemærkninger

Denne undersøgelse viser, at emissioner af PBDD/F ligesom for PCDD/F er højere under ustabile driftsforhold. Emissionskoncentrationerne af PBDD/F er her sammenlignelige med dem, der blev målt i den første undersøgelse fra Taiwan (se 12.2.6).

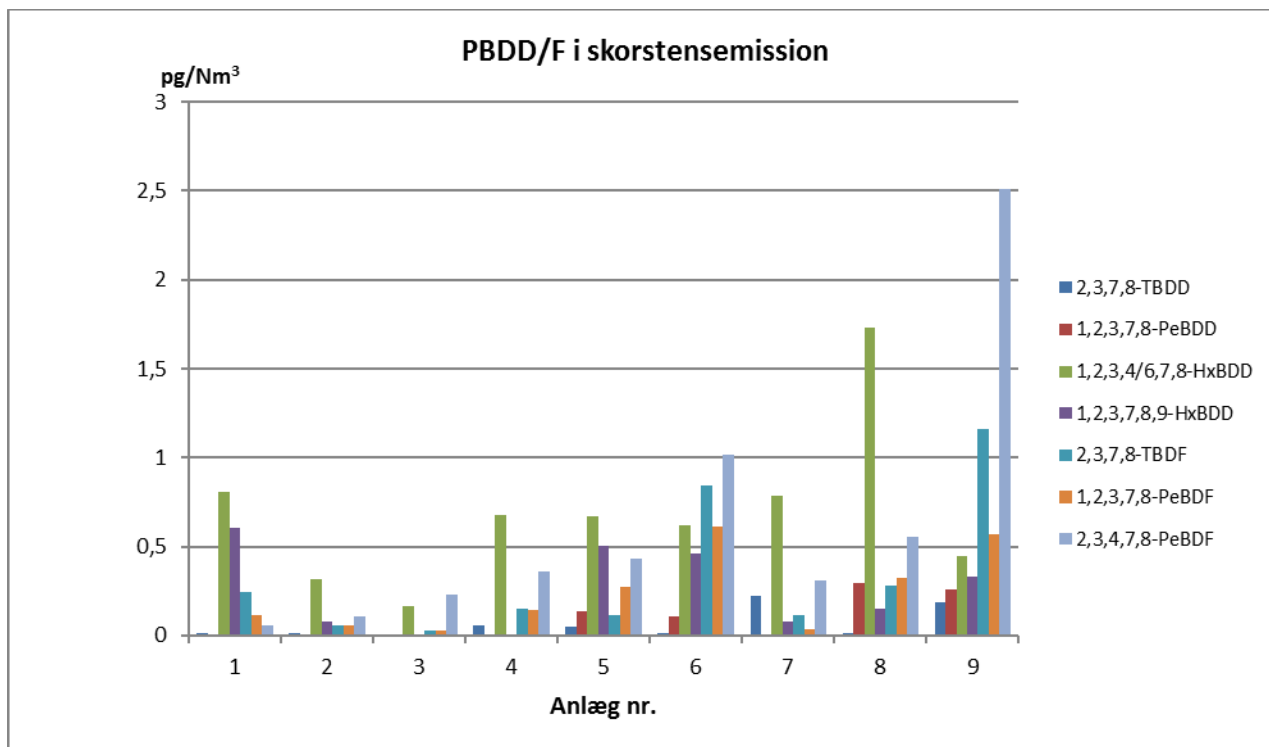
De målte koncentrationer kan ikke sammenlignes direkte med den europæiske (og danske) grænseværdi for dioxiner og furaner i røggas på 0,1 ng/m³, da referencetilstanden (tør røggas ved 20 °C, 101,325 kPa, ingen oplysning om iltindhold) afviger fra den europæiske referencetilstand (tør røggas, 0 °C, 101,325 kPa og 11 % O₂).

Undersøgelsen dokumenterer, at der kan forekomme stærkt forøgede emissioner af dioxiner i rå- og rengas ved opstart og nedlukning, dog mangler der oplysninger om hvilket brændsel opstart og nedlukning foregår ved.

I Europa og Danmark er det ikke tilladt at afbrænde affald ved opstart før røggastemperaturen er over 850 °C i efterforbrændingskammeret og ved nedlukning skal der anvendes støttebrændsel (gas eller olie) for at opretholde 850 °C i efterforbrændingskammeret indtil al affald på risten er udbrændt.

17.2.6 Chlorerede og bromerede dioxiner fra anlæg til forbrænding af municipal solid waste i Taiwan

Wang og Chang-Chien (2007) undersøgte røggasemissioner af polybromerede dibenzo-p-dioxiner og dibenzofuraner (bromerede "dioxiner", PBDD/F) fra ni større MSWI ved forbrænding af "municipal solid waste from households and small businesses". I Figur 17.7 er røggasemissioner afbildet fra disse ni anlæg.



Figur 17.7 PBDD/F i skorstensemission fra ni MSWI i Taiwan (Wang & Chang-Chien 2007).

Figure 17.7 Stack emissions of PBDD/F from nine MSWIs in Taiwan (Wang & Chang-Chien 2007).

Som det ses, var der store og varierende forskelle i emissionen mellem anlæggene.

Den gennemsnitlige totale PBDD/F koncentration i skorstensemissionen fra de ni affaldsforbrændingsanlæg, målt som de syv congenere var henholdsvis 2,28 pg/Nm³ and 0,557 pg TEQ/Nm³. Forfatteren oplyser ikke, hvilken røggastilstand enheden Nm³ refererer til.

Emissionen af PBDD/F var kun 0,7 % af emissionen af PCDD/F.

Bemærkninger

Undersøgelsen viser nogle grundlæggende data for "baggrunds" emissionen af PBDD/F med det anvendte affald, hvor PBDE ikke var tilsat.

Undersøgelsen viser, at PBDD/F udgør under 1 % af emissionen af PCDD/F ved forbrænding på taiwanesiske konventionelle anlæg af "municipal solid waste from households and small businesses".

18 SPECIFIKKE LITTERATURUNDERSØGELSER FORBRÆNDING AF CHLORPARAFFINER (SCCP)

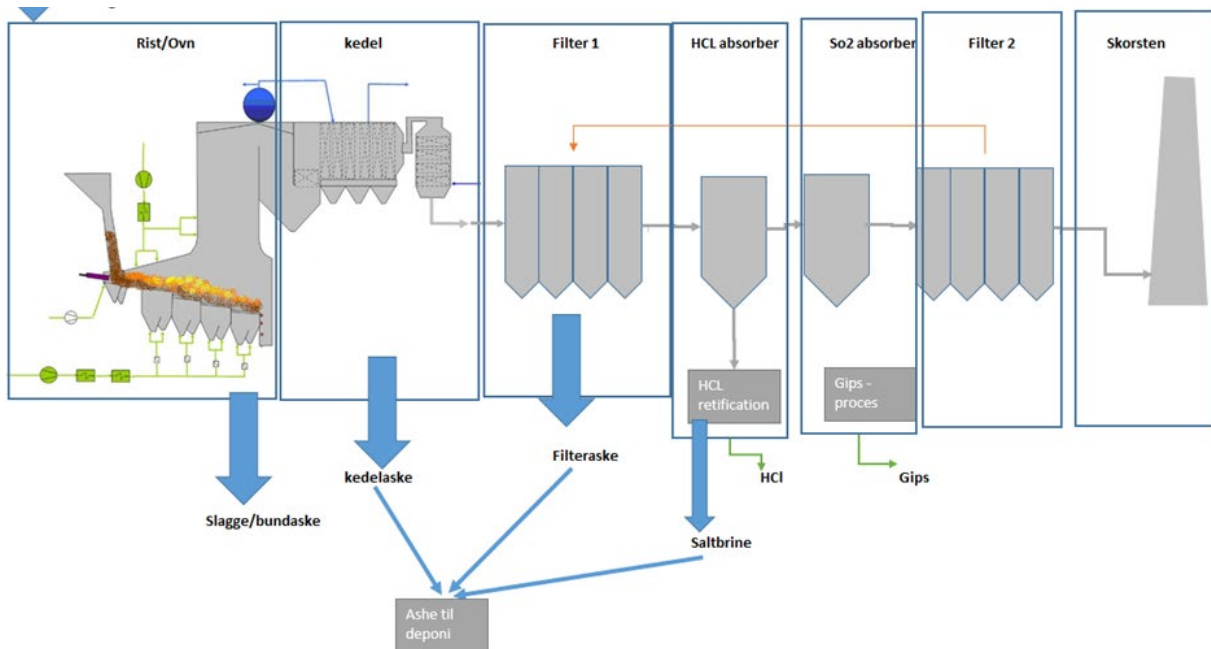
Ved litteraturstudiet blev der kun fundet én undersøgelse af forbrænding af affald sammen med chlorparaffiner. Disse er udført hos MVR i Hamburg, Tyskland. Chlorparaffiner forekom som en bestanddel af de PVC-kabler, der blev forbrændt sammen med affald, der i artiklen betegnes som "municipal waste". Det fremgår ikke, hvilke typer af chlorparaffiner, der forekommer i brændslet, men da de mindst chlorerede forventes at have mindre stabilitet end de højtchlorerede, kan resultaterne alligevel anvendes som "best case".

Det er almindeligt kendt, at stabiliteten af forbindelserne øges med chlorindholdet. C-Cl bindingen er stærkere end C-H bindingen. Det er en medvirkende årsag til at disse chlorforbindelser ofte er miljøgifte. C-F bindingen er allerstærkest, og disse forbindelser kan normalt ikke nedbrydes i miljøet. CFC indeholder både chlor og fluor og kan kun nedbrydes i stratosfæren, hvor chlor-atomerne hopper af og reagerer med ozonlaget.

18.1 Forsøg med forbrænding af chlorholdigt affald på MVR i Hamburg

Affaldsforbrændingsanlægget "Müllverwertungsanlage Rugenberger Damm (MVR Hamburg)" i Hamburg, Tyskland (<http://www.mvr-hh.de>), er et ud af seks tyske affaldsforbrændingsanlæg til forbrænding af en blanding af "municipal waste" og PVC-holdigt affald, der kan udnytte hydrogenchlorid dannet ved forbrændingen af chlorforbindelser, inklusive chlorparaffiner, til produktion af saltsyre i teknisk kvalitet. Denne type anlæg anses derfor for at være velegnet til at bortskaffe bl.a. PVC-holdigt affald i samforbrænding med "municipal waste" (Menke *et al.* 2003).

Anlægget blev taget i brug i 1999, og det består af to ristefyrede ovnlinjer bestykket med turbine med generator og røggasrensning. Hver ovnlinje behandler ca. 21,5 ton affald i timen med en varmereproduktion på op til 75 MW og elproduktion på 3 MW. Indretning af anlægget er vist i Figur 18.1.



Figur 18.1 Procesdiagram for MVR Hamburg (Weel & Sandvig).

Figure 18.1 Process diagram for MVR Hamburg (Weel & Sandvig).

Anlægget er lagt ud for affald med brændværdi i intervallet 6,5 til 14,0 MJ/kg. På anlægget brændes "municipal waste" sammen med PVC-holdigt affald. PVC har et højt indhold af bl.a. chlor, der kan udvindes ved produktionen af saltsyre.

Bundaske/slagge opsamles og vaskes med vand for at fjerne vandopløselige salte. Metaller separeres fra og udnyttes som råstoffer. Resten af slaggen findeles og anvendes f.eks. som vej og byggemateriale.

Røggasrensingsanlægget starter efter kedlen, og det består af et posefilter efterfulgt af en 3-trinsskrubber med to sure og et basisk rensetrin, der bliver efterfulgt af endnu et posefilter, inden røggassen ledes til det fri via skorstenen.

I kedlen inddyses ammoniak i forbrændingskammeret og NO_x omdannes til nitrogen og vand ved SNCR-processen (Selective-non-catalytic-reduction). Endvidere fjernes kedelasken fra røggassen i kedlen og føres til deponi.

I det første posefilter tilsættes en adsorbent, der indeholder en blanding af "trass" (suevite) og aktivt kul (HOK). Flyveaske, der er tilbage i røggassen efter kedlen, opfanges i dette første posefilter sammen med tungmetaller og organiske forbindelser, der bindes til adsorbenten. Adsorbenten tages ud i bunden af det efterfølgende og sidste posefilter og føres tilbage til det første posefilter.

Den rensede røggas passerer efter det første posefilter gennem den sure to-trinns HCl-skrubber, hvor de letopløselige halogenforbindelser (HCl, HF, HBr og HI) fjernes. Fra den sure skrubber føres vaskevandet til en særskilt proces, hvor en 30 % saltsyre produceres. Der tilsættes endvidere AlCl_3 i HCl-skrubberen for at fjerne andre halogener fra saltsyren, således at syren kan opretholde en tilstrækkelig renhed. Det

totale HCl-udbytte i saltsyreproduktionsanlægget var omkring 53 %. Kun 0,005 % af det chlor, der tilførtes anlægget endte som luftemission.

Efter det sure vasketrin fortsætter røggassen gennem den basiske SO₂-skrubber, hvor der tilsættes kalk (opslæmning af CaO) for at udvaske de resterende sure gasser (SO₂ og SO₃), som reagerer med kalk og omdannes til gips (CaSO₄).

Endelig passerer den rensede røggas efter tilsætning af ubrugt aktivt kul (HOK) og "trass" gennem endnu et posefilter, før den rene gas udledes til atmosfæren gennem den 80 m høje skorsten.

Slaggen oprenses for metaller og uforbrændte materialer, hvor sidstnævnte føres tilbage til siloen og derfra endnu en gang til forbrænding. Aske fra kedel og filtre føres til deponi.

18.1.1 Undersøgelse af afbrænding af PVC sammen med andet affald

Der blev i 2001 foretaget en undersøgelse (Menke, 2003), hvor der blev tilført 170 kg/time ren PVC som en del af 830-1000 kg/time blandet plastaffald over en periode på 28 dage sammen med det affald, som normalt bliver forbrændt i anlægget ("municipal waste").

Anlæggets forbrændingskapacitet var omkring 21,5 tons i timen, og undersøgelsen angav endvidere, at MVR i Hamburg modtog affald indeholdende typisk omkring 6 % blandet plastmateriale og 0,7 % PVC-affald. Den rene PVC, der indgik i forsøget, havde et chlorindhold på 16 %. Det blev anslået, at PVC-indholdet i det i undersøgelsen forbrændte affald var omkring 5 %.

Brændværdien af det affald, anlægget normalt modtager, lå i 2001 på ca. 9.000 kJ/kg og brændværdien af PVC er oplyst til ca. 18.000 kJ/kg. Ved forsøgene med tilsætning af PVC i det blandede plastaffald, kunne der ikke registreres en ændring i brændslets brændværdi.

Ved forbrændingen af PVC ved 850 °C i to sekunder i EBK-zonen blev materialet fuldstændigt nedbrudt under dannelse af bl.a. HCl. Ved udgangen af kedlen var røggaskoncentrationen af HCl under undersøgelserne således fordoblet i forhold til det fra normale niveau på ca. 1500 mg/Nm³. Denne fordobling betød, at den sure HCl-skrubbers kapacitet var nået, og der blev fundet en øget koncentration af HCl i den efterfølgende SO₂-skrubber. Tilsætningen af PVC betød også næsten en fordobling af udbyttet af saltsyre fra 12 kg/ton til 22 kg/ton affald. Indholdet af HCl i den rensede røggas blev ikke forøget under undersøgelserne. Dette tyder på at PVC-tilsætningen omtrent fordoblede det afbrændte affalds chlorindhold, men der var ikke tegn på øget korrosion.

Denne undersøgelse bekræfter andre undersøgelser, der har vist at PVC begynder at blive nedbrudt ved temperaturer på >250 °C og ved 350 °C er nedbrydningen af PVC >99,5 % (Castro *et al.* 2011; Yu *et al.* 2016).

Kalk (kalciumcarbonat, CaCO₃) anvendes som fyldstof i PVC i meget varierende mængder. Ved forbrændingen omdannes kalk til brændt kalk (CaO), som neutraliserer en del af det dannede HCl ved dannelse af kalciumchlorid (CaCl₂), og som med SO₂ danner calciumsulfat (gips) ved de aktuelle driftsbetingelser. Begge disse salte ender i den flyveaske, der er tilbage i rågassen fra kedlen, og som opfanges af det første posefilter.

Der er mulighed for dioxindannelse ved afbrænding af MSW i konventionelle affaldsforbrændingsanlæg, da MSW indeholder en mindre mængde chlor. Da PVC indeholder mere chlor end typisk MSW, er der risiko for øget dioxindannelse, når PVC tilsættes affaldet. Det oplyses imidlertid i artiklen, at tilsætningen

af PVC ikke førte til ændrede emissioner af PCB og PCDD/F ("dioxiner") efter kedel eller efter begge filtre på nær en lidt højere koncentration af de specifikke congenere HpCDF og OCDF i den rensede røggas. Dioxinkoncentrationen i skorstensemissionen blev rapporteret til omkring 0,002 ng (TEQ)/Nm³.

Endvidere er det oplyst, at restprodukterne gips, slagge, aske fra kedel og posefilter blev analyseret som månedsværdier, og der blev ikke fundet forringelser for disse. Der er ikke oplysninger om indholdet af POP-stoffer i disse fraktioner eller om spildevandet fra røggasrensningen.

Det oplyses af forfatteren, at under 2 % ekstra PVC i affaldet over længere tid ikke skaber problemer på anlægget.

Bemærkninger

Samforbrænding af 5 % PVC med det affald ("municipal waste") anlægget normalt håndterede med typisk omkring 6 % blandet plastmateriale og 0,7 % PVC-affald svarede formentligt til en fordobling af chlorkoncentrationen i det afbrændte affald og fordoblede HCl-dannelsen/udbyttet. Det blev antaget, at PVC blev fuldstændigt nedbrudt ved forbrændingen.

Der er i denne undersøgelse ikke oplysninger om indhold af chlorparaffiner i affaldet, der blev afbrændt, selvom der sikkert også været kabelaffald med chlorparaffiner i PVC'en, som det er tilfældet i den efterfølgende undersøgelse (se afsnit 0).

Der oplyses en typisk dioxinmissionskoncentration på 0,002 ng /Nm³. Artiklen oplyser ikke, om koncentrationen er i TEQ. Forsøg med samforbrænding gav ifølge forfatterne ikke anledning til en øget "dioxin" eller PCB-emission igennem skorstenen, imidlertid var der en øget emission af de mest chlorerede dibenzofuran congenere, der forventeligt dannes i størst mængde ved forbrændingen, men som ikke tæller ret meget ved beregningen af TEQ.

Der er ingen opgivne analyseresultater for dioxiner og PCB i restprodukter. Det er sandsynligt, at man ville have fundet forhøjede værdier, da der med mere chlor i affaldet alt andet lige vil dannes mere dioxin og *dl*-PCB ved forbrændingen. I den efterfølgende massestrømanalyse (afsnit 0) ses, at 94 % af dioxinmissionen forventes at ske via filteraske.

Da det blev konkluderet, at samforbrænding af MSW med 5 % PVC-affald ikke gav problemer på anlægget, undrer det, at forfatterne til artiklen kun anbefaler samforbrænding med op til 2 % PVC.

Dette kan dog skyldes, at tilsætning af op til 5 % belaster renseanlægget, idet HCl føres over i næste trin (SO₂-skrubberen), og at restproduktet (gips-opløsningen) fra denne forurenes med chlor.

18.1.2 Massestrømanalyse for afbrænding af blandet kabelaffald indeholdende chlorparaffiner

PVC-kabler kan indeholde chlorparaffiner. Der foreligger en teoretisk massestrømanalyse (MSA) af chlorparaffiners skæbne i MVR Hamburg, som bygger på upublicerede måleresultater fra 2002 formentlig fra undersøgelsen af PVC diskuteret i afsnit 18.1.1 (Menke, 2003).

Massestrømanalysen ved MVR Hamburg var en del af et projekt, der med livscyklusvurderinger (LCA) undersøgte og sammenlignede fire forskellige bortskaffelsesmetoder for affald med et højt indhold af polyvinylchlorid (PVC-plast) (Kreissig *et al.* 2003).

Den funktionelle enhed anvendt i den sammenlignende LCA-vurdering var behandling/bortskaffelse af 1 ton blandet PVC-holdigt kabelaffald. I det blandede kabelaffald udgjorde andelen af PVC 68 %. Der var imidlertid kun 39 % ren PVC, da kabelaffaldet havde et indhold af fyldstoffer (31 %), blødgørere (26 %), stabilisatorer (2 %), farvestoffer (1 %) og **1 % chlorparaffin** af ukendt sammensætning. De andre bestanddele af kabelaffaldet på i alt 32 % var kobber (1,5 %), aluminium (0,5 %), gummi (2 %) og PE/PE-X (28 %). Desuden var der mulighed for indtil 50 ppm PCB i kabelaffaldet fra andre kilder end PVC, f.eks. fra transformerolie.

Ved massestrømanalysen blev det antaget, at "municipal solid waste" afbrændes i MVR-anlægget sammen med det blandede kabelaffald. Da anlæggets normale kapacitet er 21,5 ton affald pr. time svarer tilsætning af 1 ton blandet kabelaffald pr. time til ca. 5 % af den indfyrede mængde samt en tilførsel af ca. 265 kg pr. time af ren PVC (39 % af 680 kg) svarende til ca. 1 % PVC i forhold til den indfyrede mængde. Tilsætningen af chlorparaffiner af ukendt sammensætning udgør 6,8 kg pr. time (1 % af 680 kg).

Der er i undersøgelsen opstillet balancer for chlor, bly, chlorparaffiner, og dioxiner i de forskellige restfraktioner fra anlægget, som er gengivet i Tabel 18.1.

Massestrømanalysen forudsætter, at chlorparaffiner ikke vil forekomme i restprodukterne fra forbrændingsprocessen, hverken i aske, slagge, røggas eller i andre dele af anlægget og destruktionsgraden antages således af forfatteren til at være > 99,999 %. Rationalet er, at destruktion af chlorparaffiner starter ved 200 °C (se afsnit 13.2), hvorfor stofferne ligesom PVC bliver fuldstændigt nedbrudt ved 850 °C i EBK-zonen, uanset koncentration i affaldet. Chlorparaffiner antages at omdannes til bl.a. HCl, som indgår i processerne på linje med HCl dannet ud fra PVC eller andre chlorforbindelser i affaldet. På grund af den begrænsede mængde chlorparaffin i forhold til andre HCl-kilder, vil der således ikke være en målelig effekt.

I undersøgelsen er det endvidere antaget, at dannelse og fordeling af dioxiner i "out put" fraktionerne er direkte proportionale med værdier, som er fundet på anlægget ved forbrænding med almindeligt affald. Dette begrundes med, at der i tidligere forsøg (Menke *et al.* 2002)⁹ med PVC-holdigt affald på samme anlæg ikke blev konstateret en øgning af dioxinindholdet.

⁹ Denne upublicerede rapport har vi ikke kunnet fremskaffe.

Input			Output						
	Kabelskrot 1000 kg	Hjælpestof (AlCl ₃)	Slagge	Kedelaske	Filteraske	HCl	Saltbrine	Gips	Røggas
Chlor [kg]	154	19	Ikke forventet	2,94	40,02	91,54	38,49	0,004	0,009
Chlor %	89,02	10,98	0,00	1,70	23,13	52,91	22,25	0,00	0,01
Bly [kg]	9,3	Ikke målt	Ikke forventet	0,22	9,075	9,00E-07	0,0036	0,0012	0,0001
Bly %	100	0	0	2,366	97,581	0,000	0,039	0,013	0,001
Dioxin [kg]	Ikke forventet	Ikke forventet	2,6E-11	5,2E-10	9,0E-09	0,000	3,0E-12	1,0E-12	7,0 E-12
Dioxin %	0	0	0,2721	5,4410	94,1718	0,000	0,0314	0,0105	0,0732
Chlorparaffiner [kg]	6,8	Ikke forventet	Ikke forventet	Ikke forventet	Ikke forventet	Ikke forventet	Ikke forventet	Ikke forventet	Ikke forventet
Chlorparaffiner %	100	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabel 18.1 Massestrøm for MVR-anlægget (Kreissig et al. 2003).

Table 18.1 Mass flow at the MVR plant (Kreissig et al. 2003).

Massestrømanalysen fastslår for MVR-anlægget, at når der tilsættes omkring 5 % blandet kabelaffald, vil 94 % af det dannede dioxin efter kedlen ende i filterasken, 5,5 % i kedelasken, 0,3 % i slaggen, og kun 0,07 % af det dannede dioxin vil findes i røggassen efter sidste rensningstrin. I kabelskrottet er der en del kobber som vil være i størrelsesorden 0,8 mm gange 2 mm som ifølge forfatterne kan virke som katalysator for dioxin dannelse, hvis en fraktion heraf bæres af røggasserne igennem kedlen. Forfatterne regner ikke med, at dette er sandsynligt pga. størrelsen af kobberstykkerne. Det bemærkes, at der i undersøgelsen er regnet med en dannelse af dioxiner på 9,011 µg/ton kabelskrot efter kedel, altså samme niveau som ved forbrænding af almindeligt affald (dog i den lave ende).

Der er tidligere målt luftemissionsniveauer af dioxin for MVR-anlægget efter rensning af røggassen på mellem 0,0003 og 0,0023 ng TEQ/Nm³, som er langt under grænseværdien på 0,1 ng TEQ/Nm³. Der er i artiklen ikke oplyst røggaskondition for disse data. Disse målinger anvendes til at understøtte konklusionerne i MSA-analysen. Destruktionsgraden for chlorparaffiner er i MSA-analysen fastsat til 99,999 % på baggrund af, at destruktionsgraden af chlorparaffiner starter ved 200 °C og at temperaturen i EBK-zonen minimum er 850 °C i 2 sekunder.

Som nævnt i afsnit 18.1.1 blev forekomst af 2-5 % af PVC i affaldet ikke af forfatterne anset for at skabe problemer på dette anlæg, hverken med hensyn til dannelsen af HCl eller emissionen af dioxiner. Et endnu mindre indhold (1 % af 2-5 %) af chlorparaffiner i affaldet vil ikke ændre denne vurdering.

Bemærkninger

Massestrømanalysen konkluderer, at et indhold på 1 % chlorparaffiner i PVC, der selv andrager 2-5 % af typisk MSW, destrueres fuldstændigt ved de 850 °C i et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg (DE ≤100), og at afbrændingen ikke giver anledning til øget dioxindannelse.

Rationalet for dette er, at nedbrydning af chlorparaffiner begynder ved smeltepunktet på 200 °C, og at det derfor er sandsynligt, at SCCP i affald er fuldstændigt nedbrudt ved temperaturer på 850 °C.

Dette sker netop for PVC, der kan betragtes som en polymer chlorparaffin med 60 % Cl. PVC, der begynder at nedbrydes ved 250 °C, bliver fuldstændigt dechloreret og nedbrudt (>99,5 %) ved omkring 350 °C og formentlig endnu mere ved de endnu højere temperaturer, der findes i forbrændingszonen af et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg.

Det er ikke oplyst, hvilke kædelængder eller chlorindhold de i massestrømanalysen indeholdte chlorparaffiner havde.

Det har ikke været muligt at få adgang til de målinger, som konklusionerne i massestrømanalysen bygger på, men det virker sandsynligt, at effekten af et meget lavt indhold af chlorparaffiner på 0,02-0,05 procent (1 % af 2-5 %) i MSW ikke vil kunne måles i restprodukter og emissioner.

Der er ikke præsenteret data, der kan underbygge, at chlorparaffiner i højere koncentrationer i vil nedbrydes fuldstændigt ved forbrændingsprocessen og ikke vil give anledning til øget dioxindannelse i et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg.

Det formodes at CaCO₃, der udgør den største del af fyldstoffet i PVC, ved temperaturer over 800 °C omdannes til CaO, der vil blive fjernet anlægget via bundasken. Analyser viser at ca. 1/4 af bundasken er CaO, og da slagge/bundasken almindeligvis udgør hovedparten (80 – 90 %) af de faste restprodukter, vil størstedelen af CaO findes der. Det ser ud til, at man antager, at næsten alt "fyldstof" går med flyveasken, hvilket i vores optik ikke kan være korrekt.

MVR-anlægget I Hamburg er forsynet med en HCl genanvendelse proces. Denne proces anses ikke for at have betydning for destruktionsgraden af chlorparaffiner, så bestemmelsen af destruktionsgraden for chlorparaffiner kan derfor overføres til danske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg.

MVR anlægget er endvidere både udrustet med posefilter umiddelbart efter kedel, hvor der tilsættes aktivt kul til at fjerne organiske forbindelser og metaller, og som sidste trin i rensningsprocessen. Dette tidlige trin afviger fra typiske danske anlæg, hvor tilsætning af aktivt kul typisk kun finder sted som sidste del af røggasrensningen.

18.2 Vurdering og konklusioner vedrørende destruktionsgrad og dioxindannelse for SCCP.

18.2.1 Laboratorieforsøg

Der er ikke fundet undersøgelser af nedbrydning af SCCP i laboratorieskala, bortset fra, at destruktion af chlorparaffiner starter ved 200 °C. Nedbrydningen af det beslægtede PVC begynder ved 250 °C, og materialet bliver fuldstændigt dechloreret og nedbrudt (>99,5 %) ved omkring 350 °C og formentlig endnu mere ved de endnu højere temperaturer, der findes i forbrændingszonen i et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg.

18.2.2 Forsøg i pilotanlæg

Der er ikke fundet undersøgelser af nedbrydning af SCCP i pilotanlæg.

18.2.3 Undersøgelser i konventionelle anlæg

Der er foretaget praktiske undersøgelser ved samforbrænding med tilsætning af 5 % uspecificeret PVC-affald tilsat det normale affald (MSW) på det konventionelle affaldsanlæg MVR i Hamburg, et anlæg der i høj grad svarer til danske anlæg. Ved forsøgene blev chlorindholdet i røggassen efter kedlen omtrent fordoblet.

Der er også på samme anlæg foretaget MSA modelberegninger af forbrænding af blandet 5 % PVC-affald med 1 % SCCP tilsat det normale affald (MSW).

18.2.3.1 *Destruktionsgrad*

PVC kan betragtes som en polymer chlorparaffin indeholdende 60 % chlor. Det blev på baggrund af emissioner af bl.a. HCl, konkluderet, at PVC blev fuldstændigt dechloreret og nedbrudt ved forbrændingen i anlægget ved minimum 850 °C i 2 sekunder. Denne konklusion er plausibel, da der ifølge andre undersøgelser sker en dechlorering af PVC-affald på >99,5 % ved ophedning til temperaturer på omkring 350 °C. Nedbrydningen af PVC kan kun måles indirekte ved måling af HCl dannelsen. PVC og SCCP er faste, ikke flygtige polymer, der ikke vil føres med røggassen. Nedbrydningsprodukterne omfatter bl.a. chlor-alkener/alkaner og HCl er flygtige, og de vil kunne måles i røggassen, såfremt de optræder der.

Et mindre indhold af 1 % chlorparaffin i 5 % PVC vil ikke ændre på dette, da SCCP begynder at dekomponere til bl.a. HCl ved 200 °C, eller ved en lavere temperatur end for PVC (250 °C). Lige som for PVC kan nedbrydningen af SCCP kun måles indirekte ved måling af HCl, og kun hvis Cl-indholdet kendes. På grund af slægtskabet mellem SCCP og PVC og samme nedbrydningsproces, samt SCCP kun udgør 1 % af PVC, er det formodentligt umuligt pga. måleusikkerheden at måle HCl bidraget fra SCCP.

Ved de endnu højere temperaturer i anlægget på > 850 °C er det sandsynligt, at destruktionsgraden (DE) for både PVC og chlorerede paraffiner, indbefattet SCCP, er > 99,999 %, som antaget i MSA-analysen, men undersøgelserne vedr. destruktion af PVC kan **ikke** bruges til sikkert at forudsige destruktions effektiviteten ved samforbrænding af affald med mere end 5 % PVC med 1 % SCCP. Større mængder af PVC eller SCCP i affaldet kan betyde, at forbrændingsprocesserne påvirkes.

Der forventes således ikke at der findes SCCP i restprodukter og røggas efter forbrænding. Dette vil også gøre sig gældende for konventionelle danske anlæg.

Det må antages, at destruktionsgraden af SCCP er lettere end for de længere chlorparaffin kæder, ligesom den er for PVC.

Som nævnt antages i MSA-analysen, at samforbrænding med affald indeholdende op til 5 % PVC hvoraf 1 % er SCCP på et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg, resulterer i en destruktionsgrad af SCCP på >99,999 %. Denne destruktionsgrad er beregnet på baggrund af emissionen af omdannelsesproduktet HCl, da det ikke er praktisk muligt at måle SCCP i emissionsluften. Selvom en mindre del af de mange bestanddele i SCCP skulle overleve forbrændingsprocessen, så eksisterer SCCP som sådan ikke mere. Nedbrydningen kan derfor kun måles indirekte ved forekomst af HCl i røggassen, og den dannede mængde svarede til en fuldstændig nedbrydning af SCCP.

Med de usikkerheder, som foreligger, er destruktionsgraden for SCCP på 99,999 % overraskende nøjagtig. Andre undersøgelser har angivet en PVC-destruktion på >99,5 %, men da det må forventes, at SCCP med kortere kæder destrueres lettere end PVC, vil en destruktion af lave koncentrationer af SCCP være mere effektiv. Det er derfor vores konklusion, at destruktionsgraden for SCCP i et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg formentligt vil være >99,9 %. Tilsvarende gør sig gældende for nedbrydningen af PVC.

18.2.3.2 *Dioxindannelse*

Undersøgelserne angiver, at samforbrændingsforsøgene ikke resulterede i en øget dioxindannelse. De oplyste måleresultater er imidlertid meget ufuldstændige og giver ikke tilstrækkelig baggrund for denne vidtgående konklusion. Det er sandsynligt, at renseanlægget kan holde skorstensemissionen under grænseværdien, men røgassen og restprodukterne vil sandsynligvis have et øget indhold af det ved forbrændingen dannede PCDD/F og dioxinlignende PCB. I den forbindelse skal bemærkes, at 94 % af dioxinerne blev genfundet i filterasker.

Der savnes i øvrigt oplysninger om PCDD/F- og PCB-emissioner ved kontrolforsøg uden tilsætning af PVC og SCCP, og det er derfor ikke muligt at verificere forfatterens påstand om, at der ikke sker ændringer i emissioner af POP-stoffer ved tilsætningsforsøgene.

Forsøg udført med tilsætning af større mængder PVC og/eller SCCP end i forsøgene, ville også betyde større muligheder for at verificere en statistisk signifikant mulig øgning af dioxindannelsen. Imidlertid anbefaler undersøgelsens forfattere kun samforbrænding med 2 % PVC, formentlig af hensyn til anlæggets drift. Der må gælde det samme for SCCP.

19 SPECIFIKKE LITTERATURUNDERSØGELSER FOR POLYBROMEREDE DIPHENYLETHERE (PBDE)

Der er i litteraturen fundet en række undersøgelser af afbrænding af polybromerede diphenylethere i laboratorieforsøg, i pilotanlæg og på fuldskala affaldsforbrændingsanlæg.

19.1 Laboratorieundersøgelser af den termiske stabilitet af PBDE og dannelse af "dioxiner"

Den første undersøgelse, der påviste dannelse af PBDD/F ved termisk nedbrydning af bromerede flammehæmmere, blev udført af Buser (Buser 1986b). Han opvarmede tre typer PBDE til 630 °C i små ampuller i laboratoriet og bestemte dekomponeringsgraden for pentaBDE, octaBDE og decaBDE til henholdsvis 97-98 %, 96 % og 90 %. Samtidigt blev der dannet henholdsvis 10 %, 5 % og 1-2 % PBDD/F. Undersøgelserne viste derfor, at dekomponeringsgraden og Br-dioxindannelsen faldt med øget bromindhold.

En anden undersøgelse (Clausen *et al.* 1987) viste, at PBDE også danner PBDD/F ved forbrænding, når flammehæmmeren var indbygget i en polymer. PBDD/F kan også dannes under fremstillingsprocessen af polymere, der indeholder en bromeret flammehæmmer, eller under brugen af den artikel (tekstil, plastskum mv.), der senere fremstilles af polymeren. For eksempel kan en PC, når den bliver varm, danne PBDD/F, der kan afdampe til omgivelserne. Sådanne artikler vil i endnu højere grad kunne danne og afgive PBDD/F, hvis de findes i bygninger, der brænder. Endelig kan disse forbindelser dannes som et biprodukt ved affaldsforbrænding (Thoma *et al.* 1987). Udbyttet kan dog være endnu større, hvis polymeren, der opvarmes, indeholder både PBDE og antimontrioxid som synergist (Dumler *et al.* 1990).

I laboratorieopstillinger kan der ske en *de novo* dannelse af diverse organiske brom-forbindelser, bl.a. polybromerede dibenzofuraner (PBDF), ved opvarmning til 200-550 °C i et par timer af flyveaske tilsat henholdsvis 10, 20 eller 30 % kaliumbromid. Optimumtemperaturen for dannelsen var 350 °C (Heinbuch & Stieglitz 1993).

I et andet laboratorieforsøg med et model-flyveaskesystem med tilsat chlorid og bromid blev *de novo* dannelsen af halogenerede dioxiner og furaner undersøgt ved 250, 300 og 350 °C (Weber *et al.* 2002). Der blev dannet mest ved de højere koncentrationer og mest af de tri- og tetrahalogenerede dibenzofuraner. Halogeneringsgraden var dermed en smule lavere end for dannelse af chlorerede dioxiner og furaner i affaldsforbrændingsanlæg til MSW.

Temperaturafhængigheden af nedbrydningen PBDE og nydannelsen PBDD/F blev undersøgt med en prøve på 100-500 mg af en polybutylen-terephthalat-polymer indeholdende 10 % decaBDE og 6 % antimontrioxid. Prøven blev pyrolyseret under aerobe forhold i et kvartsrør ved 400-800 °C. Ved 400 °C blev der dannet forskellige PBDE congenere med mindre brom-substitution samt bromerede dibenzofuraner (PBDF), bl.a. 4000 ppm af tetrabromdibenzofuraner (TBDF). Ved 800 °C var alt dog nedbrudt igen (Clausen *et al.* 1987). Analyserne var ikke congener-specifikke. Ved en senere, opfølgende undersøgelse blev PBDF, inklusive 2,3,7,8-TBDF, dannet i ppm koncentrationer ved 400 °C (Zier *et al.* 1990). PBDD blev dannet i mindre omfang, men 0,2 ppm af den mest toksiske 2,3,7,8-TBDD blev dannet. Dannelserne faldt med temperaturen. Ved 400 °C øgede tilstedeværelsen af antimontrioxid og vand dannelsen af PBDD/F.

I en anden undersøgelse med termolyse ved 600 °C i forskellige forsøgsopstillinger af små mængder "High Impact Polystyrene" (HIPS) indeholdende decaBDE, blev der ligeledes dannet bromerede dibenzofuraner. ABS plast med octaBDE og PU-plast med pentaBDE dannede i parallelle forsøg både bromerede dibenzofuraner (PBDF) og bromerede dibenzo-*p*-dioxiner (PBDD) (Hutzinger *et al.* 1989). Tilstedeværelse af vand i disse laboratorieforsøg øgede dannelsen af bromerede dioxiner og furaner.

Bemærkninger vedr. laboratorieundersøgelser

I laboratorieforsøg med små mængder PBDE var destruktionsgraden af PBDE 90-98 % ved opvarmning til 630 °C. De mest bromerede congenere var mest stabile. Samtidigt med nedbrydningen af PBDE blev der dannet PBDD/F. Denne dannelse faldt med temperaturen og bromeringsgraden af PBDE og fandt også sted, hvis flammehæmmeren var tilsat en polymer. Tilstedeværelse af antimontrioxid og vand øgede dannelsen af PBDD/F.

19.2 Undersøgelse i japansk pilotforbrændingsanlæg

I en anden undersøgelse foretaget i et japansk laboratorie pilotforbrændingsanlæg blev forskellige typer affald afbrændt (Sakai *et al.* 2001):

- PBDE i polyethylen (PE).
- Tetrabrombisphenol A (TBBP-A) i acrylonitril-butadien-styren plast (ABS).
- Brugt TV-kabinet.
- Elektronisk printpladeaffald.

I Tabel 19.1 ses indholdet af relevante stoffer i affaldsprøverne.

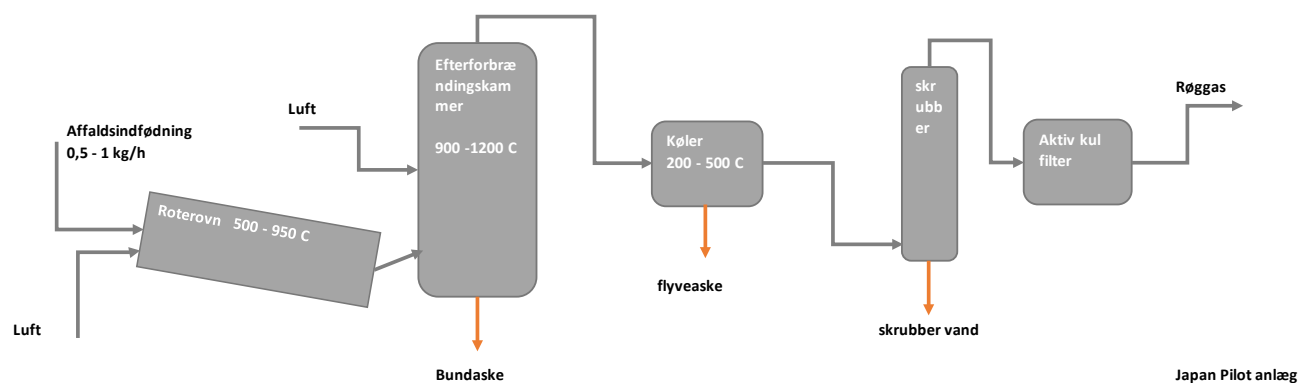
Analyseret stof	Enhed	Prøvemateriale			
		PBDE/PE	TBBP-A/ABS	TV-kabinet	Printplader
Chlor	%	<0,025	2,0	0,021	1,1
Brom	%	8,8	8,8	3,7	2,2
PBDE	mg/kg, ppm	20 000	-	6300 (mest nona- og decaBDE)	11 000 (mest tetra- og pentaBDE)
TBBP-A	mg/kg, ppm	-	420	2,4	500
PBDD/F	µg/kg, ppb	3100	0,62	3000	130 000
PCDD/F	µg/kg, ppb	-	0,04	0,69	0,31
Brombenzener	µg/kg, ppb	-	-	5800	95 000
Bromphenoler	µg/kg, ppb	-	-	79 000	20 000

Tabel 19.1 Indhold af nogle relevante stoffer i affaldsprøver (Sakai *et al.* 2001).

Table 19.1 Concentration of flame-retardants and dioxins in experimental samples (Sakai et al. 2001).

Anlæggets kapacitet var 0,5 kg/h, og det bestod af en roterovn (Ø1700 mm) som første forbrændingskammer med en opholdstid på 40 minutter for affaldet. Roterovnen efterfulgtes af et sekundært forbrændingskammer med en temperatur på ca. 900 °C. Forbrændingstemperaturen kunne varieres, men var normalt omkring 900 °C. Ved udgangen af efterforbrændingskammeret blev der desuden opsamlet prøver af røggassen. I kølesystemet svarende til kedlen i et normalt anlæg, blev røggassen derefter hurtigt kølet ned til 200-500 °C, som er det temperaturinterval, hvor der dannes dioxiner og furaner jf. afsnit 7.2. Den dannede "kedelaske" blev også opsamlet og analyseret. Ved udgangen af kølesystemet blev der igen taget prøver af røggassen, som derefter blev rensat i en vådskrubber og producerede spildevand. Den rensede røggas blev derefter ledt til et "tårn", hvor aktivt kul blev tilsat for at fjerne flere forureninger, før endeligt koncentrationer i rengassen blev målt. Slagge, bundaske og kedelaske blev analyseret samlet.

Indretningen af forbrændingsanlægget er vist i Figur 19.1.



Figur 19.1 Proces diagram for japansk pilotforbrændingsanlæg (Sakai et al. 2001).

Figure 19.1 Process diagram of the Japanese experimental facility (Sakai et al. 2001).

Der blev foretaget 12 enkelt-forsøg med de forskellige materialer, tilsætninger (metaller, PVC) og forsøgsomstændigheder. Koncentrationen af PBDE i opsamlede asker var mellem 2,9 og 180 mg/kg. Koncentrationen af PBDE i røggasser var ubetydelig. Forfatterne bedømte, at nedbrydningen af PBDE i alle enkeltforsøg var på > 99,9 %.

I forsøg med prøver indeholdende flammehæmmere blev der dannet PBDD/F, PCDD/F og PXDD/F (X=Cl, Br) og mere af det, hvis der blev tilsat jern og kobber. Generelt blev der også dannet mere ved en temperatur på 300 °C end ved 200 °C ved udgang af køler, se Tabel 19.2 med måledata for PBDD/F i røggassen. Der er ikke oplysning om, hvilken røggastilstand enheden Nm³ henviser til.

PBDD/F i røggas					
Udgang af efterbrænder		Udgang af kølesystem		Efter filter	
200 °C	300 °C	200 °C	300 °C	200 °C	300 °C
13 ng/Nm ³	760 ng/Nm ³	74 ng/Nm ³	990 ng/Nm ³	7,2 ng/Nm ³	43 ng/Nm ³

Tabel 19.2 Røggastemperaturens indflydelse for dannelse af PBDD/F ved forbrænding af PBDE/PE (Sakai et al. 2001).

Table 19.2 The influence of the flue gas temperature on formation of PBDD/F during combustion of PBDE/PE (Sakai et al. 2001).

I røggassen betød tilsætning af chlorforbindelser en øget forekomst af PCDD/F på bekostning af PBCDD/F. Det viste sig, at input af PBDD/F var større end output og en destruktions effektivitet på 89-99,7 % blev givet for forskellige enkeltforsøg.

Det var anderledes for PCDD/F og PBCDD/F, hvor input var meget lille, og der var et meget større output. Totalt for alle tre stofgrupper var input større end output, så der sket en destruktions.

Bemærkninger

Denne japanske pilotundersøgelse viste, at når affaldet indeholder større mængder af PBDE, så indeholder det også bromerede dioxiner.

Undersøgelsen vurderede, at destruktions effektiviteten DE for det forekommende PBDE (lavtbromerede i printplader og højt bromerede i TV-kabinet) ved opvarmning til 900 °C var 99,9 %.

Input var større end output for PBDD/F, og destruktions effektiviteten for PBDD/F var mellem 89 og 99,7 % i de forskellige forsøg.

Der var et større output end input af PCDD/F og PBCDD/F, så der var sket en nydannelse. Dioxindannelsen var 5-50 gange større ved 300 °C i forhold til ved 200 °C. Jern og kobber katalyserede dioxindannelsen.

Der blev ikke oplyst, hvilken tilstand røggaskoncentrationer er angivet ved, og de anførte koncentrationer kan derfor ikke direkte sammenlignes med danske grænseværdier for dioxiner og furaner.

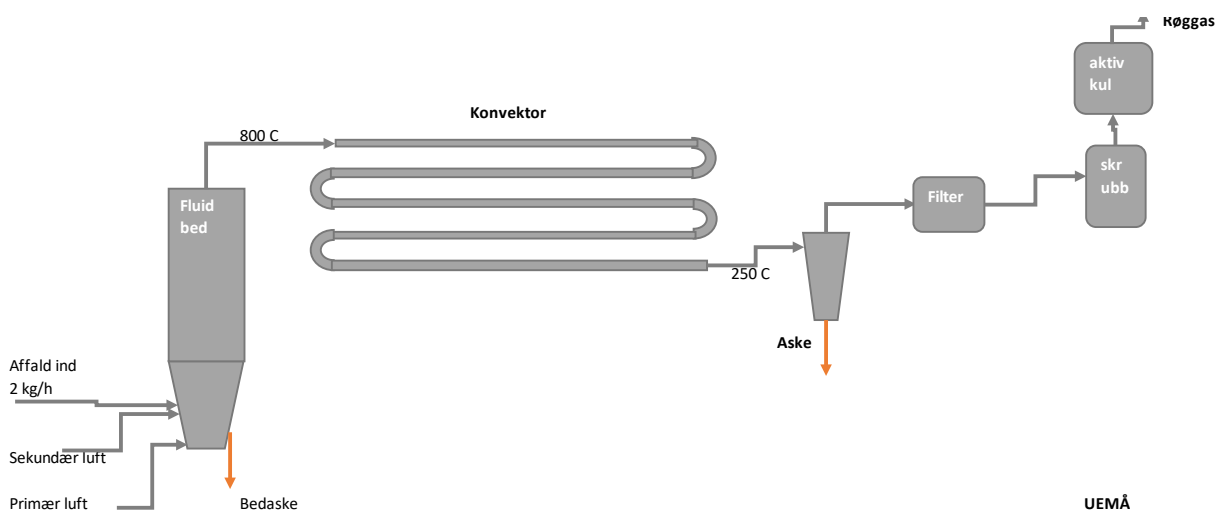
Da der er tale om en kontrolleret pilotundersøgelse i et mindre anlæg og med en mindre affaldsmængde, kan resultaterne ikke direkte overføres på den praktiske situation i et større affaldsforbrændingsanlæg for hovedsagelig ikke-farligt og forbrændingseget affald.

19.3 Undersøgelser på svensk pilotaffaldsforbrændingsanlæg

Ved Umeå Universitet findes et demonstrationspilotforbrændingsanlæg, som gennem årene er blevet brugt til mange forbrændingsforsøg for at afklare, hvilke parametre, som er bestemmende for dioxiners destruktion og dannelse.

Forsøgsanlægget består af en 2m høj 5 KW fluidbed reaktor, en efterforbrændingszone og en køleanordning, hvor røggassen køles fra ca. 800 °C til ca. 200 °C i et 15 m langt kølesystem (se Figur 19.2). Opholdstiden i efterforbrændingszonen er ca. 5 sekunder og i konvektoren ligeledes ca. 5 sekunder. Anlægget er forsynet med el-tracing for at opretholde de ønskede temperaturer i fluidbed reaktoren og efterforbrændingskammeret ved gennemførelse af forsøgene.

"Affaldsbrændslet", som anvendes i forsøgsopstillingen, beskrives som "standardised municipal waste" og det er sammenpresset papir, plastik, organisk materiale og metal som cylinderformede piller med en størrelse på 6 mm gange 10 - 30 mm.



Figur 19.2 Proces diagram for pilotskala "fluidized-bed" forbrændingsanlæg i Umeå (Söderström & Marklund 2002).

Figure 19.2 Process diagram for the pilot scale "fluidized bed" reactor in Umeå (Söderström & Marklund 2002).

I et af disse forsøg blev 3 bromerede flammehæmmere (decaBDE, tetrabrombisphenol A og HBCDD) forbrændt sammen med "standardised municipal waste" i en koncentration svarende til enten 0,87 % eller 1,7 % brom, med henblik på at belyse dannelse af halogenerede dioxiner og furaner. Kobberindholdet var 60 mg/kg og chlorindholdet 0,75 %, hvad der svarer til et normalt indhold i det affald, der anvendes. Disse piller var overfladebehandlet med en flydende grød lavet af de bromerede flammehæmmere decaBDE, HBCDD og TBBP-A i forholdet 3:3:1. Der blev foretaget dobbeltbestemmelser.

Koncentrationer af chlor og brom havde samme mol-forhold. Forbrændingstemperaturer var 740-800 °C. Prøvetagning skete i midten af kølesystemet ved 300 °C. Oxygenindholdet var 8,3-11 % (Söderström & Marklund 2002).

Der var små forskelle i forbrændingstemperatur ved forbrænding af brændsel med og uden flammehæmmere. Forekomst af disse flammehæmmere havde en afkølede effekt. Forklaringen er, at da de ikke selv brænder, bruger de varme til nedbrydning og/eller fordampning.

Chlor og brom i brændslerne omdannes ved forbrændingen bl.a. til HCl, HBr, Cl₂, Br₂ og BrCl. Brom-molekyler dannes meget lettere end chlor-molekyler. Chlor forekommer næsten udelukkende som HCl. Brom reagerer med og oxiderer svovldioxid til svovltrioxid:



I undersøgelsen var der chlor og brom adsorberet til flyveaskepartikler, og 20-40 % af brom-input og 30-70 % af chlor-input endte i røggassen. Meget lidt blev brugt til at danne POP-stoffer.

Ved forbrænding af det chlorholdige brændsel (kontrol) blev dannet små mængder af PCDD/F. Med et samtidigt indhold af hver af de bromerede flammehæmmere decaBDE og HBCDD blev dannet både PCDD/F, PBDD/F og de blandede PBCDD/F. De dannede koncentrationer af halogenerede dibenzofuraner var meget højere end for halogenerede dibenzo-*p*-dioxiner. Resultater (ikke congener-specifikke) for med og uden decaBDE tilsætning er opført i Tabel 19.3, mens data for HBCDD fremgår af afsnit 20.2.

Stof/ gruppe (ng/m ³)	Uden tilsætning af brom-forbindelser		Lav koncentration af De- caBDE, 0,87 % Br		Høj koncentration af De- caBDE, 1,7 % Br	
	1	2	1	2	1	2
Prøve nr.	1	2	1	2	1	2
ΣTCDF	6,2	8,6	2,5	5,7	2,2	3,3
ΣPeCDF	56	73	20	35	11	27
ΣHxCDF	28	47	11	15	6,8	13
ΣHpCDF	8,7	15	5,4	5,9	1,7	2,6
OCDF	1,5	nd	nd	2,0	1,4	nd
ΣTCDD	1,1	1,4	0,3	1,0	0,2	0,4
ΣPeCDD	6,9	10	2,4	3,3	1,0	2,6
ΣHxCDD	4,4	8,1	1,7	2,9	1,7	1,1
ΣHpCDD	4,9	4,3	0,7	1,3	0,7	0,7
OCDD	0,8	1,9	nd	3,0	1,6	nd

nd = not detected

Tabel 19.3 Indhold af chlorerede dioxiner og furaner i røggas ved afbrænding af "standardised municipal waste" i pilotanlæg med og uden decaBDE bestemt ved dobbeltbestemmelse (Söderström & Marklund 2002).

Table 19.3 Concentration of chlorinated dioxins and furanes in the flue gas during combustion of "standardised municipal waste" in the pilot plant with and without decaBDE as determined by duplicated sampling ("Prøve nr." 1 og 2) (Söderström & Marklund 2002).

Det fremgår af Tabel 19.3, at tilsætning af brom nedsætter dannelsen af PCDD/F. Ellers er der ingen synderlig forskel mellem resultaterne af forsøgene med de to forskellige koncentrationer af flammehæmmer tilsætninger.

Dannelse af blandede tetrahalogenerede dioxiner og furaner blev også målt, se Tabel 19.4.

Stof/gruppe (pmol/m ³)	Uden tilsætning af brom-forbindelser		Lav koncentration af DecaBDE, 0,87 % Br		Høj koncentration af DecaBDE, 1,7 % Br	
	1	2	1	2	1	2
Prøve nr.	1	2	1	2	1	2
ΣBr ₃ ClDF	nd	nd	550	262	471	273
ΣBr ₂ Cl ₂ DF	nd	nd	1770	1240	3600	1310
ΣBr ₃ CIDF	nd	nd	209	292	809	328
ΣTBDF	nd	nd	nd	239	2300	190
ΣBrCl ₃ DD	nd	nd	35	13	21	12
ΣBr ₂ Cl ₂ DD	nd	nd	54	44	96	38
ΣTBDD	nd	nd	nd	nd	nd	Nd

Tabel 19.4 Indhold af tetrahalogenerede dioxiner og furaner i røggas ved afbrænding af "standardiseret municipal waste" i pilotanlæg med og uden decaBDE bestemt ved dobbeltbestemmelse (Söderström & Marklund 2002).

Table 19.4 Concentration of tetra halogenated dioxins and furanes in the flue gas during combustion of "standardised municipal waste" in the pilot plant with and without decaBDE determined by duplicated sampling ("Prøve nr." 1 og 2) (Söderström & Marklund 2002).

Dannelse af de blandede forbindelser var stort set den samme for de to flammehæmmere. Det var tydeligt, at der blev dannet mere af de blandede furaner end dioxiner, og at der blev dannet mest dibromdichlordibenzofuran med lige andele brom og chlor. **Oprindelsen af chlor og brom havde tilsyneladende ingen betydning.** På mol-basis blev der dannet mere TBDF end TCDF, formentlig fordi dannelsen af den første forbindelse ikke krævede tilstedeværelse af en katalysator.

I en senere publikation af de samme forfattere blev der udtaget prøver ved tre temperaturer (800, 350 og 250 °C) for at studere ændringer i PBCDD/F fordelingen i takt med at røggassen blev afkølet (Söderström & Marklund 2004).

PCDD/F, PBDD/F og PBCDD/F blev målt ved alle temperaturer. Koncentrationerne steg med faldende temperatur og øget opholdstid. Koncentrationerne af alle stofgrupper var derfor højest ved 250 °C. Ved 800 °C var alle koncentrationer meget lave, men TBDD og PeBDD samt blandede PBCDF var de relativt mest forekommende; ved 350 °C dominerede de blandede PBCDD og PBCDF og ved 250 °C dominerede

igen de blandede PBCDD/F samt desuden HxCDD og HpCDD. Bidraget fra decaBDE er naturligvis uklart, men den første undersøgelse, viste at oprindelsen af brom var ligegyldig for dioxindannelsen.

Bemærkninger

Disse svenske pilotundersøgelser viser, at:

- Organisk og uorganisk brom og chlor i affaldet blev ved forbrændingen i høj grad omdannet til HCl, HBr, Cl₂, Br₂ og BrCl.
- Oprindelsen af chlor og brom havde tilsyneladende ingen betydning.
- Når der var svovldioxid overskud, så forekom brom som hydrogenbromid (HBr).
- Der dannedes meget mere (overskud) af disse simple stoffer end nødvendigt for at danne dioxiner.
- Der blev ved forbrænding af "standardised municipal waste", som indeholdt 0,75 % chlor, dannet små mængder PCDD/F – især PeCDF - i røggassen.
- Hvis der blev tilsat 0,87 % brom i form af decaBDE til affaldet, så blev der dannet en mindre mængde PCDD/F, men til gengæld blev der også dannet PBDD/F og blandede chlor-brom dioxiner – især tetrabromdibenzofuran og dibromdichlordibenzofuran. Dvs. jo mere brom i affaldet des mindre PCDD/F.
- I takt med at røggassen blev afkølet fra 800 til 250 °C blev der som forventeligt dannet mere og mere dioxin.
- Indhold af bromerede flammehæmmere i affaldet nedsatte forbrændingstemperaturen.

Det højeste indhold af bromerede flammehæmmere (1,7 % Br) i brændespillerne svarede til, at affaldet indeholdt mere end 100 % flammehæmmet XPS-skumplast. Dette er ikke et realistisk scenarie for medforbrænding, men derfor kan undersøgelsen godt vise noget principielt.

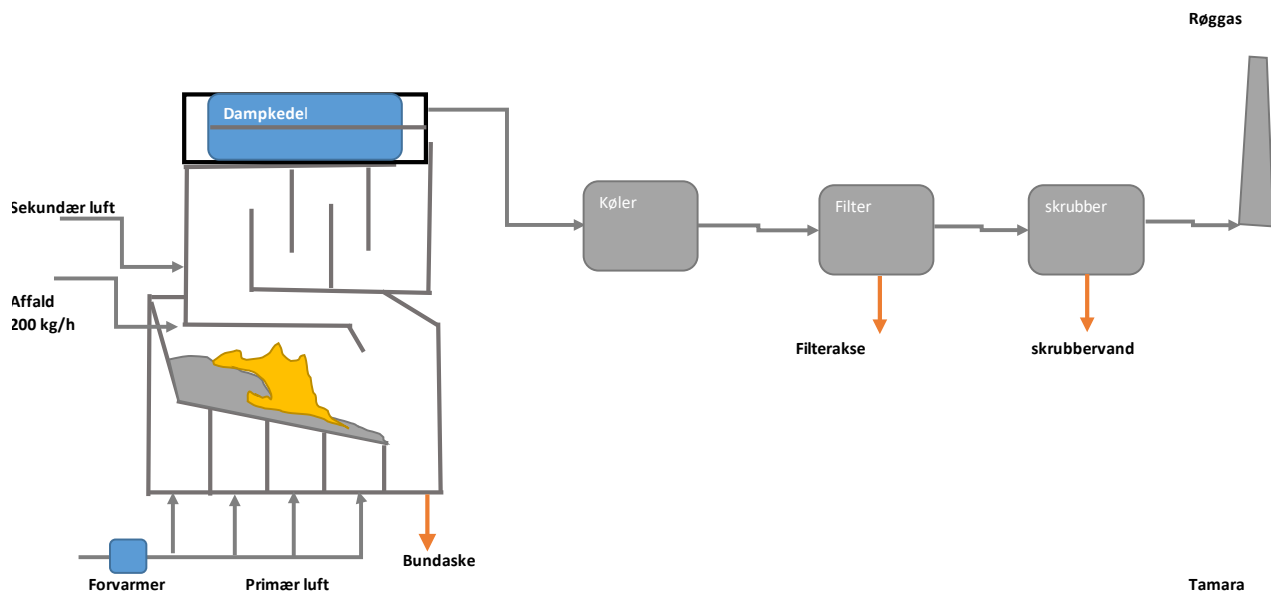
Da der er tale om pilotundersøgelser med mindre mængder affald afbrændt på et lille anlæg, og da forbrændingstemperaturen kun var 740-800 °C kan resultaterne ikke direkte overføres på situationen i konventionelle affaldsforbrændingsanlæg.

19.4 Undersøgelser i tysk pilotforbrændingsanlæg

Ved Karlsruhe Research Centre (FZK) findes pilotaffaldsforbrændingsanlægget TAMARA på 0,5 MW, som har været benyttet til adskillige undersøgelser af afbrænding og medforbrænding af plastaffald i samarbejde med plastindustrien i Europa (Vehlow & Mark1999).

TAMARA blev bygget i 1985/87 og har en kapacitet på 200 kg brændsel/time. Anlægget er opbygget med en "Martin Rist" og har 4 primærluft zoner under risten. I ovnrummet kan loftet forskydes, således at man kan efterprøve virkning af henholdsvis parallel- eller centerflow i ovnrummet. I kværken, hvor røggasserne forlader ovnrummet, indblæses sekundær luft som medvirker til opblanding, hvorefter uforbrændte gasser udbrænder i efterforbrændingskammeret ved ca. 900 °C. Røggassen ledes derefter igennem en kølet strålingspart og derfra videre til en røgrørs-fordamper, hvor røggasserne køles til ca. 250 °C. Røggassen tempereres derefter i en "quenched" før denne ledes til et posefilter, der efterfølges af en vådskrubber med et surt og basisk rensesrin. Herefter føres den rensede røggas til det fri. Pga. anlæggets størrelser neddeles affaldet til en størrelse på ca. 60 mm inden det tilføres anlægget.

Proces diagrammet ses i Figur 19.3.



Figur 19.3 Procesdiagram for TAMARA anlægget (Weel & Sandvig).

Figure 19.3 Process diagram for the TAMARA plant (Weel & Sandvig).

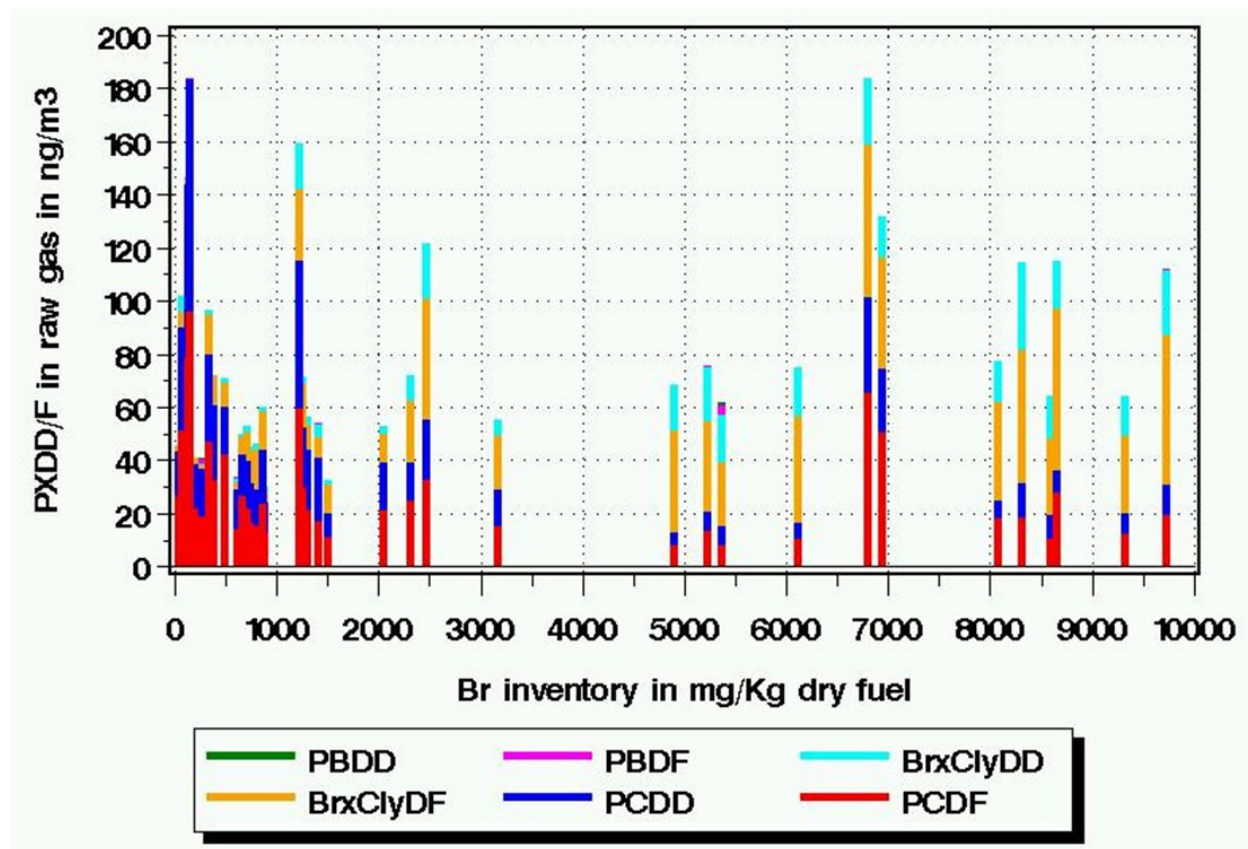
Basisaffald ved forsøgene var 75 % sønderdelt og homogeniseret fin fraktion af husholdningsaffald og 25 % "refuse derived fuel" (RDF). Blandingen blev antaget at være repræsentativ for Centraleuropæisk fast storbyaffald (MSW) (Vehlow & Mark 1995; Vehlow *et al.* 2003).

I 1995 blev der foretaget 5 referenceforbrændinger af MSW med et indhold af chlorholdigt plast, og 9 samforbrændingsforsøg med sønderdelt elektrisk- og elektronisk affald med både chlor- og brom-indhold (Funcke *et al.* 1997). I disse undersøgelser blev benyttet 128-208 kg input-materiale indeholdende mellem 0,5 og 1 vægt % Cl og mellem <0,01 og 0,18 % Br.

Det viste sig, at summen af Cl og Br i aske og røggasser svarede fint til indholdet af disse stoffer i input-materialerne. Ved disse referenceforsøg blev dannet mest PCDD/F, og koncentrationerne af furaner var dobbelt så høje som for dioxinerne. Ved medforbrændingsforsøgene var næsten halvdelen af det dannede dioxin blandede chlor-brom dioxiner (PBCDD/F). Disse forbindelser blev antaget at være dannet ved *de novo* syntese ved temperaturer mellem 200 og 400 °C. **Dannelsen af de forskellige congener var korreleret til chlor- og brom-indholdet i affaldet, som blev forbrændt.** Derfor viste det sig muligt med statistiske beregninger og de målte koncentrationer af halogener i det afbrændte at beregne congener profiler.

Samforbrænding i TAMARA af MSW med forskellige typer af plastaffald indeholdende brom op til 3 vægt % af skumplast og 22 vægt % af elektronikskrot (WEEE) blev tilført grundbrændslet, så det afbrændte indeholdt op til 1 vægt % brom (Vehlow *et al.* 2003). Konklusionerne var, at organisk bundet brom i affaldet blev næsten fuldstændigt afgivet, og det meste forekom som gas, som let kunne fjernes med anlæggets vådskrubber. Med overskud af SO₂ var der kun HBr i rågassen, men ellers blev Br₂ dannet. (Det svarer til resultatet af forsøg i det svenske pilotanlæg (se afsnit 10.2.7)). Brom øgede desuden flygtigheden af metaller i affaldet.

Tange og Drohmann (2005) diskuterede også TAMARA resultater med samforbrænding af indtil 20 % brændbart elektroniskrot og konkluderede, at op til 3 vægt % elektroniskrot af plast var sikkert at medforbrænde. Øgning af brom i affaldet førte til dannelse af flere blandede PBCDD/F med et- eller to brom-atomer, men den totale dioxinforekomst var uændret. Afhængighed af affaldets bromindhold for dioxinforekomsten i rå røggas er illustreret i Figur 19.4.



Figur 19.4 Dioxiner i rå røggas ved stigende brom indhold af affaldet (Tange & Drohmann 2005).

Figure 19.4 Dioxin concentration in raw flue gas as a function of bromine content in the waste (Tange & Drohmann 2005).

De nævnte desuden, at plastaffald med bromerede flammehæmmere typisk udgør omkring 0,35 vægt % af det affald der i Tyskland tilføres konventionelle affaldsforbrændingsanlæg.

Bemærkninger

Pilotundersøgelserne i TAMARA anlægget viser, at:

- Summen af Cl og Br i aske og røggasser svarer fint til indholdet af disse stoffer i input-materialerne, hvad der tyder på en omfattende destruktion af de bromerede flammehæmmere, men ingen kvantitative data anføres i artiklen.
- Der var ikke oplysninger om, hvilke bromerede forbindelser, der var i elektronikaffaldet, og deres koncentrationer. Dette mindsker relevansen af undersøgelserne, og betyder at undersøgelserne ikke kan relateres direkte til PBDE.
- Når der er svovldioxid overskud i røggassen i ovn/kedel, vil brom forekomme som hydrogenbromid (HBr). Dette svarer til hvad, der er konstateret i andre pilotforsøgsanlæg.
- Ved afbrændingen af basisbrændsel blev der dannet PCDD/F, heraf mest PCDF da koncentrationerne af PCDF var dobbelt så høje som for PCDD.
- Ved medforbrændingsforsøgene, hvor den brændbare del af elektronisk shredder affald var tilsat, var næsten halvdelen af de dannede dioxiner blandede chlor-brom forbindelser (PBCDD/F).
- Der var ingen tabeller med de enkelte måledata, kun et svært-læseligt søjlediagram, som viste relationen mellem bromkoncentrationen i affaldet og i røggassen.
- Dannelsen af de forskellige dioxinogener var korreleret til chlor- og bromindholdet i det afbrændte affald.

I undersøgelsen oplyses det, at plastaffald med bromerede flammehæmmere typisk udgør omkring 0,35 vægt % af det affald, der går til konventionelle affaldsforbrændingsanlæg i Tyskland.

Da der er tale om pilotanlæg, der i store træk er opbygget som et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg, men da forbrændingstemperaturen ikke er oplyst for alle undersøgelser, kan resultaterne ikke direkte overføres på situationen i konventionelle affaldsforbrændingsanlæg.

Denne undersøgelses resultater er ellers ikke direkte anvendelige i forhold til danske konventionelle anlæg, undtagen hvis disse medforbrænder elektronisk shredderaffald, hvad de sjældent gør.

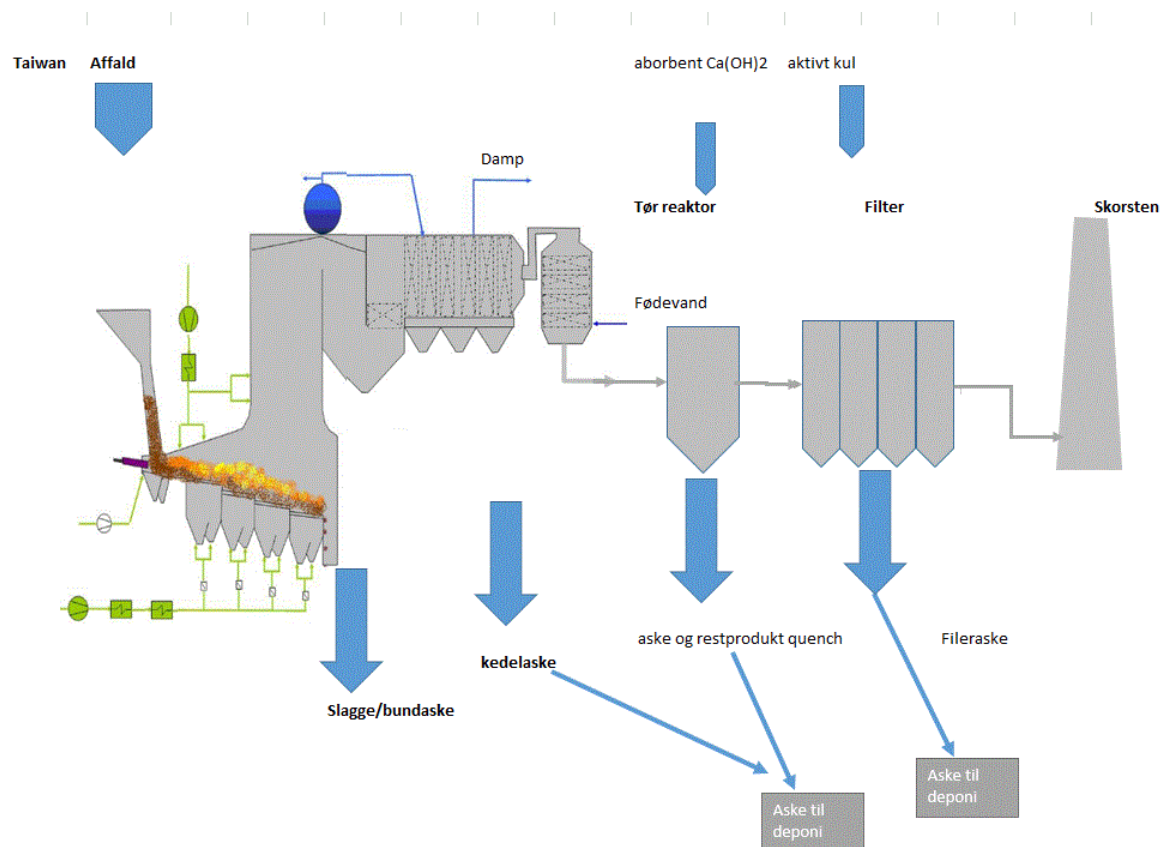
19.5 Ristefyrede taiwanske anlæg til forbrænding af "municipal solid waste" og "industrial waste"

I 2008 blev forekomsten og fordelingen af PBDE samt chlorerede og bromerede dioxiner undersøgt i aske og emissionsluft på to taiwanske ristefyrede anlæg til forbrænding af en blanding af MSW og "industrial waste" (Wang *et al.* 2010a). Kapaciteterne af de to anlæg var henholdsvis 450 og 300 ton affald pr. døgn, og de brændte MSW i kontinuerlig drift ved med EBK-temperatur over 900 °C med tilsætning af henholdsvis 60 % og 20 % "industrial waste".

Begge anlæg er udstyret med tør røggasrensning (skrubber) efterfulgt af tilsætning af aktivt kul og med et posefilter som sidste trin i røggasrensningen før den rensede røggas føres til det fri via skorstenen.

Der blev udtaget prøver til bestemmelse af indholdet af PBDE og dioxiner i bundaske, flyveaske fra overheder og fra "economizer", restproduktet fra den tørre skrubber og fra posefilter samt i røggassen efter sidste rensningstrin.

Prøveopsamlinger blev foretaget med nogle måneders mellemrum henholdsvis tre og fire gange for de to anlæg. I hvert prøveforløb blev der opsamlet fem prøver af røggassen. Askeprøverne blev opsamlet samtidigt med røggasprøverne, men tre gange per dag i tre dage. Prøveopsamlingsstederne ses på Figur 19.5.



Figur 19.5 Skitse af indretning på MSWI i Taiwan (Weel & Sandvig).

Figure 19.5 Process diagram for a MSWI in Taiwan (Weel & Sandvig)

Analyse for PBDE blev foretaget med en høj-opløsnings gaschromatograf (HRGC), og til analyser for PCDD/F, PBDD/F blev benyttet en kombineret høj-opløsnings gaschromatograf/høj-opløsnings masse spektrometer (HRGC/HRMS). I modsætning til den tidligere undersøgelse, hvor 7 PBDD/F congenere blev kvantificeret, så blev 12 congenere kvantificeret i dette studie, hvilket betyder, at der måles lidt højere koncentrationer.

Resultater for skorstensemission er vist i Tabel 19.5. Det skal bemærkes, at der ikke er oplysning om ved hvilken tilstand enheden Nm^3 i røggasemissionen refererer til.

Stof	Enheder	Anlæg A1	Anlæg A2
Affald	Ton/dag	450	300
Industriaffald	%	60	20
PBDE total	ng/Nm ³	109±53	26,1±6,7
Σ ₂₋₈ BDE		3,40±1,27	1,23±0,19
Σ ₉₋₁₀ BDE		105±54	24,9±6,6
PBDD/F total	pg/Nm ³	88,1±50,7	65,3±24,2
	pg TEQ/Nm ³	3,14±2,90	1,90±0,19
PCDD/F total	ng/Nm ³	3,09±1,40	1,78±0,72
	ng ITEQ/Nm ³	0,118±0,073	0,0725±0,0367

Nm³ er ikke defineret mht. temperatur og iltindhold

Tabel 19.5 Skorstensemissioner for de to undersøgte anlæg ved samforbrænding med industrielt affald (Wang *et al.* 2010a).

Table 19.5 Stack flue gas emissions at the two investigated plants (A1 and A2) during co-combustion of industrial waste (Wang *et al.* 2010a).

Resultaterne i Tabel 19.5 tyder på en ligefrem proportional sammenhæng mellem andel af industriaffald og emissioner for alle målte stoffer. Forfatterne påpeger, at dette muligvis kan tilskrives det større indhold af flammehæmmende plast i industriaffaldet.

Det ses også, at PBDD/F koncentrationer næsten er en størrelsesorden mindre end PCDD/F, og derfor bidrager meget lidt til den samlede TEQ-luftemission. Det ses desuden, at de mest forekommende PBDE er de mest bromerede.

Der blev desuden foretaget bestemmelser af koncentrationer af PCDD/F, PBDE og PBDD/F i forskellige askefraktioner. De detaljerede data blev kun præsenteret grafisk.

Nogle data for de to anlæg er vist i Tabel 19.6.

Asketype	Stof	PCDD/F		PBDE		PBDD/F			
	Enhed	ng I-TEQ/g		ng/g		pg/g		pg TEQ/g	
Anlæg		A1	A2	A1	A2	A1	A2	A1	A2
Bundaske		0,0138	0,0787	20,4	186	434	2620	8,11	52,2
Overhederaske									
Economizer aske		0,719	1,02	0,332	25,5	6,59	39,1	0,0932	2,02
Tør skrubber - aske og restprodukt		0,244	1,02						
Posefilteraske		1,98	2,51						

Tabel 19.6 Indhold af PCDD/F, PBDE og PBDD/F i asker fra de to anlæg ved samforbrænding med industrielt affald (Wang et al. 2010a).

Table 19.6 Concentration of PCDD/F, PBDE and PBDD/F in ashes from plant A1 and A2 during co-combustion of industrial waste (Wang et al. 2010a).

Ved afbrænding af affald med højt indhold af industriaffald (Anlæg A) blev der målt lavere indhold af PBDE og PBDD/F og et højere indhold af PCDD/F i restprodukter, formentligt fordi industriaffaldet havde et højere indhold af chlor og et lavere indhold af brom.

Det fremgår, at der er samme trend af koncentrationer for de tre stofgrupper på de to anlæg. Indholdet af PBDE og PBDD/F i de forskellige asker fulgte ad, mens PCDD/F havde en selvstændig relation. Næsten alt PBDE og PBDD/F fandtes i bundasken, og der var meget lidt i de andre asker tilsammen. Derimod toppede PCDD/F i "economizer"-aske, hvor temperaturen (339-396 °C) var optimal for dannelse, samt i flyveaske opsamlet i posefiltret. Koncentrationen af PBDE i bundasken var en til tre størrelsesordere højere end i reference jorder i Taiwan.

Gennemsnitlige emissionsfaktorer med standardafvigelser for PBDE og PBDD/F for de to anlæg er vist i Tabel 19.7.

Stof	Enheder	Slagge/bund- aske og over- heder aske	Economizer- aske, restpro- dukt fra tør skrubber og po- sefilter	Rengasemis- sion	Samlet emis- sion for anlæg- get
PBDE total	µg/ton affald	14 900 ± 16 300	208 ± 198	1500 ± 2930	16 600 ± 19 100
Σ ₂₋₈ BDE		1790 ± 2250	27,6 ± 27,8	29,9 ± 42,9	1850 ± 2310
Σ ₉₋₁₀ BDE		13 100 ± 14 300	189 ± 171	1470 ± 2890	14 700 ± 16 900
PBDD/F to- tal	µg/ton affald	225 ± 204	1,87 ± 0,69	0,690 ± 0,787	228 ± 205
	µg TEQ/ton af- fald	4,43 ± 4,13	0,0472 ± 0,0201	0,0156 ± 0,0154	4,49 ± 4,15
PCDD/F to- tal	µg/ton affald	143 ± 132	2720 ± 724	14,4 ± 5,67	2880 ± 731
	µg ITEQ/ton af- fald	5,31 ± 6,38	96,5 ± 26,3	0,550 ± 0,303	102 ± 25

Tabel 19.7 Gennemsnitlige emissionsfaktorer med standardafvigelser for PBDE og bromerede dioxiner og furaner for de to taiwanesiske anlæg ved samforbrænding med industrielt affald (Wang et al. 2010a).

Table 19.7 Mean emission factors inclusive standard deviation for PBDE and brominated dioxin and furan from the two Taiwanese plants during co combustion of industrial waste (Wang et al. 2010a).

Resultaterne viste, at

- Congener mønsteret for hver af de tre stofgrupper i henholdsvis bundaske, siloaske og luftemissioner var relativt ens.
- For PBDE var den samlede emissionsfaktor for de højt bromerede congenere ca. 8 gange større end for de lavt bromerede congenere og ca. 90 % forekom i slagge, bund- og kedelasker.
- For PBDE var det langt overvejende BDE-209 (decaBDE) med 70-80 %, som dominerede congenermønstret, mens der var <5 % af seks andre højt bromerede PBDE.
- Den totale emissionsfaktor for PCDD/F var mere end 10 gange højere end for PBDD/F på mængdebasis, men >25 gange højere beregnet som TEQ. For den rensede røggas emitteret gennem skorstenen var forskellen endda >20 gange som masse og >40 gange som TEQ.
- Congener mønstret for PCDD/F indeholdt ca. 40 % OCDD, og 10-20 % af henholdsvis OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD og 1,2,3,4,6,7,8-HpCDFer. Her har dioxiner højeste koncentrationer.
- For PBDD/F dominerede PBDF, og specifikt OBDF udgjorde 40-50 %, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF 30-40 % og 1,2,3,4,7,8-HxCDF omkring 10 %.

I artiklen er der søjlediagrammer, som viser den relative forekomst af de forskellige congenere.

Bemærkninger vedr. Wang et al. 2010a

Der er tale om en meget kvalificeret undersøgelse af forbrænding og emissioner fra 2 konventionelle affaldsforbrændingsanlæg, som medforbrændte 20 % respektive 60 % industriaffald.

Der var ikke oplysninger om indholdet af PBDE, PBDD/F og PCDD/F i det forbrændte affald eller i sammensætningen af affaldsfraktionerne i øvrigt. Derfor kan den reelle massebalance og destruktions effektivitet (DE) for PBDE ikke beregnes. Imidlertid var det muligt at beregne gennemsnitlige emissionsfaktorer af PBDE, PBDD/F og PCDD/F i forhold til indfyret affaldsmængde.

Der var heller ikke oplysning om tilsætning af reaktant i tørskrubberen, men det må antages, at der tilsættes kalk til reduktion af sure gasser. Forfatterne omtaler restproduktet som "dry scrubber fly ash".

Undersøgelsen viser, at hovedparten af PBDE og PBDD/F findes slagge/bundaske, hvorimod PCDD/F hovedsageligt findes i aske fra economizer og restprodukter fra røggasrensning.

Den betydelige forekomst af PBDD/F i bundaske/slagge tyder på en meget dårlig udbrændingsgrad på risten (højt TOC indhold). I artiklen er der ingen information herom.

Indholdet af PCDD/F og PBDD/F i den rensende røggas er for anlægget der brænder 20 % industrielt affald hhv. $0,0725 \pm 0,0367$ ng ITEQ/Nm³ og $3,14 \pm 2,90$ pg TEQ/Nm³, hvor tilstanden Nm³ ikke er oplyst mht. temperatur og iltindhold.

Der er en stor spredning på måleværdierne, viser at resultaterne er behæftet med meget stor usikkerhed, og data skal anvendes med forsigtighed. Årsagen til den store spredning kan være forskelle i sammensætning af affaldsfraktionerne.

19.6 Ristefyret taiwansk anlæg til forbrænding af "municipal solid waste"

Denne undersøgelse omfatter et enkelt større konventionelt affaldsforbrændingsanlæg med en kapacitet på 1350 ton affald pr. dag, som kun afbrændte MSW uden samforbrænding med industriaffald. PBDE, PBDD/F og PCDD/F blev sammen med PCB og PBB målt i restprodukter og i rengas (Wang *et al.* 2010b).

Koncentrationer af PBDE, PBDD/F og PCDD/F i forskellige askefraktioner er vist i Tabel 19.8.

Restprodukter	Bund- aske 900-950 °C	Kedel- aske 480-537 °C	Economi- zer- aske 339-396 °C	Tør skrubber- aske 250-300 °C	Posefil- teraske 150 °C	Silo- aske 100 °C	Enheder
Σ₂₋₈ BDE	7817	10	927	269	365	62,9	pg/g
Σ₉₋₁₀ BDE	70 256	72	2064	33 657	4253	110	pg/g
PBDE to- tal	78 073	81,9	2991	33 929	4618	173	pg/g
PBDD/F total	1648	0,48	9,12	60,5	4,87	32,5	pg/g
	6,32	0,00005	0,0099	0,006	0,18	0,0004	pg TEQ/g
PCDD/F total	262	205	62 851	4306	27 463	27 184	pg/g
	7,75	14,7	1297	107	1069	836	pg TEQ/g

Tabel 19.8 Gennemsnitlig koncentrationer af PBDE, PBDD/F og PCDD/F i forskellige askefraktioner ved forbrænding af MSW (Wang *et al.* 2010b).

Table 19.8 Mean concentration of PBDE, PBDD/F and PCDD in different ashes and residuals after combustion in a MSW (Wang *et al.* 2010b).

For PBDE og PBDD/F er koncentrationerne særligt høje i bundaske og tør skrubberaske, mens koncentrationer af PCDD/F er særligt høje i asker fra economizer og posefilteraske.

Emissionsfaktorer for PBDE, PBDD/F og PCDD/F i askegrupper og andre restprodukter er vist i Tabel 19.9.

Stof	Enheder	Slagge/bund- aske og over- heder aske	Economizer- aske, rest- produkt fra tør skrubber og posefilter	Rengas- emission	Samlet emis- sion for an- lægget
PBDE total	µg/ton affald	702	428	84,5	1214,5
Σ ₂₋₈ BDE		90,8	29	8,6	128,4
Σ ₉₋₁₀ BDE		611	399	75,9	1085,9
PBDD/F to- tal	µg/ton affald	12,6	0,87	0,93	14,4
	µg TEQ/ton af- fald	0,26	0,03	0,008	0,3
PCDD/F to- tal	µg/ton affald	3,94	2399	9,1	2412
	µg ITEQ/ton af- fald	0,16	81,9	0,34	82,4

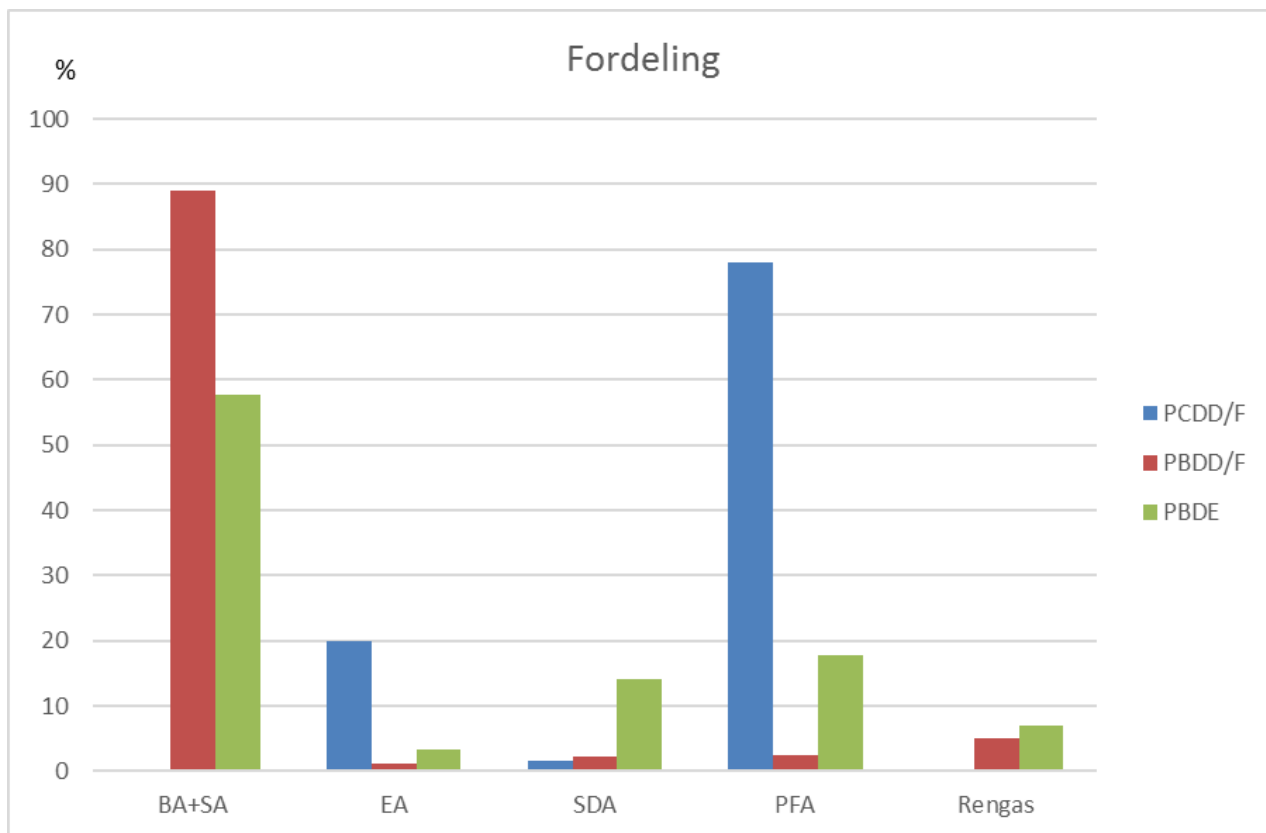
Tabel 19.9 Emissionsfaktorer for PBDE, PBDD/F og PCDD/F ved forbrænding af MSW (Wang et al. 2010b).

Table 19.9 Emission factors for PBDE, PBDD/F and PCDD in different ashes and residuals after combustion in a MSW (Wang et al. 2010b).

I denne undersøgelse med forbrænding af MSW er indholdet af PBDE, PBDD/F og PCDD/F i slagge/bund- aske og overhederaske samt rengas emission tilsyneladende langt lavere end i den tidligere undersø- gelse, hvor der var medforbrænding af industriaffald (se Tabel 19.7). Indholdet af disse stoffer var til- svarende meget højere i restprodukterne i den tidligere undersøgelse. Det skal dog understreges, at re- sultaterne for de tidligere undersøgelser er behæftet med en meget stor måleusikkerhed, der er på ni- veau med den oplyste middelværdi, hvilket gør sammenligning vanskelig og noget usikker.

Resultaterne fra nærværende undersøgelse tyder dog på, at forbrændingen i dette store anlæg var bedre, og at rensningen var mere effektiv. Dette gjaldt mere eller mindre for alle tre stofgrupper. Den samlede emission af disse POP-stoffer fra anlægget var også meget mindre.

I Figur 19.6 er vist den relative massefordeling (µg/ton affald) af PCDD/F, PBDD/F og PBDE i restpro- dukter og rengas.



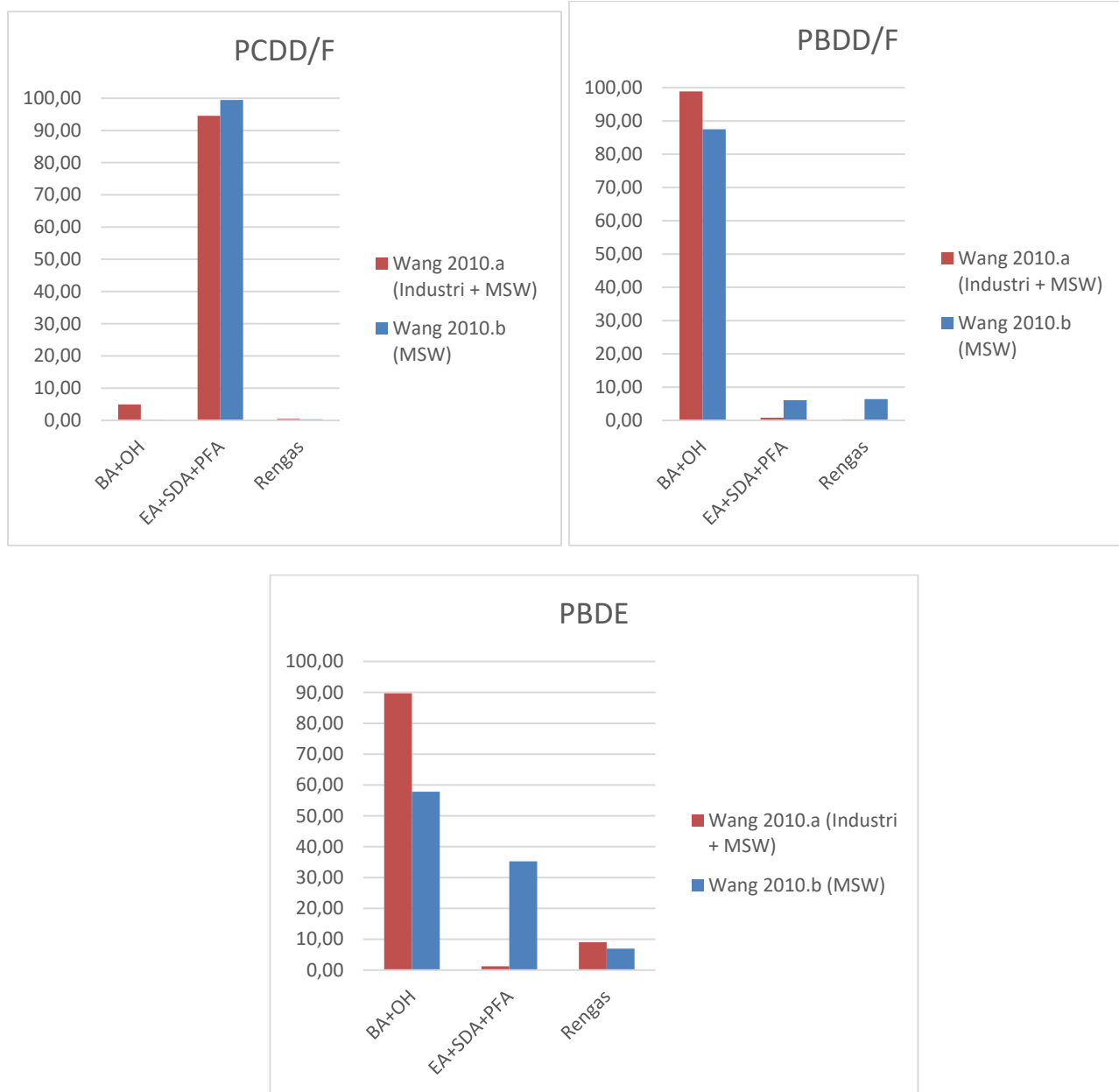
BA+SA: Bundaske/slagge og overhederaske, EA: Economizer aske, SDA: Flyveaske fra semitør skrubber
PFA: Posefilteraske

Figur 19.6 Massefordeling af PCDD/F, PBDD/F og PBDE for de forskellige emissioner til aske og luft målt som $\mu\text{g}/\text{ton}$ affald ved forbrænding af MSW (Wang *et al.* 2010b).

Figure 19.6 Mass distributions of PCDD/F, PBDD/F and PBDE between the different emissions to ashes and flue gas in $\mu\text{g}/\text{ton}$ waste after combustion of MSW (Wang *et al.* 2010b).

Her ser man tydeligt, at massefordelingen er meget forskellig for de tre stofgrupper, specielt for opsamlet flyveaske, bund- og kedelasker og emission til luft. Den store andel af PBDE og PBDD/F i bundasken er overraskende og tyder på en begrænset destruktion under forbrændingen af indholdet i affaldet, idet indholdet af PBDD/F stammer formentligt fra urenheder i teknisk PBDE. Da koncentrationen af PBDE i bundasken er 50-70 gange større end for PBDD/F, men måske 50.000 gange større i de tekniske blandinger, tyder resultaterne på, at PBDE destrueres lettere end PBDD/F. I mangel på data for indholdet af stofferne i affaldet, der afbrændes, kan den reelle destruktionseffektivitet ikke beregnes.

I Figur 19.7 sammenlignes den relative massefordeling af PCDD/F, PBDD/F og PBDE i de to 2010 publikationer af Wang *et al.*, der undersøger anlæg med og uden medforbrænding af industriaffald.



BA+OH: Bundaske/slagge og overhederaske

EA+SDA+PFA: Economizer aske, flyveaske fra skrubber og posefilteraske

Figur 19.7 Relativ massefordeling af PCDD/F, PBDD/F og PBDE i askefraktioner og rengas i anlæg med eller uden medforbrænding af industriaffald (Wang et al 2010a, 2010b).

Figure 19.7 Relative mass distribution of PCDD/F, PBDD/F and PBDE between ashes and flue gas in a MSWI with and without co-combustion of industrial waste (Wang et al 2010a, 2010b).

Denne figur viser forskellen mellem resultaterne for PBDE fra de to Wang artikler. For PBDD/PCDD er der ikke stor forskel i massefordelingen mellem slagge og bundaske, restprodukter og rengas, mens der

var meget mere PBDE i bundasker i Wang *et al.* 2010a end i Wang *et al.* 2010b. Dette skyldes at der i førstnævnte artikel var tale om medforbrænding af industriaffald.

Bemærkninger vedr. Wang *et al.* 2010b

Denne undersøgelse omfatter et enkelt større konventionelt affaldsforbrændingsanlæg, som kun afbrænder MSW uden samforbrænding med industriaffald.

Da der heller ikke her findes oplysninger om indholdet af PBDE, PBDD/F og PCDD/F i det forbrændte affald eller om sammensætningen af affaldsfraktionerne i øvrigt, kan kun emissionsfaktorer og ikke den reelle massebalance og destruktions effektivitet (DE) for PBDE beregnes.

Undersøgelsen bekræfter, at hovedparten af PBDE og PBDD/F findes bundaske/slagge, og at hovedparten af PCDD/F findes i posefilterasken. Koncentrationerne af PBDE, PBDD/F og PCDD/F er imidlertid meget lavere end i Wang *et al.* 2010a. Formentligt, fordi der ikke var medforbrænding af MSW med industriaffald.

I denne undersøgelse er masseandelen af PBDE i bundaske/slagge kun 58 %, mens den i Wang *et al.* 2010a var 90 %.

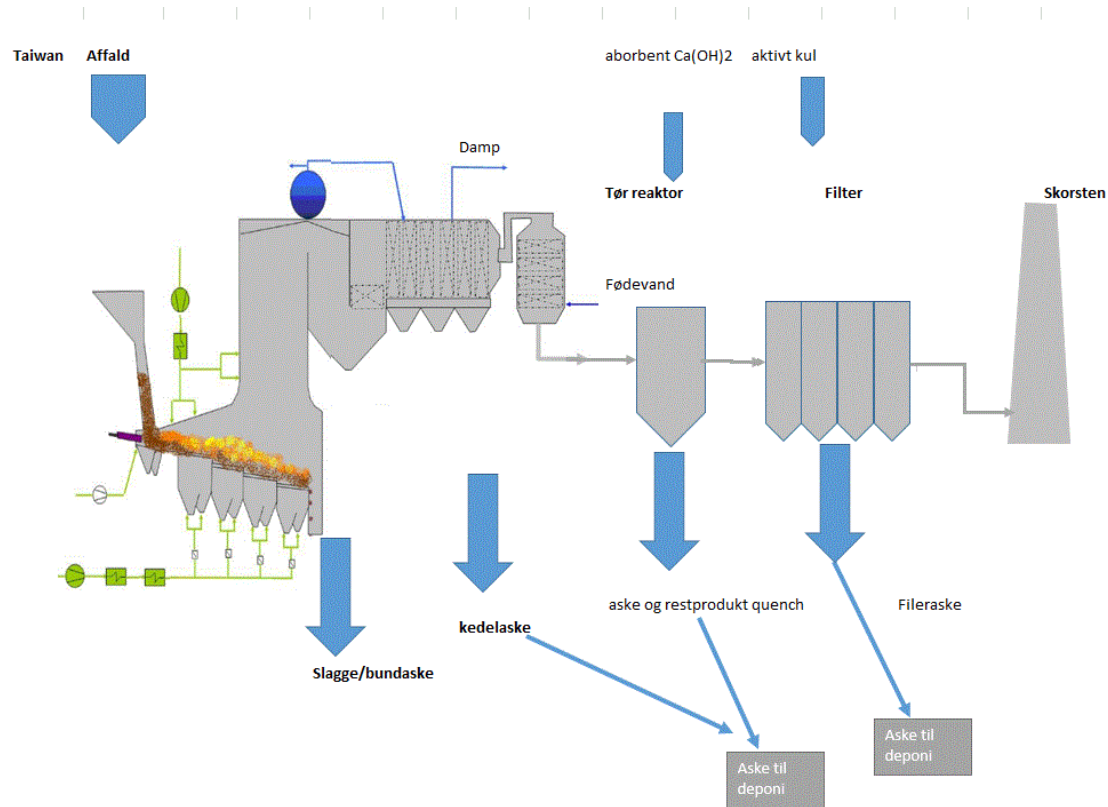
Umiddelbart tyder det på, at det undersøgte anlæg teknisk set minder om danske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg.

19.7 Ristefyrede taiwanske anlæg til forbrænding af "municipal solid waste" og "industrial waste"

I en lidt nyere undersøgelse blev forekomst og fordeling af PBDE og PBDD/F studeret i 2009 i et kulfyret kraftværk og tilsyneladende de **samme** to affaldsforbrændingsanlæg (MSWI) i kontinuerlig drift i Taiwan, som gennemgået i afsnit 0 (Tu *et al.* 2011). To af forfatterne er gengangere, men undersøgelsen er angiveligt foretaget året efter.

Kapaciteterne af de to anlæg var henholdsvis 450 (anlæg A) og 300 (Anlæg B) ton affald pr. døgn, og de brændte MSW i kontinuerlig drift med tilsætning af henholdsvis 60 % og 20 % "industrial waste". Det tilførte affald var med **samme** andele og mængder som tidligere, se afsnit 0. Prøvetagning blev foretaget på samme måde, dog blev flere congenere analyseret.

For denne undersøgelse foreligger der ikke informationer om driftstekniske forhold på anlægget, herunder temperaturforhold i anlægget. En skitse af anlægget og de steder, hvor prøver er taget ud til analyse for indhold af PBDE og dioxiner/furaner er vist i Figur 19.8.



Figur 19.8 Skitse af indretning på MSWI i Taiwan (Wang *et al* 2010a, 2010b).

Figure 19.8 Process diagram of a Taiwanese MSWI (Wang *et al* 2010a, 2010b).

I røggassen i skorstenen blev analyseret 30 PBDE congenere og 12 PBDD/F congenere. Oversigtsdata findes i Tabel 19.10.

Stof	Enheder	Anlæg A	Anlæg B
Affald	Ton/dag	450	300
Industriaffald	%	60	20
PBDE total	ng/Nm ³	9,32	7,62
Σ ₂₋₈ BDE		1,77	0,62
Σ ₉₋₁₀ BDE		7,56	7,00
PBDD/F total	pg/Nm ³	26,6	167
	pg TEQ/Nm ³	0,314	1,39

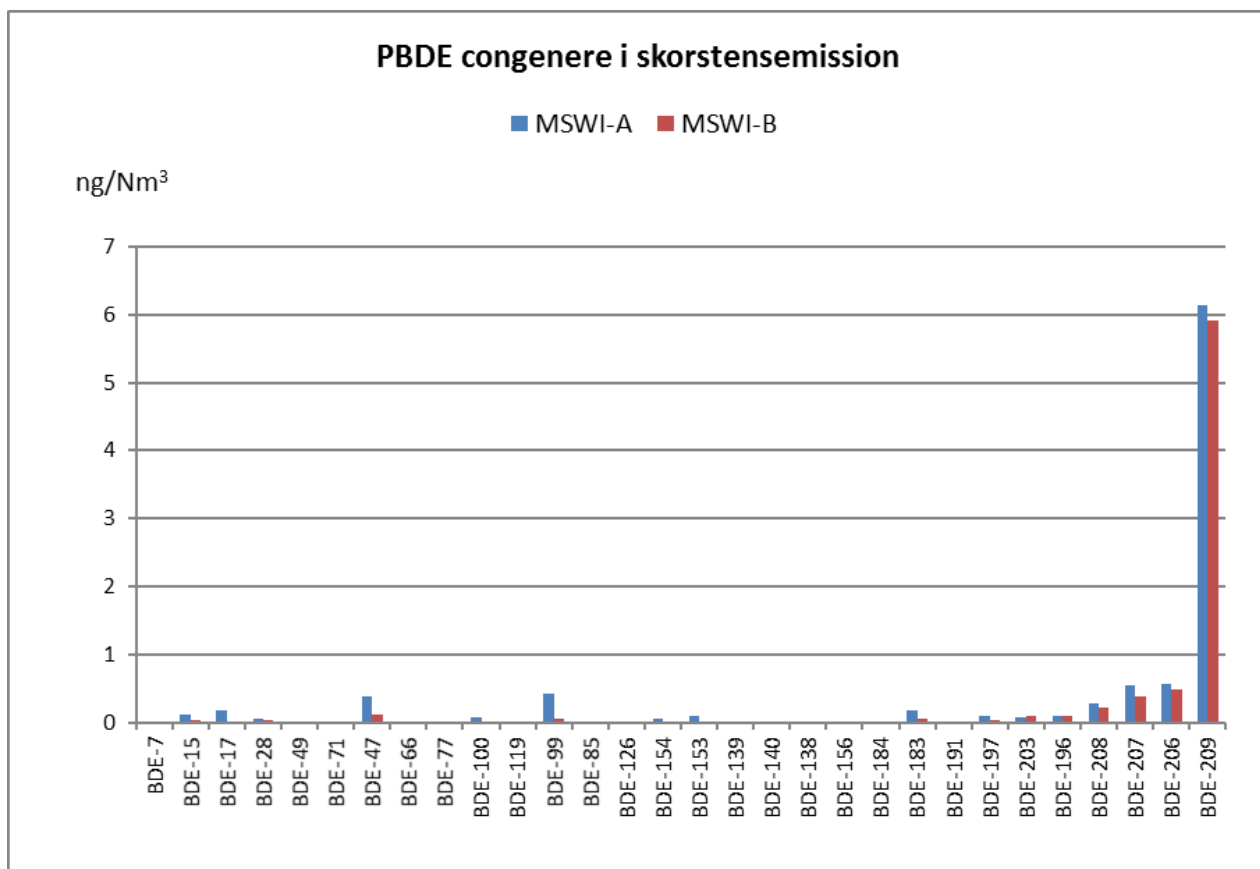
Nm³ er ikke defineret mht. temperatur og iltindhold

Tabel 19.10 Gennemsnitlige indhold af PBDE og PBDD/F i røggas i skorsten (Tu *et al.* 2011).

Table 19.10 Mean concentration of PBDE and PBDD/F in stack flue gas (Tu et al. 2011).

Som det ses er koncentrationerne af PBDE og PBDD/F langt lavere end i 2008 undersøgelsen, jvf. Tabel 19.5.

Congener mønsteret/fordelingen af PBDE i skorstensemissioner er optegnet i Figur 19.9.



Figur 19.9 Congener mønster for PBDE i skorstensemission (Tu et al. 2011).

Figure 19.9 Congener pattern for PBDE in stack flue gas (Tu et al. 2011).

Det er tydeligt at se på figuren, at BDE-209 (decaBDE) dominerer af PBDE indholdet, mens penta-BDE (BDE-99) og octaBDE (BDE-183) til sammenligning forefindes i meget lavere koncentrationer.

I Tabel 19.11 er anført koncentrationer af PBDE og PBDD/F og temperaturniveau i de forskellige restproduktfraktioner i de to undersøgte anlæg:

Restprodukter	Enheder	BA 900-950 °C		SA 480-537 °C		EA 339-396 °C		DA 250-300 °C		FA 150 °C		PA 100 °C	
		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Σ₂₋₈ BDE	ng/g	23,2	60,2	12,0	0,06	0,026	10,7	0,074	4,81	0,034	3,18	0,06	0,98
Σ₉₋₁₀ BDE	ng/g	139	241	96,5	0,40	0,068	259	0,30	28,1	0,14	2,24	0,38	0,77
PBDE total	ng/g	162	301	109	0,46	0,095	270	0,38	32,9	0,18	5,41	0,44	1,75
PBDD/F total	ng/g	3,13	1,58	0,005	0,01	0,003	5,20	0,03	0,20	0,003	0,30	0,16	0,02
	pg TEQ/g	61,3	27,9	0,004	0,2	0,004	77,5	0,34	3,70	0,04	21,4	1,52	1,26

BA = slagge/bundaske, SA = overheder aske, EA = economizer aske, DA = aske fra semitør skrubber, FA = Posefilteraske, PA = blandede asker fra flyveaske-silo.

Tabel 19.11 Koncentration af PBDE og PBDD/F i forskellige askefraktioner (Tu et al. 2011).

Table 19.11 Concentration of PBDE and PBDD/F in different ashes (Tu et al. 2011).

I Tabel 19.12 er emissionsfaktorer for PBDE og PBDD/F vist:

Stof	Enhed	Slagge/bund- og overheder asker		Kedel/Economiser-, skrubber- og posefilter- asker		Renset røggas i skorsten	
		Anlæg A (60 % IW)	Anlæg B (20 % IW)	Anlæg A (60 % IW)	Anlæg B (20 % IW)	Anlæg A (60 % IW)	Anlæg B (20 % IW)
PBDE total	µg/ton affald	24301 ± 8262	45147 ± 38870	20,8 ± 12,2	3517 ± 2990	35,6 ± 10,9	47,6 ± 29,4
PBDD/F total	µg/ton affald	470 ± 653	237 ± 186	0,44 ± 0,78	80,9 ± 120	0,13±0,09	1,26±1,65
	µg TEQ/ton affald	9,20 ± 9,48	4,18 ± 3,59	0,007 ± 0,013	2,74 ± 4,56	0,001	0,10

IW: Industrial waste

Tabel 19.12 Emissionsfaktorer for PBDE og PBDD/F i forskellige askefraktioner og i rensed røggas (Tu et al. 2011).

Table 19.12 Emission factors for PBDE and PBDD/F in different ashes and in stack flue gas (Tu et al. 2011).

Det ses at skorstensemissionen af PBDE er 0,1-0,2 % af den totale emission af PBDE. Da indholdet af PBDE i affaldet ikke er kendt kan destruktions effektiviteten ikke beregnes.

Vægten af slagge og askefraktionerne samlet udgjorde henholdsvis 23,3 og 18,8 % af vægten af det tilførte affald. Bundasken (slaggen) havde langt det største indhold af PBDE og PBDD/F.

I congener-mønstret for PBDE dominerede BDE-209 med 60-70 %. For PBDD/F udgjorde OBDF i de fleste asker over 80 %, men i bundasken og restproduktet fra skrubberen dog kun omkring 50 %.

Der var forskel mellem de to anlæg. Anlæg B indeholdt relativt mindre mængde OBDF i posefilterasken og relativt mere af de lavere bromerede PBDF-congenerer samt PBDD, især 1,2,3,4,6,7,8-HpBDD. Dette kan forklares ved de overraskende mere end 100 gange højere koncentrationer i denne aske på anlæg B.

Bemærkninger vedr. Tu et al. 2011

Der er tale om en meget kvalificeret undersøgelse af forbrænding og emissioner fra de samme to konventionelle affaldsforbrændingsanlæg (MSWI), som medforbrændte 20 % respektive 60 % industriaffald, som Wang et al. 2010a undersøgte (Se 10.2.2).

I denne nyere undersøgelse var de målte emissionsniveauer og beregnede emissionsfaktorer lavere end i den tidligere undersøgelse, og flere PBDD/F congenerer blev analyseret og bestemt. Massefordelingen mellem de forskellige restprodukter og rengas var dog den samme.

Det vurderes, at denne seneste undersøgelse afspejler den nyeste teknologi og de danske forhold ved medforbrænding bedst, og derfor er mest relevant i den sammenhæng.

Umiddelbart tyder det på, at de undersøgte anlæg teknisk set ligner de danske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg.

Der var ikke oplysninger om indholdet af PBDE, PBDD/F og PCDD/F i det forbrændte affald eller i sammensætningen af affaldsfraktionerne i øvrigt. Derfor kan den reelle massebalance og destruktions effektivitet (DE) for PBDE ikke beregnes.

Undersøgelsen bekræfter, at hovedparten af PBDE og PBDD/F findes bundaske/slagge (se også Figur 19.6 og Figur 19.7) og tidligere undersøgelser af samme forskergruppe viser, at hovedparten af PCDD/F findes i posefilterasken (se fx Tabel 19.8 og Figur 19.6 og Figur 19.7).

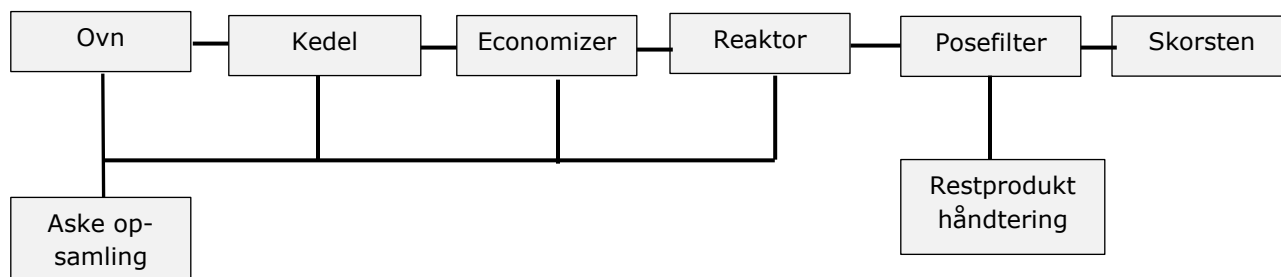
Indholdet af PBDD/F i den rensende røggas afhænger tilsyneladende ikke af andelen af industriaffald, der forbrændes. For anlægget der brænder 20 % industrielt affald er emissionen 0,314 pg TEQ/Nm³ og ved 60 % industrielt affald er emissionen 1,39 pg TEQ/Nm³, hvor tilstanden Nm³ ikke er oplyst mht. temperatur og iltindhold. Emissionen af PBDD/F er på niveau med det, der er fundet ved tidligere undersøgelser på de samme anlæg (se Tabel 19.5).

19.8 Undersøgelse på japansk affaldsforbrændingsanlæg

Ved en undersøgelse udført på et japansk affaldsforbrændingsanlæg med en kapacitet på 83 ton pr. dag, blev emission af PCDD/F, *dl*-PCB, og PBDD/F, PBCDD/F, PBDE og PAH undersøgt (Tejima *et al.* 2001). Anlægget afbrændte henholdsvis:

- Normalt husholdningsaffald.
- Normalt husholdningsaffald sammen med "crushed waste from bulky waste" fra shredderaffald.
- "Crushed waste from bulky waste".

Efter ovn og kedel passerer røggassen igennem en reaktor med "quench" og posefilter før den ledes ud gennem skorstenen. Der er ikke oplysninger om, hvilke røggasningsprodukter der tilsættes i reaktoren ud over aktivt kul, og der er ikke oplysninger om temperaturforhold i ovn, kedel og røggasrensning. Procesdiagrammet ses i Figur 19.10.



Figur 19.10 Proces diagram for japansk MSWI (Efter Tejima *et al.* 2001).

Figure 19.10 Process diagram for a Japanese MSWI (After Tejima *et al.* 2001).

Driftsparametre ved forsøgene på ovnlinje 1 (af tre) en bestemt dag i 1999 er anført i

Tabel 19.13.

Parameter	Enhed	Værdi (11/25/99)
Omsætning af affald for ovn-linje 1	Ton/døgn	83
Røggasvolumen, våd	Nm ³ /time	41 300
Røggasvolumen, tør	Nm ³ /time	36 200
O ₂	%	14,8
CO (omregnet til 12 % O ₂)	ppm	3
Gas temperatur ved ovnudgang	°C	900
Gas temperatur efter posefilter	°C	167
Slagge/askemængde	Kg/døgn	7600
Flyveaskemængde	Kg/døgn	2500

Tabel 19.13 Anlæggets driftsparametre (Tejima *et al.* 2000).

Table 19.13 Operating conditions at the plant (Tejima *et al.* 2000).

Udvalgte måleresultater af affald og emissioner er opført i Tabel 19.14. Forfatteren har ikke oplyst, ved hvilken sammensætning af affald målinger i aske og røggas er foretaget.

Stof/ gruppe	Normalt hushold- ningsaf- fald	Normalt hushold- ningsaf- fald + crushed waste	Crushed waste fra shredder- affald	Bund- aske	Flyve- aske	Rengas partikel- fase ved 12 % O ₂	Rengas gasfase ved 12 % O ₂
	ng/g eller ng TEQ/g tørvægt					ng/Nm ³ eller ng TEQ/Nm ³	
ΣPCDD	0,95	0,23	3,4	0,24	35	0,14	0,54
ΣPCDF	0,074	0,04	0,31	0,14	29	0,06	0,21
ΣPCDD/F TEQ	0,0029	0,0012	0,0029	0,005	0,86	0,0002	0,008
Σdi-PCB TEQ	0,0005	0,0004	0,0004	0,0002	0,086	<LOD	0,00002
ΣPBDD/F	0,53	1,4	2,9	0,0058	0,3	0,15	0,24
ΣPBCDD/F	-	-	-	0,021	25	<LOD	<LOD
ΣPBDE	15	51	88	-	-	-	-

LOD: limit of detection

TEQ: WHO-TEF (1998)

Rengas (renset røggas) resultater er anført som ng/Nm³, hvor Nm³ ikke er defineret og i øvrigt ved 12 % O₂

Tabel 19.14 Måleresultater for PBDE, PBDD/F og PCDD/F (Tejima *et al.* 2001).

Table 19.14 Concentration of PBDE, PBDD/F and PCDD/F in waste, ashes and flue gas samples (Tejima *et al.* 2001).

Det fremgår af artiklen, at massekoncentrationen af PCDD/F, PBDE og PBDD/F var meget højere i "crushed" waste. Koncentrationen af PCDD congenere i alt affald var generelt meget større end PCDF congenere, mens forekomsten af PBDF congenere var større end PBDD congenere. Forekomst af PCDD/F og PBDD/F er næsten den samme og øgedes med mængden af "crushed waste" (shredderaffald) i det afbrændte.

I "normal household waste" dominerede tetraCDD og pentaCDD, mens octaCDD dominerede i shredderaffald. Blandt dioxinlignende PCB dominerede PCB 118, 105, 180 og 77. Blandede chlorbromdioxiner og -furaner (PBCDD/F) blev kun påvist i slagge/bundaske og i flyveaske.

Det fremgår af tabellen, at ΣPBDE blev påvist i affaldet men ikke i restprodukter og røggas, og kun diBDE og tetraBDE congenere blev målt.

Det totale input af PCDD/F dioxinækvivalenter med vådt normalt husholdningsaffald blev beregnet til mellem 1,0 og 1,8 µg TEQ/ton, mens emissionsfaktoren af dioxiner fra anlægget med røggas og aske blev beregnet til 30 µg TEQ/ton vådt affald. Dvs. anlæggets forbrænding generede dioxinækvivalenter svarende til 28 µg TEQ/ton affald eller 17 gange mere end input.

Bemærkninger

Denne undersøgelse på et japansk affaldsforbrændingsanlæg er præsenteret ved en Dioxinkonference, og der foreligger kun et "short paper" med begrænset information og uden peer-review.

Undersøgelsen er speciel ved, at der er data for POP stofferne i det afbrændte affald, men da det er uklart, hvilket affald de oplyste emissioner henfører til, kan destruktions effektiviteten ikke beregnes. Imidlertid tyder oplysningen om, at PBDE kun kunne påvises i affaldet og ikke i restprodukter og røggas, på, at DE formentligt vil være >99 %.

Interessant er, at det dokumenteres, at der dannes 17 gange mere PCDD/F i anlægget i forhold til indholdet af PCDD/F i affaldet.

Som tidligere omtalt kan dioxiner dannes ud fra precursors eller ved *de novo* syntese ved den rette temperatur og tilstedeværelse af katalysator. Koncentrationen i skorstensemissionen er dog langt under grænseværdien på 0,1 ng TEQ/m³. Emissionskoncentrationerne af PBDD/F er i undersøgelsen relativt lave i forhold til i andre undersøgelser fra Japan.

Undersøgelsen viser, at hovedparten af PCDD/F og PBDD/F forekom i flyveasken opsamlet efter kedel. Dette passer godt med andre undersøgelser for PCDD/F, men er overraskende for PBDD/F, da andre undersøgelser viser, at det meste af PBDD/F ender i bundaske/slagge.

Artiklen oplyser indhold af PCDD, PCDF, PCB og PBDE i restprodukter (bundaske og flyveaske) og i røggassen (fordelt på aske og gasfase), men ikke hvilket af de tre brændsler (husholdningsaffald, husholdningsaffald + crushed waste og crushed waste), målingerne er udført ved og dermed kan resultaterne ikke anvendes til at forudsige effekten af tilsætning af PBDE-holdigt affald for restprodukter og røggas.

De målte koncentrationer af chlorerede dioxiner og furaner i røggassen kan ikke sammenlignes med den europæiske (og danske) grænseværdi for dioxiner og furaner på 0,1 ng I-TEQ/Nm³ (tør røggas, 0 °C, 101,325 kPa og 11 % O₂), da artiklen oplyser, at emissionen er oplyst i enheden WHO-TEQ Nm³, der ikke umiddelbart kan omregnes til I-TEQ. Forskellen mellem I-TEF og WHO-TEF er dog lille. Artiklen indeholder endvidere ikke information om, hvilken tilstand Nm³ refererer til og iltindholdet er oplyst til 12 %. Ved omregning fra 12 % til 11 % ilt forøges røggasemissionen med ca. 10 %. Der er kun få oplysninger om anlægget og dets driftsparametre. Forfatteren oplyser, at anlægget har en stoker fyret ovn, og at røggasrensningen lever op til en national "Guideline for controlling PCDDs/Fs in MSW management – PCDDs/Fs reduction program". Dette program er ikke uddybet nærmere af forfatterne.

De europæiske, og dermed også danske anlæg, har ikke stokerfyring, men der anvendes en "pusher" til at skubbe affaldet ind på risten. Angivelsen af stokerfyring kan dermed godt dække over en proces med pusher, og på det grundlag formodes det, at ovnen er sammenlignelig med danske konventionelle anlæg.

19.9 Undersøgelser på norske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg

Der foreligger en norsk undersøgelse af emissionen af PBCDD/F fra medforbrænding af plast med bromeret flammehæmmer (BFR) med "mixed municipal waste" i to større forbrændingsanlæg og i et mindre anlæg (Borgnes & Rikheim 2004, 2005).

Det tilsatte bromholdige affald indeholdt omkring 1 vægt % brom, og det kom fra et behandlingsanlæg for elektronisk affald. I plastaffaldet stammede 80 % af bromet fra flammehæmmeren PBDE. Det normale bromindhold i husholdningsaffald blev angivet til 0,003-0,006 %.

Formålet med undersøgelsen var, at bestemme røggaskoncentrationen af de bromerede flammehæmmere samt bromerede, chlorerede og blandede brom-chlor "dioxiner" før og efter røggasrensningen ved forskellig mængde affald med bromeret flammehæmmer.

Indholdet af chlor og brom i affaldet blev estimeret ud fra analyser af chlor og brom i alle udgående strømme (bundaske, flyveaske, skrubberspildevand og røggas). På samme måde blev nedbrydningen af flammehæmmere undersøgt. Koncentrationen af bromerede flammehæmmere i affaldet blev ikke målt, men vurderet til en tilførsel af 30 kg BFR/time.

Prøver af bromerede flammehæmmere blev analyseret for tribromanisol (TBA), PBB-15,49,52, PBDE-28,47,71,77,99 (pentaBDE), 100,119,138,153,154,183 (octaBDE), 209, tetrabrombisphenol-A (TBBPA) og α -, β -, γ -HBCDD. Dioxin-analyserne inkluderede minimum 17 chlorerede dioxiner og furaner samt grupper af bromerede og kombinerede chlorerede og bromerede dioxiner blev analyseret. Prøveudtagning og analyse var primært baseret på europæiske standarder.

De mest omfattende undersøgelser blev foretaget i Klemetsrudværket, der med en kapacitet på 155.000 tons affald årligt, er det største konventionelle affaldsforbrændingsanlæg i Oslo. Anlægget har to linjer hver med en kapacitet på 10 tons affald per time. Begge linjer har røggasrensning med posefilter og aktiv kul indsprøjtning og en våd skrubber. Med hensyn til driftsbetingelser var CO-koncentrationer gennemsnitligt 20-30 mg/Nm³.

De tre forsøgsscenarier var:

- "Mixed municipal waste" (kontrol),
- Tilsætning af 5 % bromholdigt affald svarende til 0,05 % Br i det afbrændte affald,
- Tilsætning af 10 % bromholdigt affald svarende til 0,1 % Br i det afbrændte affald.

Luftformigt HBr og Br₂ blev målt i stigende koncentration i røggassen afhængigt af tilsætningen.

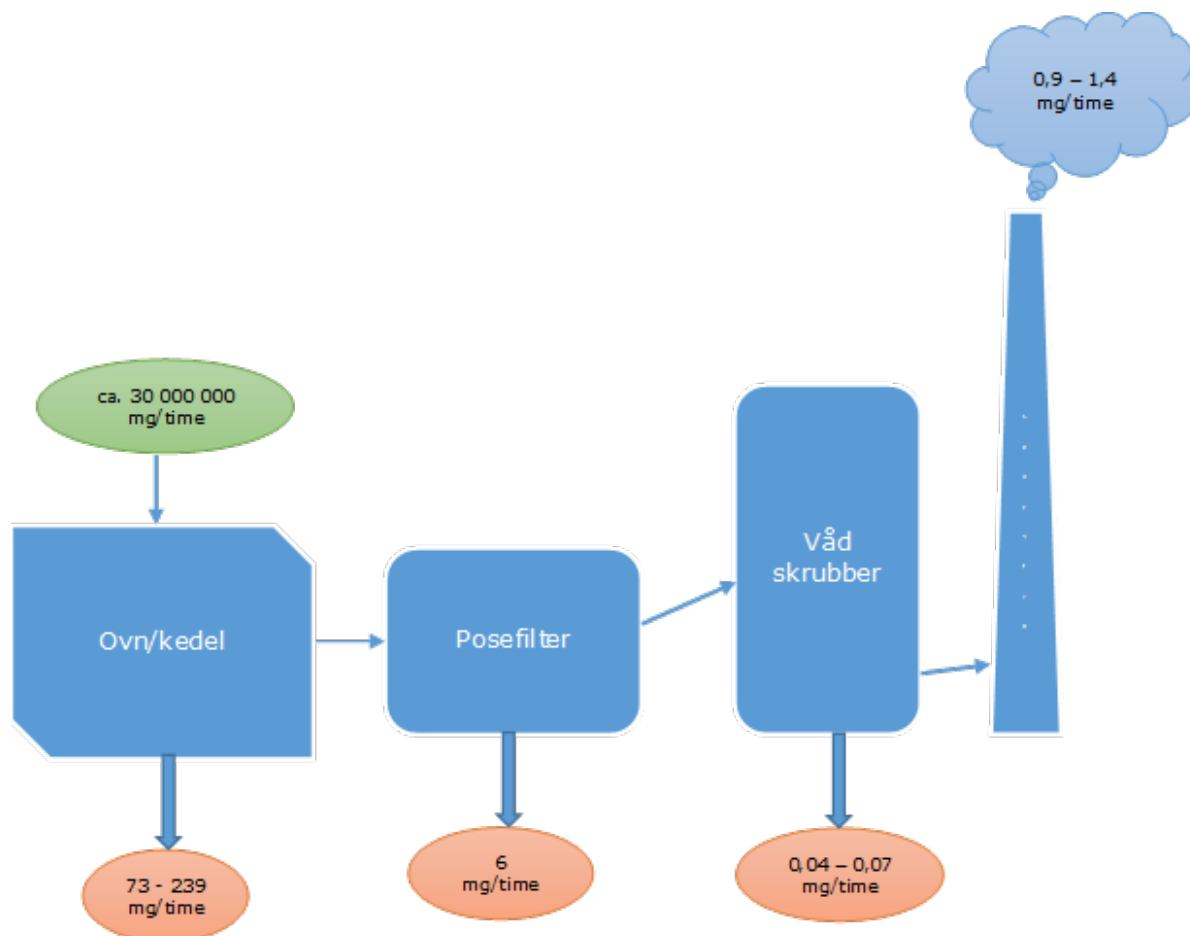
Koncentrationen af flammehæmmere i rensede røggas ved 10 % plasttilsætning blev bestemt til 14-22 ng/Nm³. Dette svarede til 0,9-1,4 mg/time eller ca. 0,01 kg BFR/år, under forudsætning af 8000 driftstimer/år med samme emission.

Der er ikke direkte oplysninger om, hvilken tilstand røggasemissionerne angives ved, men værdierne sammenlignes med de europæiske grænseværdier, hvilket kan indikere, at de er angivet ved 11 % O₂ i tør røggas ved normalt tilstanden (0 °C og 101,325 kPa).

Bundasken indeholder ligesom i andre undersøgelser mest flammehæmmer. De dominerende bromerede flammehæmmere i bundasken var decabromdiphenylether (decaBDE) og tetrabrombisphenol A

(TBBP-A). I røggassen var der mest decaBDE. Forfatterne oplyser, at indholdet af de bromerede flammehæmmere i bundaske/slagge var under grænseværdien på 2500 ppm for norske anlæg, der brænder farligt affald (hazardous waste).

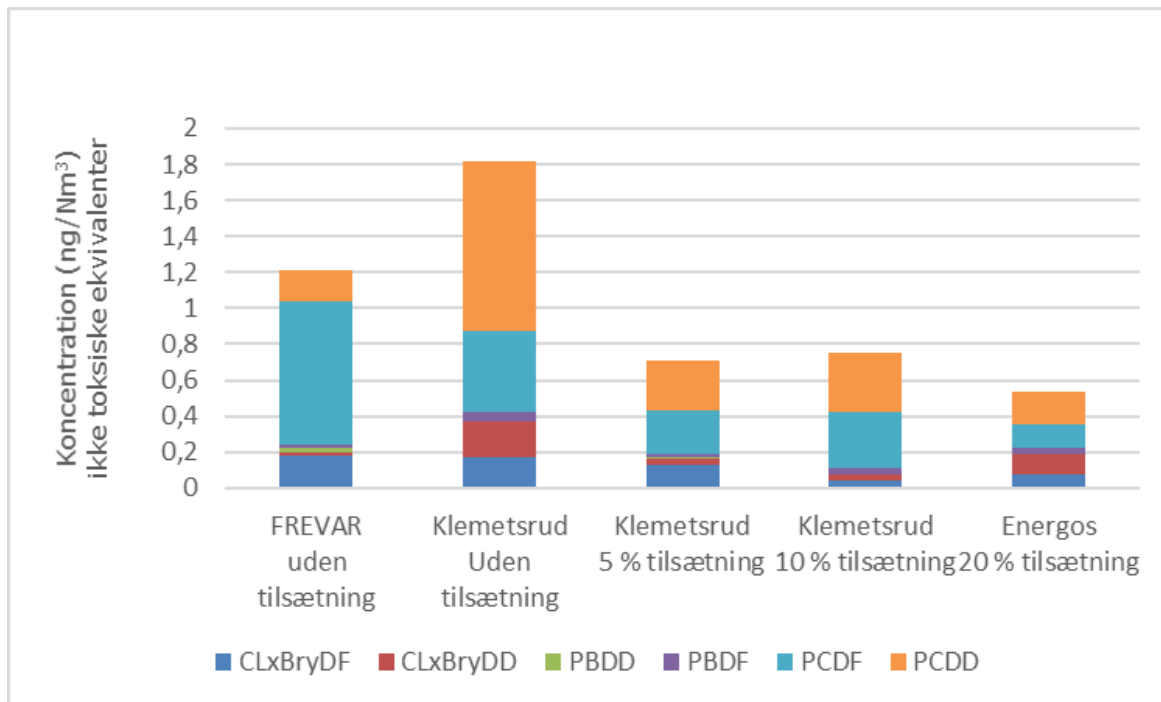
Massebalancen for forsøget med 10 % bromaffald med uidentificerede bromerede flammehæmmere ses i Figur 19.11. Det fremgår af figuren, at mængden af bromerede flammehæmmere i output strømme var < 0,001 vægt % af input i affaldet dvs. destruktionen af flammehæmmerne var 99,999 %:



Figur 19.11 Massebalancen for forsøget med 10 % bromaffald. (Efter Borgnes & Rikheim 2004, 2005).

Figure 19.11 Mass balance for a study with 10 % brominated waste (Borgnes & Rikheim 2004, 2005).

I det mindre anlæg, Energos, med en kapacitet på 10.000 tons affald per år blev der alene målt uden tilsætning af bromholdigt affald og med tilsætning af 20 % bromholdigt affald svarende til 0,2 % brom totalt. CO kunne ikke måles. Emissionskoncentrationen af bromerede flammehæmmere var < 5 ng/Nm³. Alle anlæggene emitterede chlorerede og bromerede dioxiner via røggassen, se Figur 19.12.

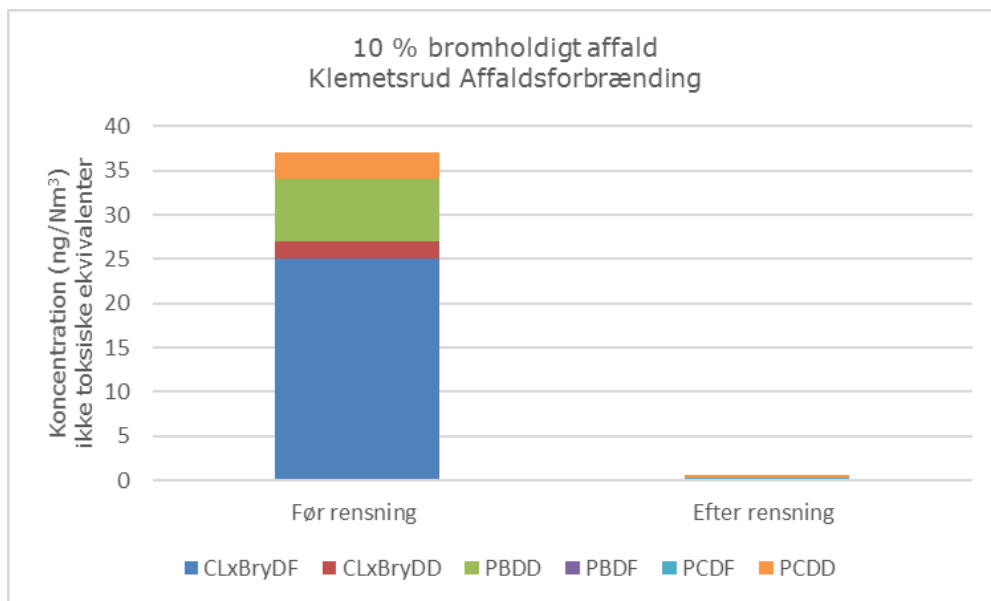


Figur 19.12 Emission af halogenerede dioxiner og furaner fra de forskellige værker og scenarier (Efter Borgnes & Rikheim 2004, 2005).

Figure 19.12 Emission of halogenated dioxins and furans from different plants and tests (Borgnes & Rikheim 2004, 2005).

Det ses, at de to tilfælde **uden** tilsætning af bromholdigt affald havde højest total dioxinmission og overraskende størst emission af blandede bromchlordioxiner.

Koncentrationen af dioxiner i røggassen før rensning angives i artiklens tekst til 28 ng/Nm³ og til 0,1 ng/m³ efter rensning, svarende til en fjernelse på mere end 93 % for PCDD/F og 99 % for de bromerede dioxiner. Disse værdier passer dog ikke med koncentrationen efter rensning på ca. 0,7 ng/Nm³, som ses i Figur 19.12 for 10 % addition, og de ca. 37 ng/Nm³ før rensning, der kan aflæses af Figur 19.13.



Figur 19.13 Emission af halogenerede dioxiner og furaner fra Klemetsrud Anlægget (Borgnes & Rikheim 2004, 2005).

Figure 19.13 Emission of halogenated dioxins and furans from Klemetsrud Plant (Borgnes & Rikheim 2004, 2005).

Dioxiner og furaner, der fjernes fra røggassen ender i restproduktet fra posefilteret, der bortskaffes som "hazardous waste". Der er ikke oplysninger om indholdet af dioxiner og furaner i slagge og øvrige restprodukter.

Bemærkninger

Denne undersøgelse af større norske forbrændingsanlæg angiver, at det normale brom-indhold i "mixed municipal waste" er 0,003-0,006 % (30-60 ppm). Bromkoncentrationen blev ikke målt i det afbrændte MSW.

Undersøgelsen blev udført tilsætning af ca. 10 % brom-holdigt affald indeholdende ca. 1 % brom, hvoraf ca. 80 % stammede fra PBDE. Koncentrationen af eller identiteten af de bromerede flammehæmmere (BFR) i det tilsatte plastaffald blev ikke målt, men beregnet. I alt blev det vurderet til en tilførsel af 30 kg BFR/time. Det blev antaget at der kunne være TBA, PBB, PBDE og HBCDD.

Koncentrationen af BFR i skorstensemissionen blev angivet uspecificeret til 14-22 ng/Nm³. Det blev beregnet, at dette svarede til en årlig emission på 0,01 kg BFR/år. Dette er en overraskende lille mængde i forhold til andre vurderinger.

Mængden af bromerede flammehæmmere (BFR) i output strømme var <247 mg/time eller <0,001 vægt % af BFR input i affaldet. Derfor blev det antaget, at destruktionen af bromerede flammehæmmere ved forbrændingen (DE/DRE) var >99,999 %. Denne antagelse blev imidlertid ikke specificeret for PBDE. Det viste sig, at bundasken ligesom i flere andre undersøgelser indeholdt mest flammehæmmer. De dominerende bromerede flammehæmmere i bundasken var decabromdiphenylether (decaBDE) og tetrabrombisphenol A (TBBP-A). I røggassen var der mest decaBDE.

Forfatterne oplyser, at indholdet af de bromerede flammehæmmere i bundaske/slagge var under grænseværdien på 2500 ppm for norske anlæg, der brænder farligt affald (hazardous waste), men de eksakte data for de enkelte flammehæmmere blev ikke opgivet. Undersøgelsen viser, at bromerede dioxiner og -furaner kan dannes og bliver emitteret gennem skorstenen ved forbrænding af "mixed municipal waste",

For Klemetsrud anlægget blev emissionskoncentrationen for PCDD/F ved begge forsøg angivet til 0,03 ng N-TEQ/Nm³. Brom-tilsætningen ændrede intet. TEQ resultater blev beregnet med det nordiske TEF system, som er forældet og ikke svarer til tidsvarende system (I-TEQ).

For summen af halogenerede dioxiner i forsøget med 10 % bromaffald var røggaskoncentrationen inden rensning 28 ng/Nm³ og 0,1 ng/Nm³ efter rensning. I Figur 19.13 er koncentrationen imidlertid 37 ng/Nm³ før rensning.

Den højeste dioxin emission, hovedsageligt PCDD/F, blev målt, hvor der ikke blev tilsat brom-holdigt affald. Det passer med nogle andre undersøgelser, som angiver at brom-tilsætning nedsætter dannelsen af chlor-dioxiner. Det er dog overraskende, at dannelsen af brom-dioxiner også er mindre. Det er ikke tilfældet i de andre undersøgelser. Der er også uoverensstemmelser mellem Figur 19.12 og Figur 19.13.

Fjernelsen af chlorerede dioxiner ved røggasrensningen var mere end 93 %, men 99 % for de bromerede dioxiner. Dette resultat svarer ikke til resultaterne i andre undersøgelser, hvor rensningen var dårligere for de bromerede dioxiner.

Der blev ikke givet oplysninger om indholdet af dioxiner og furaner i slagge/bundaske og øvrige restprodukter fra røggasrensningen.

Der er ikke tilstrækkelige oplysninger om de driftstekniske forhold på anlæggene under forsøgene.

Rapporteringen er ufuldstændig, usystematisk og virker ufærdig, hvilket svækker troværdigheden af undersøgelsen.

19.10 Vurdering og konklusioner vedrørende destruktionsgrad og dioxindannelse for PBDE.

19.10.1 Laboratorieforsøg

Der foreligger undersøgelser udført i laboratorieskala for destruktion af PBDE og dannelse/gendannelse af dioxiner og furaner.

19.10.1.1 Destruktionsgrad

I ældre laboratorieforsøg, hvor små mængder flammehæmmer eller plastmateriale med flammehæmmer blev opheatet til 630 °C, var dekomponeringsgraden for pentaBDE, octaBDE og decaBDE henholdsvis 97-98 %, 96 % og 90 %. Dvs. de mest bromerede congenere var mest stabile, idet nedbrydningsgraden faldt med øget bromindhold.

19.10.1.2 Dioxindannelse

Samtidigt med dekomponering af pentaBDE, octaBDE og decaBDE blev der dannet henholdsvis 10 %, 5 % og 1-2 % PBDD/F.

Undersøgelsen viste, at brom-dioxindannelsen faldt med øget bromindhold. Tilstedeværelse af antimontrioxid og vand øgede dannelsen af PBDD/F.

19.10.2 Forsøg i pilotanlæg

Der foreligger undersøgelser af skæbnen af forskellige PBDE i pilotaffaldsforbrændingsanlæg fra Sverige, Tyskland og Japan. Indhold af bromerede flammehæmmere i affaldet nedsatte i øvrigt forbrændingstemperaturen.

19.10.2.1 Destruktionsgrad

Det meste chlor og brom i affaldet bliver ved forbrænding ved 800 °C omdannet til HCl, HBr, Cl₂, Br₂ og BrCl. Ved overskud af svovldioxid forekom brom udelukkende som hydrogenbromid (HBr).

I en undersøgelse med forbrænding ved 900 °C af printpladeaffald overvejende med pentaBDE, og af TV-kabinet med decaBDE blev destruktionsgraden (DE) i anlægget beregnet til 99,9 % i begge tilfælde.

19.10.2.2 Dioxindannelse

Ved det typiske indhold af 0,7 % chlor i affaldet, der afbrændes, nydannes der i takt med at røggassen afkøles fra 800 til 250 °C mere og mere dioxin (PCDD/F) i et forbrændingsanlæg – og mest af PCDF congenere.

I fald der også er en tilsvarende mængde brom fra et indhold af bromeret flammehæmmer i affaldet, der afbrændes, dannes der mindre PCDD/F, men til gengæld mere bromerede dioxiner PBDD/F og især bromchlordioxiner (PBCDD/F).

I modsætning til for PBDD/F (se under afsnit 17.10.2.1) var der et større output end input af PCDD/F og PBCDD/F, så der skete en nydannelse. Dioxindannelsen var 5-50 gange større ved 300 °C i forhold til ved 200 °C. Jern og kobber katalyserede dioxindannelsen.

Undersøgelserne viste, at det er koncentrationerne af chlor og brom i affaldet, der er afgørende for dioxindannelsen, ikke hvilket stof/materiale disse grundstoffer stammer fra.

19.10.3 Undersøgelser i konventionelle forbrændingsanlæg

Der er forbrændingsundersøgelser i anlæg, som kan sammenlignes med danske anlæg, i Norge, Japan og Taiwan. Der er kun oplysninger om mængden af PBDE tilført med brændslet i den japanske undersøgelse.

19.10.3.1 *Destruktionsgrad*

Der var, bortset fra en undersøgelse, ikke analyser af indholdet af PBDE, PBDD/F og PCDD/F i det forbrændte affald. Derfor kan den reelle massebalance og destruktions effektivitet (DE) for de forskellige PBDE blandinger vanskeligt beregnes på baggrund af de foreliggende undersøgelser.

Der er en norsk undersøgelse med samforbrænding af normalt byaffald med 10 % bromholdigt affald, hvoraf ca. 80 % stammede fra PBDE. Indholdet af brom i det bromholdige affald var 1 % svarende til tilsætning af 0,1 % brom ved undersøgelserne. Identiteten og koncentrationen af de bromerede flammehæmmere (BFR) i det tilsatte plastaffald blev ikke målt, men anslået. I alt blev tilsætningen vurderet som en tilførsel af 30 kg BFR/time.

Mængden af bromerede flammehæmmere (BFR) i output strømme var <0,001 vægt % af den anslåede mængde BFR input i affaldet. Derfor blev det antaget, at destruktions effektivitet af bromerede flammehæmmere ved forbrændingen (DE/DRE) var >99,999 %. Denne antagelse blev imidlertid ikke specificeret for PBDE endelige for PBDE congenere. Undersøgelsens rapportering er desuden ufuldstændig, usystematisk og virker ufærdig, hvad der svækker dens troværdighed.

Flere undersøgelser viste, at hovedparten af den forholdsvis lave PBDE emission sker via slagge/bund- aske og tør skrubberaske. For PBDE var den samlede emissionsfaktor for de højt bromerede congenere ca. 8 gange større end for de lavt bromerede congenere, og ca. 90 % forekom i slagge, bund- og kedel- asker. Se f.eks. Tabel 19.11.

I congener mønsteret for PBDE i rengas (Figur 19.9) ses tydeligt, at BDE-209 (decaBDE) dominerer for PBDE indholdet, mens pentaBDE og octaBDE til sammenligning forefindes i meget lavere koncentrationer.

I en af undersøgelser blev PBDE påvist i affaldet men ikke i restprodukter og røggas, så destruktions- graden (DE) var formentligt >99 %, men undersøgelsen mangler detaljer.

19.10.3.2 *Dioxindannelse*

I flere undersøgelser blev der ved forbrænding af almindeligt MSW dannet chlorerede (PCDD/F) og bro- merede dioxiner (PBDD/F), som blev emitteret i målelige koncentrationer gennem skorstenen. PBDD/F udgjorde under 1 % af emissionen af PCDD/F. Ved medforbrændingsforsøg med industriaffald indehol- dende mere brom blev emissionerne af bromdioxiner væsentligt forøget. Se f.eks. Tabel 19.11.

PBDD/F og PCDD/F opfører sig forskelligt i anlægget. Massefordelingen viste, at hovedparten (op til 90 %) af PBDD/F ender i slagge/bundaske og overhederaske, hvorimod PCDD/F hovedsageligt (op til 98 %) findes i restprodukter fra røggasrensning og aske fra economizer.

I en undersøgelse blev der rapporteret dannet 17 gange mere PCDD/F ved forbrændingen i forhold til indholdet i affaldet.

Undersøgelser fra Taiwan (se Figur 19.6) viser at posefiltre tilbageholder PBDD/F i røggassen i mindre grad end PCDD/F, hvorved en relativt større mængde af de bromerede dioxiner potentielt kan nå ud til omgivelserne. Forskellen skyldes formentligt, at meget mindre andel af PBDD/F er partikelbundet i forhold til for PCDD/F. Den norske undersøgelse viste, at røggasrensningen fjernede 99 % af de bromerede dioxiner og kun 93 % for de chlorerede, men denne undersøgelse fremstår ikke særlig troværdig. Konklusionen er således at posefiltre tilbageholder PBDD/F i røggassen i mindre grad end PCDD/F.

Røggasemissionen af PBDD/F og PCDD/F er typisk under 1 – 2 % af den samlede emission, men en enkelt undersøgelse angiver op til ca. 10 %. Det er uvist om andre typer røggasrensningsanlæg, f.eks. vådskrubbere har samme effekt.

Der er i undersøgelseerne ikke oplysninger om indholdet af dioxiner og furaner i den rensede røggas, som kan sammenlignes direkte med den danske grænseværdi. Undersøgelserne på de taiwanske anlæg tyder på, at emissionen af PCDD/F ved tilsætning af op til 20 % af det i disse undersøgelser forbrændte ikke nærmere specificerede industriaffald vil kunne overholde det danske krav på 0,1 ng I-TEQ/Nm³(ref). Indholdet af PBDD/F ved de samme undersøgelser var under 3,1 pg TEQ/Nm³.

19.10.4 Samlet konklusion for PBDE

Der er ikke fundet oplysninger om andelen af PBDE i forhold til affald ved fuldskalaundersøgelserne.

19.10.4.1 *Destruktionsgrad*

En samlet vurdering af laboratorieforsøg, pilotforsøg og undersøgelser i større konventionelle forbrændingsanlæg tyder på, at destruktions effektiviteten (DE) af PBDE og andre bromerede flammehæmmere i konventionelle affaldsforbrændingsanlæg vil være over 99 % ved 850 °C i 2 sekunder og ved under 0,1 vægt % (1000 ppm) brom i affaldet. Congenere med mest brom dvs. decaBDE nedbrydes tilsyneladende vanskeligst dvs. de lavtbromerede (forbudte) nedbrydes forventeligt lettere.

Der er ikke i den refererede litteratur tilstrækkelig dokumentation for en destruktions effektivitet (DE) på 99,999 % for PBDE, selv ved 0,1 % Br i affaldet. Højere brom-koncentrationer i affaldet er ikke undersøgt.

Flere undersøgelser viste, at hovedparten af den forholdsvis lave PBDE emission sker via slagge/bundaske og tør skrubberaske.

19.10.4.2 *Dioxindannelse*

Tekniske PBDE produkter kan være kontamineret med PBDD/F, som dog i høj grad (>89 %) formentligt destrueres ved forbrændingen.

Nydannelsen af chlor/brom dioxiner afhænger af mange faktorer bl.a. temperaturen og koncentrationer af chlor- og/eller brom-forbindelser i affaldet. Normalt MSW indeholder tilstrækkeligt med chlor til, at

der ved forbrændingen dannes målelige koncentrationer af PCDD/F i røggassen. Ved anvendelse af fintfølende analysemetoder har det i nogle tilfælde også været muligt at kvantificere PBDD/F i røggassen.

Jo mere halogen des mere dioxin dannes i røgassen alt andet lige. Ved samforbrænding med særligt bromholdigt affald vil der dannes mere PBDD og endnu mere blandede brom-chlor dioxiner (PBCDD/F), mens dannelsen af PCDD/F vil være mindre.

Der er i de udenlandske undersøgelser ikke oplysninger om indholdet af dioxiner og furaner i den rensede røggas, som kan sammenlignes direkte med den danske grænseværdi på 0,1 ng I-TEQ/Nm³. Det vurderes dog, at den effektive rensning af røggassen på danske anlæg betyder, at udslippet af dioxiner og furaner **via rengassen** ikke vil øges signifikant ved forbrænding af affald indeholdende op til 0,1 % brom.

Imidlertid vil et øget indhold af brom (og chlor) i det afbrændte affald betyde et øget indhold af dioxiner og furaner (PCDD/F, PBDD/F, PBCDD/F) **i restprodukter** fra forbrændingen. For de chlorholdige dioxiner med restproduktet fra røggasrensningen og for de bromerede analoge især via slagge og bundaske.

Imidlertid tyder undersøgelserne på de taiwanske anlæg, at emissionen af PCDD/F ved tilsætning af op til 20 % lokalt industriaffald formentlig overholdt det danske krav på 0,1 ng I-TEQ/Nm³(ref). Indholdet af PBDD/F ved de samme undersøgelser er under 3,1 pg TEQ/Nm³.

19.10.4.3 *Destruktion af PBDD/F og PCDD/F*

Hvis affald indeholder større mængder af PBDE, så indeholder det også mindre mængder bromerede dioxiner (PBDD/F) som urenheder fra produktionsprocesser. Destruktionsgraden af PBDD/F bestemt i pilotforbrændingsanlæg under afbrænding af rene affaldsfraktioner indeholdende PBDE som flamme-hæmmer var i forsøgene 89 – 99,7 %, dvs. der var et større input end output for PBDD/F.

I modsætning til for PBDD/F var der et større output end input af PCDD/F og PBCDD/F, så der skete en nydannelse af disse congenere. Dioxindannelsen var 5-50 gange større ved 300 °C i forhold til ved 200 °C. Jern og kobber katalyserede dioxindannelsen.

I en undersøgelse udført på et konventionelt anlæg, hvor PCDD/F blev analyseret og bestemt i normalt husholdningsaffald, viste det sig, at der blev dannet 17 gange mere PCDD/F ved forbrændingen i forhold til indholdet i affaldet.

20 SPECIFIKKE LITTERATURUNDERSØGELSER FOR HEXABROMCYCLO-DODECAN (HBCDD)

Der foreligger få laboratorieforsøg og mindre end en håndfuld undersøgelser af forbrænding af HBCDD i affald på pilotanlæg og konventionelle anlæg.

Som dokumentation af antagelsen om, at HBCDD fuldstændigt destrueres ved forbrændingen på "state of the art" forbrændingsanlæg og ikke øger dannelse og emission af halogenerede dioxiner og furaner, er der især i EU henvist til nogle undersøgelser fra forbrændingsanlægget i Würzburg, Tyskland, som bl.a. diskuteres udførligt i det følgende.

Indholdet af brom i HBCDD er ca. 75 %, mens det er 83 % i decaBDE.

20.1 Laboratorieforsøg med termisk destruktion af HBCDD

Den termiske nedbrydning af HBCDD starter ved 240 °C, eller lidt over smeltepunktet, under frigivelse af bl.a. hydrogenbromid (Beach *et al.* 2008).

Teknisk HBCDD kan indeholde 20 ppb tetraBDF og 30 ppb pentaBDF som urenhed, men intet PCDD (Brenner 1993). Ved en ophedning til 700 °C af teknisk HBCDD blev der dannet 30-100 ppb af triBDF til hexaBDF og ca. 15 ppb triBDD og tetraBDD HBCDD indeholdt i EPS eller XPS dannede ved samme proces henholdsvis 20-60 ppb PBDF og 1-38 ppb PBDF.

En del undersøgelser har vist, at der også kan dannes PBDD/F ved ophedning/pyrolyse eller ufuldstændig forbrænding af polystyren indeholdende HBCDD (fx Ebert & Bahadir 2003).

I en nyere undersøgelse fra Japan blev stykker af XPS indeholdende 1,81 % HBCDD udsat for forbrændingsforsøg ved henholdsvis 800, 900 og 950 °C i en mindre laboratorieopstilling (Miyake *et al.* 2015). Nedbrydningen af HBCDD var proportional med både temperaturen og opholdstiden (2-8 sekunder). Destruktionsgraden DE var således 99,996 % ved 800 °C og 2 sekunders opholdstid, mens den var 99,9999 % ved 950 °C og 8 sekunders opholdstid. Der blev desuden dannet en række forskellige bromerede PAH-forbindelser, bl.a. brompyrener. Den totale Br-PAH koncentration androg indtil 2040 µg/Nm³, der er ikke oplyst hvilken røggastilstand Nm³ dækker over. Dannelsen af disse forbindelser blev forøget med stigende temperatur og øget opholdstid.

Bemærkninger

HBCDD er ikke særligt termisk stabilt og begynder at blive nedbrudt ved temperaturer under 300 °C og frigiver HBr. Ved opvarmning til 700 °C dannede kommerciel HBCDD og HBCDD i EPS og XPS bromerede dioxiner (PBDD/F) og især PBDF.

I laboratorieforsøg blev HBCDD, anvendt som flammehæmmer i XPS, fuldstændig nedbrudt (DE >99,996 %), når materialet blev forbrændt ved >800 °C i få sekunder.

Der blev samtidigt dannet forskellige bromerede polycykliske aromatiske hydrocarboner (Br-PAH).

Både nedbrydningen af HBCDD og dannelsen af Br-PAH var proportional med både temperaturen og opholdstiden.

På grund af denne effektive nedbrydning i laboratoriet forventes HBCDD som bestanddel af plastaffald ikke at overleve behandlingen i et moderne affaldsforbrændingsanlæg, hvor temperaturen er 850 °C i minimum 2 sekunder.

20.2 Undersøgelser i svensk pilotforbrændingsanlæg

Ved Umeå Universitet findes et 2 m højt fluidized-bed 5 kW pilotforbrændingsanlæg med et 15 m langt kølesystem, som gennem årene er blevet brugt til mange forbrændingsforsøg. "Affaldsbrændslet", som anvendes i forsøgsopstillingen, beskrives som "standardised municipal waste" og det er sammenpresset papir, plastik, organisk materiale og metal som cylinderformede piller med en størrelse på 6 mm x (10 - 30) mm.

I et af disse forsøg blev 3 bromerede flammehæmmere (decaBDE, tetrabrombisphenol A (TBBPA) og HBCDD) forbrændt sammen med "standardised municipal waste" i en koncentration på enten 0,87 % eller 1,7 % brom, med henblik på at belyse dannelse af halogenerede dioxiner og furaner. Chlor-indholdet var 0,75 %, hvad der svarer til et normalt indhold i det affald, der brændes. Koncentrationer af chlor og brom var samme molforhold. Forbrændingstemperaturer var 740-800 °C. Prøvetagning skete i midten af kølesystemet ved 300 °C. Oxygenindholdet var 8,3-11 % (Söderström & Marklund 2002). Resultaterne for decaBDE er diskuteret i afsnit 0, og TBBPA skal ikke medtages i rapporten.

Ved forbrænding af det normale chlorholdige brændsel (kontrol) blev dannet små mængder af PCDD/F. Med et indhold af bromerede flammehæmmere blev dannet både PCDD/F, PBDD/F og de blandede PBCDD/F. De dannede koncentrationer af halogenerede dibenzofuraner var meget højere end for halogenerede dibenzo-*p*-dioxiner. Resultater (ikke congener-specifikke) for afbrænding af "standardised municipal waste" med HBCDD er vist i Tabel 20.1. Der er ikke oplysninger om, hvilken røggas tilstand enheden ng/m³ dækker over.

Stof/gruppe ng/m ³	Uden tilsætning af brom-forbindelser		Lav koncentration af HBCDD, 0,87 % Br		Høj koncentration af HBCDD, 1,7 % Br	
	1	2	1	2	1	2
Prøve nr.	1	2	1	2	1	2
ΣTCDF	6,2	8,6	3,2	4,0	4,0	3,0
ΣPeCDF	56	73	23	25	23	34
ΣHxCDF	28	47	13	14	13	17
ΣHpCDF	8,7	15	3,6	4,0	5,4	5,9
OCDF	1,5	nd	nd	nd	nd	0,8
ΣTCDD	1,1	1,4	0,7	0,7	0,5	0,4
ΣPeCDD	6,9	10	3,7	3,7	3,5	3,6
ΣHxCDD	4,4	8,1	2,2	2,7	2,3	2,5
ΣHpCDD	4,9	4,3	nd	1,7	1,2	1,4
OCDD	0,8	1,9	0,5	0,3	0,5	1,9

nd = not detected

Der er ikke oplyst, hvilken røggastilstand enheden ng/m³ dækker over

Tabel 20.1 Dannelse af halogenerede dioxiner og furaner ved afbrænding affald med HBCDD i pilotanlæg (Söderström & Marklund 2002).

Table 20.1 Formation of halogenated dioxins and furans during combustion in pilot plant of standardized municipal waste containing HBCDD (Söderström & Marklund 2002).

Det fremgår af tabellen, at tilsætning af brom ned sætter dannelsen af PCDD/F. Ellers er der ingen syn-
derlig forskel mellem effekten af de to flammehæmmer tilsætninger rent koncentrationsmæssigt.

Dannelse af blandede tetrahalogenerede dioxiner og furaner blev også målt, se Tabel 20.2.

Stof/gruppe ng/m ³	Uden tilsætning af brom-forbindelser		Lav koncentration af HBCDD, 0,87 % Br		Høj koncentration af HBCDD, 1,7 % Br	
	1	2	1	2	1	2
Prøve nr.	1	2	1	2	1	2
ΣBrCl ₃ DF	nd	nd	282	228	226	448
ΣBr ₂ Cl ₂ DF	nd	nd	1040	616	1290	2460
ΣBr ₃ CIDF	nd	nd	100	106	253	619
ΣTBDF	nd	nd	nd	121	nd	375
ΣBrCl ₃ DD	nd	nd	17	12	9,2	25
ΣBr ₂ Cl ₂ DD	nd	nd	36	26	43	91
ΣTBDD	nd	nd	nd	nd	nd	22

nd = not detected

Tabel 20.2 Dannelse af tetra halogenerede dioxiner og furaner ved afbrænding affald med HBCDD i pilotanlæg (Söderström & Marklund 2002).

Table 20.2 Formation of tetra halogenated dioxins and furans during combustion in pilot plant of standardized municipal waste containing HBCDD (Söderström & Marklund 2002).

Dannelse af de blandede bromchlordioxiner (PXDD/F, PBCDD/F) var stort set kvalitativt den samme for de to flammehæmmere decaBDE og HBCDD bortset fra, at der ikke dannedes så meget TCDF af HBCDD. Det er tydeligt, at der dannes mere af de blandede furaner end dioxiner, og at der dannes mest dibromdichlordibenzofuran med lige andele brom og chlor. Oprindelsen af chlor og brom har derfor tilsyneladende ingen stor betydning. På mol-basis er der dannet mere TBDF end TCDF, formentlig fordi dannelsen af den første forbindelse ikke kræver tilstedeværelse af en katalysator.

I en senere publikation af de samme forfattere blev der udtaget prøver ved tre temperaturer (800, 350 og 250 °C) for at studere ændringer i PBCDD/F fordelingen i takt med at røggassen blev afkølet (Söderström & Marklund 2004).

Brændslet var i form af piller lavet af papir og plast. Kobberindhold var 60 mg/kg og chlorindhold 0,75 %. Disse piller var overfladebehandlet med en flydende grød lavet af de bromerede flammehæmmere decaBDE, HBCDD og TBBP-A i forholdet 3:3:1.

PCDD/F, PBDD/F og PBCDD/F blev målt ved alle temperaturer. Koncentrationerne steg med faldende temperatur og øget opholdstid. Koncentrationerne af alle stofgrupper var derfor højest ved 250 °C. Ved 800°C var alle koncentrationer meget lave, men TBDD og PeBDD samt blandede PBCDF var de relativt mest forekommende. Ved 350°C dominerede de blandede PBCDD og PBCDF og ved 250 °C dominerede igen de blandede PBCDD/F samt desuden HexaCDD og HeptaCDD. Bidraget fra flammehæmmeren

HBCDD er naturligvis uklart, men den første undersøgelse viste, at oprindelsen af brom var ret ligegyldig for dioxindannelsen.

Bemærkninger

Denne svenske pilotundersøgelse viste at:

- Der ved forbrænding af "standardised municipal waste", som indeholdt 0,75 % chlor blev dannet små mængder PCDD/F (især pentaCDF og andre "furaner") i røggassen.
- Hvis der tilsættes 0,87 % eller 1,7 % brom i form af HBCDD til affaldet, så dannes der mindre mængde PCDD/F, men til gengæld dannes der også PBDD/F og blandede chlor-brom dioxiner – især dibromdichlordibenzofuran, bromtrichlordibenzofuran og tribromchlordibenzofuran.
- Oprindelsen af brom havde generelt ingen indflydelse på dioxindannelsen, men tetrabromdibenzofuran blev ikke dannet i så høj grad af HBCDD (75 % Br) som ved de tilsvarende forsøg med decaBDE (83 % Br).
- I takt med at røggassen afkøles fra 800 til 250 °C dannes mere og mere af forskellige dioxiner, og congener profiler ændres.
- Da forbrændingstemperaturen kun var 740-800 °C, og der er tale om pilotundersøgelser, kan resultaterne ikke direkte overføres på situationen i konventionelle danske affaldsforbrændingsanlæg.

20.3 Undersøgelser i tysk pilotanlæg

Forbrændingsforsøg blev foretaget i 1993 med ekstruderet polystyren skumplast (XPS) indeholdende HBCDD som flammehæmmer i TAMARA pilotanlægget i Karlsruhe.

Undersøgelsen i TAMARA-anlægget havde bl.a. til formål at undersøge skæbnen af HBCDD og i højere grad destruktionsgraden af de chlor-fluor-holdige opskumningsmidler, der findes rester af i XPS, under forbrænding af XPS-bygningsaffald. Forbrændingsforsøgene med XPS blev foretaget ved henholdsvis 850 og 950 °C med fortsat tilsætning af 3 vægt % XPS i 3 uger.

Dannelsen af halogenerede dioxiner fra HBCDD blev vurderet, og det blev konkluderet, at der ikke var nogen stigning af PCDD/F koncentrationen i røggassen. PBDD blev dannet i lave koncentrationer (< 1 pg/m³) og PBDF i lidt højere koncentrationer (< 1 ng/m³). Blandede chlor-brom "dioxiner" blev også dannet i meget små koncentrationer. Totalt var forekomsten af de bromerede congenere indenfor variationerne for PCDD/F (Vehlow & Mark 1995).

I en senere undersøgelse af samme forfattere (Brenner *et al.* 1997) blev PCDD/F, PBDD/F og de blandede PBCDD/F påvist i den rå røggas i højere koncentrationsintervaller på henholdsvis 0,005-30 ng/m³, 0,002-10 ng/m³ og 0,001-20 ng/m³.

Bemærkninger

De første undersøgelser i TAMARA pilotanlægget viste at:

- Der ved afbrændingsforsøg ved temperaturer på 850 og 950 °C, hvor byggeaffald med 3 % XPS indeholdende en ukendt koncentration af HBCDD som flammehæmmer blev tilsat kontinuert i 3 uger dannedes små mængder PBDD/PBDF.
- Koncentrationer af PBDF i rågassen var lidt højere end koncentrationer af PBDD.
- Der var ingen stigning af PCDD/F koncentrationer i rågassen.
- Koncentrationerne af PCDF (furan) congenere var dobbelt så høje som for PCDD congenere. Lignende er set i andre undersøgelser.

I en senere undersøgelse, hvor de samme forfattere deltog, blev der målt væsentligt højere koncentrationer af PCDD/F og PBDD/F samt desuden blandede PBCDD/F.

Begge undersøgelser tilfælde er relativt gamle, men den seneste virker mest relevant, da der er signifikante resultater.

Det bemærkes desuden, at der i disse pilotforsøg blev tilsat 3 % XPS med HBCDD, mens der i de meget senere undersøgelser i det større Würzburg konventionelle affaldsforbrændingsanlæg kun blev tilsat 1 og 2 % skumplast (se afsnit 20.5), selvom det delvist var samme forskere.

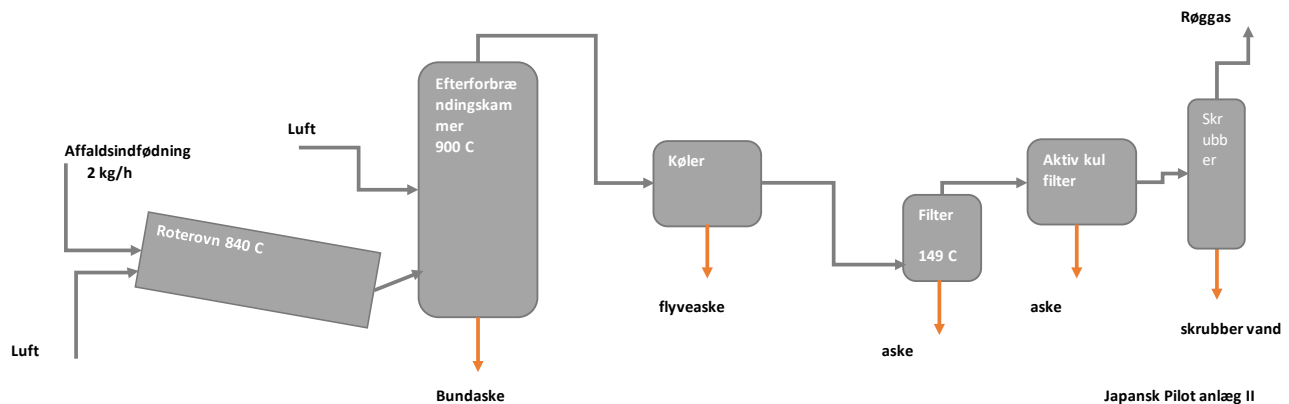
20.4 Undersøgelse i japansk pilotanlæg

Nedbrydning af HBCDD blev undersøgt ved forsøg i et pilotanlæg udstyret med roterovn ved samforbrænding af RDF ("refuse derived fuel") med EPS og XPS indeholdende henholdsvis 0,55 % og 4,4 % HBCDD (Takigami *et al.* 2014). I EPS udgjordes 71 % af HBCDD af γ -HBCDD, mens XPS, der fremstilles ved højere temperatur (200 °C), indeholdt 75 % af α -HBCDD.

Skumplastmaterialerne blev knust, findelt og hver for sig blandet homogent med RDF bestanddelene og brændselspiller blev fremstillet. Pillerne med EPS og XPS indeholdt 3,1 % skumplast svarende til et omtrentligt indhold på højst 300 mg HBCDD/kg (0,03 %) i pillerne med EPS og 1200 mg HBCDD/kg (0,12 %) i pillerne med XPS. Som kontrol blev RDF uden EPS/XPS også afbrændt.

Roterovnen udgør den primære forbrændingszone, og den er 170 mm i diameter og 900 mm lang. Efter den primære zone fortsætter røggassen over i den vertikale sekundære forbrændingszone, hvorefter røggaskølingen finder sted. Den kølede røggas fortsætter til røggasrensingsanlægget, der består af et posefilter, reaktor med tilsætning af aktivt kul og en vådskrubber før røggassen ledes til det fri. Ved forsøget blev temperaturen i den primære og sekundære forbrændingszone fastholdt på henholdsvis 840 og 900 °C.

Artiklen oplyser, at anlægget er repræsentativt for moderne anlæg til forbrænding af industriaffald i Japan, og det er opført i en skala, der går fra 1:400 og 1:1000 for kommercielle anlæg. Indretningen af pilotforbrændingsanlægget og prøvetagningssteder er vist i Figur 20.1.



Figur 20.1 Diagram af et japansk pilotskala forbrændingsanlæg (Takagami *et al.* 2014).

Figure 20.1 Process diagram for a Japanese pilot scale incineration plant (Takagami *et al.* 2014).

De eksperimentelle forsøgsdetaljer er vist i Tabel 20.3.

Eksperiment		RDF kontrol	RDF+EPS	RDF+XPS
Input materialer	HBCDD koncentration mg/kg	0,21	140	1100
	Bromkoncentration %	<0,01	0,01	0,11
	Chlorkoncentration %	1,00	0,88	1,07
	Tilførselsrate g/time	2.228	2.108	2.139
	Total mængde g/5 timer	11.138	10.539	10.692
Temperaturer (°C)	Primær forbrænding (roterovn)	843	842	843
	Sekundærforbrændingskammer	900	900	900
	Posefilter	149	149	149
Luftstrømhastighed til primær forbrænding m ³ /time		18,7	18,7	18,7
Askemængde (g/5 timer)	Bundaske	899	841	848
	Flyveaske + NaHCO ₃	649	580	612
	Flyveaske ÷ NaHCO ₃	32,8	31,3	31,6
Røggas ved posefilter	O ₂ %	9,5	9,3	9,2
	CO (vol ppm normaliseret til 12 % O ₂)	0	1	1
	NO _x (vol ppm normaliseret til 12 % O ₂)	33	32	37

Tabel 20.3 Forsøgs- og affaldsparametre (Takigami *et al.* 2014).

Table 20.3 Experimental conditions and waste parameters (Takagami *et al.* 2014).

Resultater for HBCDD input koncentration, emission- and flow rate og output i røggas og restprodukter er vist i Tabel 20.4. For røggas er måleværdier oplyst ved normaltilstanden (0 °C, 101,325 kPa) og ved en iltkoncentration på 12 %.

Destruktionseffektiviteten af HBCDD blev på basis af disse data af forfatterne beregnet til >99,9999 %.

Eksperiment	Parameter	Input	Røggas			Asker	
			Ovn udgang	Efter posefilter	Slut emission	Bundaske	Flyveaske
RDF + EPS	HBCDD konc.	140.000 ng/g	3,8 ng/Nm ³	0,7 ng/Nm ³	0,5 ng/Nm ³	<0,2 ng/g	<0,2 ng/g
	Tilført	2.108 g/time	20 Nm ³ /time	20 Nm ³ /time	21 Nm ³ /time	168 g/time	116 g/time
	HBCDD flow rate	280.000.000 ng/time	75 ng/time	14 ng/time	11 ng/time	34 ng/time	23 ng/time
RDF + XPS	HBCDD konc.	1.100.000 ng/g	23 ng/Nm ³	0,6 ng/Nm ³	0,4 ng/Nm ³	<0,2 ng/g	<0,2 ng/g
	Tilført	2.139 g/time	20 Nm ³ /time	20 Nm ³ /time	21 Nm ³ /time	170 g/time	122 g/time
	HBCDD flow rate	2.300.000.000 ng/time	460 ng/time	12 ng/time	8,5 ng/time	34 ng/time	25 ng/time
RDF	HBCDD konc.	210 ng/g	13 ng/Nm ³	0,7 ng/Nm ³	0,6 ng/Nm ³	<0,2 ng/g	<0,2 ng/g
	Tilført	2.228 g/time	20 Nm ³ /time	20 Nm ³ /time	21 Nm ³ /time	180 g/time	130 g/time
	HBCDD flow rate	470.000 ng/time	260 ng/time	14 ng/time	13 ng/time	36 ng/time	26 ng/time

For røggas er måleværdier oplyst ved normaltilstanden (0 °C, 101,325 kPa) ved 12 % O₂.

Tabel 20.4 In- og outputværdier for HBCDD til beregning af destruktions-effektiviteten (DE) (Takigami *et al.* 2014).

Table 20.4 The in- and output concentrations of HBCDD used to calculate destruction efficiency (DE) (Takigami *et al.* 2014).

Den mulige effekt af forbrænding af HBCDD for dannelse af bromdioxiner blev også undersøgt. De to congenere 2,3,7,8-PBDD og 2,3,7,8-PBDF samt de seks homologe grupper (TBDD, TBDF, PeBDF, HxBDF, HpBDF og OBDF) blev analyseret i de tre input materialer, i røggassen og i restprodukter. I input materialerne blev PBDD/F koncentrationerne bestemt til 7-22 ng/g. I Tabel 20.5 er udvalgte resultater fra eksperimenterne vedrørende dioxindannelse. For røggas er måleværdier oplyst ved normaltilstanden (0 °C, 101,325 kPa) og 12 % O₂.

Eksperimenter	Dioxin lignende stoffer udvalgt	Input af dioxin-lignende stoffer (ng/g)	Røggas (ng/Nm ³)			Asker (ng/g)	
			Ovn-udgang	Efter pose-fil-ter	Rengas	Bundaske	Flyveaske
RDF + EPS	PBDD/F	7,9	0,02	0,02	<0,02	0,023	<0,02
	PCDD/F	1,26	45 400	4,2	0,073	13,2	0,073
	<i>dl</i> -PCB	2,9	2000	1.1	0,081	0,41	0,0036
RDF + XPS	PBDD/F	7,0	13	0,36	0,52	0,016	<0,02
	PCDD/F	0,89	96 000	2,23	0,103	8,3	0,73
	<i>dl</i> -PCB	1,5	4800	0,63	0,12	0,25	0,015
RDF	PBDD/F	22	0,08	0,05	<0,02	<0,4	<0,4
	PCDD/F	0,85	28 900	3	0,33	12,2	0,22
	<i>dl</i> -PCB	1,3	1200	0,93	0,19	0,43	0,03

For røggas er måleværdier oplyst ved normaltstanden (0 °C, 101,325 kPa) ved 12 % O₂.

Tabel 20.5 Koncentration af bromerede og chlorerede dioxiner og furaner samt *dl*-PCB. (Takigami et al. 2014).

Table 20.5 Concentration of brominated and chlorinated dioxins and furans and *dl*-PCB. (Takigami et al. 2014).

Ud fra disse data synes der at være en sammenhæng mellem afbrænding af HBCDD i affald og dannelse af PCDD/F i ovnen, men slutemissionen påvirkes ikke. Der var ingen sammenhæng med dannelse og emission af de brom-analoge PBDD/F.

Bemærkninger

Forfatterne beregner på grundlag af data i Tabel 20.4 en destruktionsgrad (DE) i disse forsøg på >99,9999 % for HBCDD ved temperaturer i efterforbrændingskammeret på 900 °C.

Kontrolberegninger viser at dette resultat er korrekt for forsøget med RDF + EPS og RDF + XPS men ikke for RDF alene, hvor DE for HBCDD er 99,9249 %.

I denne undersøgelse er der en del forskelle fra undersøgelsen i Würzburg (se afsnit 20.5):

1. Forsøgene i Japan er lavet i et mindre pilotforbrændingsanlæg, hvor driftsbetingelserne er mere konstante og kontrollerede. Testkørslerne er imidlertid af en kortere varighed (5 timer mod 24 timer).
2. Koncentrationen af EPS/XPS med HBCDD, der tilsættes affaldet, er indtil 2 % i den tyske undersøgelse, men 3.1 % i den japanske. Det er imidlertid stadig for lav en koncentration til at få sikre resultater og tilstrækkeligt med resultater over analyse/detektionsgrænser.
3. HBCDD tilsætningen gav ligesom den tyske undersøgelse ikke lavere PCDD/F koncentrationer, men højere.
4. Blandede chlor-brom dioxiner, HBr og HCl blev ikke analyseret i den japanske undersøgelse.
5. Ingen af undersøgelseerne blev analyseret for indhold af bromerede PAH.
6. I begge undersøgelser blev destruktionsgraden af HBCDD bestemt til >99,999 %.

Forbrændingsforholdene i en roterovn afviger fra ristefyrede anlæg, som er den teknologi, der anvendes i Danmark på de konventionelle affaldsforbrændingsanlæg, der hovedsagelig forbrænder ikke-farligt affald. F.eks. er temperaturen i den primære og sekundære forbrændingszone 840 og 900 °C, hvor førstnævnte er lavere end de typiske temperaturforhold på de fleste danske konventionelle anlæg. Der er dog ikke belæg for at antage, at der vil finde højere destruktion sted på konventionelle anlæg end på roterovnsanlæg.

20.5 Undersøgelse i konventionelt tysk affaldsforbrændingsanlæg i Würzburg

Nyligt er der publiceret en undersøgelse af skæbnen for HBCDD indeholdt i nye isoleringsplader lavet af EPS- og XPS-skumplast (PSF), som blev forbrændt sammen med "municipal solid waste" (MSW) fra Würzburg-området, i et moderne konventionelt affaldsforbrændingsanlæg (MSWI) i Würzburg, Tyskland (Mark *et al.* 2015). Tidspunktet for undersøgelsen er ikke oplyst, men da der er anvendt driftsoplysninger fra 2013 og den første tekniske rapport kom i 2014 (Dresch *et al.* 2014) er den formodentligt udført i 2013.

Formålet med undersøgelsen var at:

- Bestemme hvilken indflydelse samforbrænding af polystyren med HBCDD kunne have på forbrændingsanlæggets funktion og drift.
- Kontrollere at de eksisterende rensningsforanstaltninger under samforbrændingen var tilstrækkelige til at emissionsgrænseværdier blev overholdt.
- Undersøge dannelse af chlorerede- og bromerede dibenzo-*p*-dioxiner og dibenzofuraner (PCDD/F, PBDD/F) og blandede "dioxiner (PBCDD/F).
- Vurdere anlæggets evne til at destruere HBCDD.

20.5.1 Affaldets sammensætninger og brændværdier under forsøg og normalt

Forsøgene blev udført med tilsætning af hhv. 1 % og 2 % polystyrenskumplast (PSF) bestående af 50 % EPS-skum (0,61 % HBCDD og 0,41 % brom) og 25 % XPS-skum (1,11 % HBCDD og 0,74 % brom) og 25 % XPS-skum (2,16 % HBCDD og 1,53 % brom). Dette svarede til ca. 1,12 % HBCDD og ca. 0,78 % brom i den anvendte PSF-blanding.

Ved sammenblandingen med MSW skete der en fortynding til henholdsvis 0,008 og 0,016 % brom. Baggrundskoncentrationen af HBCDD eller brom i det anvendte MSW blev ikke målt, men brom-koncentrationen blev anslået til 20-150 mg/kg, eller typisk 100 mg/kg, dvs. 0,01 %. Tilsætning af 2 % isoleringsplader med HBCDD blev derfor højst vurderet til cirka at fordoble den typiske baggrundskoncentration af brom i det afbrændte MSW.

Det normale affald, der blev afbrændt i Würzburg-anlægget, havde en gennemsnitlig brændværdi (LHV) på $10,4 \pm 0,5$ MJ/kg affald, mens EPS og XPS havde en brændværdi på 38-39 MJ/kg. Det blev beregnet, at tilsætningen af 2 % skumplast med HBCDD kun ville øge det samlede affalds brændværdi med 0,78 MJ/kg og dermed være uden signifikant indflydelse på anlæggets drift.

Bemærkninger

De anvendte koncentrationer i affaldet på hhv. 1 % og 2 % polystyrenskumplast med et beregnet indhold af brom på henholdsvis 0,78 % svarende til hhv. 0,008 og 0,016 % brom fordelt på alt det afbrændte affald, og kunne dermed kun ca. fordoble bromindholdet i det afbrændte MSW. Tilsvarende er indholdet af HBCDD i polystyrenplasten hhv. 1,12 % svarende til et gennemsnitligt tilsat HBCDD indhold i det afbrændte affald på hhv. 0,012 % og 0,022 %

Med disse lave koncentrationer, kan der vanskeligt opnås signifikante resultater for koncentrationsforskelle og massebalancer for så stort et anlæg.

Samme forskergruppe har i tidligere pilotforsøg på TAMARA anlægget (se afsnit 20.3), tilsat højere koncentration af XPS-skumplast (3 %) med højere HBCDD indhold end EPS, så brom-koncentrationen i affaldet var meget højere. På den baggrund undrer det, at der er anvendt så lave koncentrationer ved forsøgene i Würzburg.

20.5.2 Affaldsforbrændingsanlæggets indretning og driftsparametre

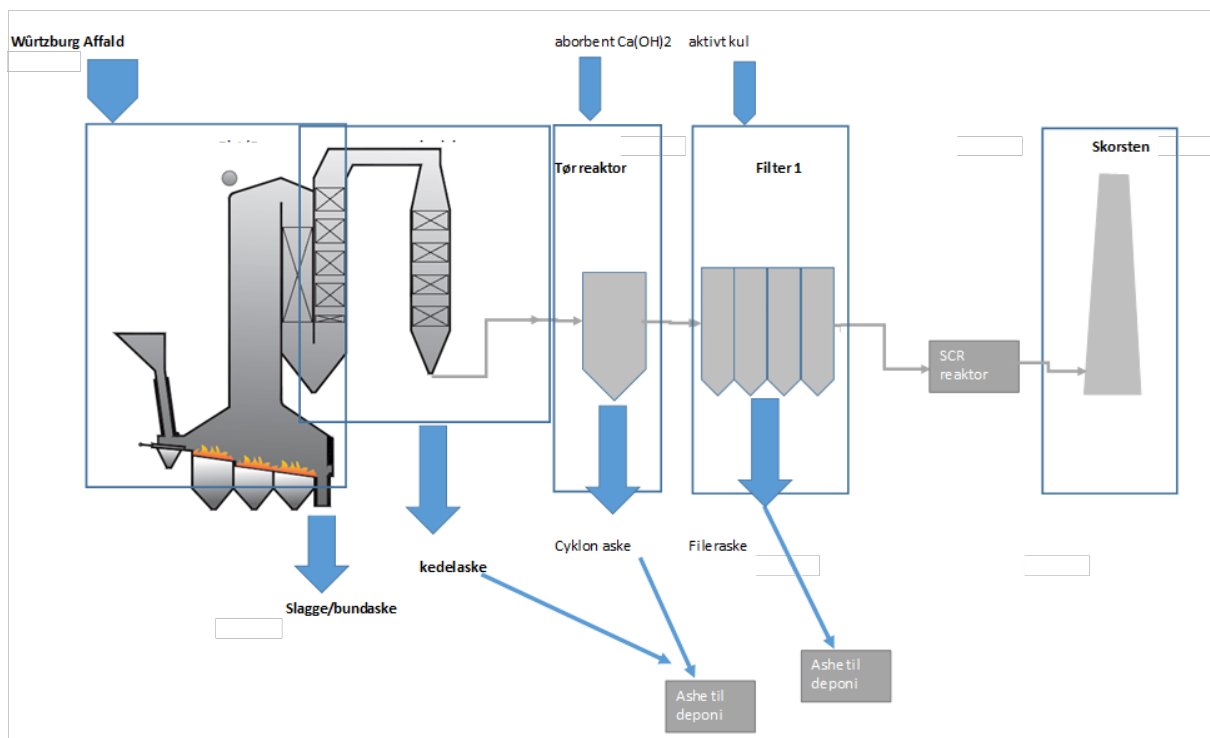
Forbrændingsanlægget i Würzburg (<http://www.zvaws.de/>) er 37 år gammelt. Det har siden 1993 været brugt til forsøg med samforbrænding med plastemballage, shredderaffald fra neddeling af biler, og elektronikskrot. Erfaringerne fra disse tidligere forsøg blev inddraget i denne undersøgelse, hvor Ovnlinje 1 blev brugt.

Ovnlinje 1 blev taget i brug i 1981 og den er udstyret med bevægelig rist, med en affaldskapacitet på 10 tons/time. Affaldets opholdstid på risten er omkring 2 timer. Den første del af risten er vandkølet og den sidste del er luftkølet.

Efter kedlen passerer røggassen gennem en cyklon, der fjerner de grove partikler fra røggassen. Røggassen fortsætter til en tørskrubber, hvor der tilsættes læsket kalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) og aktivt kul for at fjerne sure gasser, tungmetaller samt dioxiner og furaner fra røggassen i det efterfølgende posefilter. Inden

røggassen ledes til det fri føres den igennem SCR-anlægget, hvor ammoniak (NH_3) tilsættes for at fjerne indholdet af NO_x .

Slagge og flyveaske fra fyrrum fjernes via slaggetransportøren. Flyveaske fra kedlen føres til flyveaske-silo sammen med de grove partikler fra cyklonen. Restproduktet fra skrubberen føres til restprodukt-silo. Anlægget er vist i Figur 20.2



Figur 20.2 Indretning af Würzburg anlæg (Weel & Sandvig).

Figure 20.2 Process diagram for the Würzburg plant (Weel & Sandvig).

Inden forsøgene startede, havde linjen været lukket ned for ordinær vedligeholdelse.

Hver test varede 24 timer og der blev gennemført i alt fire forsøgsserier med og uden med forbrænding af plastskum med flammehæmmere.

Den første dag blev kun det affald, anlægget normalt modtager, forbrændt. De næste to dage var der samforbrænding af normalt affald med henholdsvis 1 % og 2 % polystyrenskum (PSF). PSF bestod af 50 % EPS og 25 % af hver af XPS typerne med et gennemsnitsindhold på 1,12 % HBCDD. Der blev afsluttet med igen kun at afbrænde det normale affald.

Temperaturerne i EBK-zonen var 900 - 1000 °C. Under hele forløbet var anlæggets drift normal

I Tabel 20.6 er en oversigt over hoveddata fra forsøgene.

Parameter	Enhed	Normalt affald	+1 % PSF	+2 % PSF	Normalt affald
Affaldsmængde	Ton/time	9,5	9,2	10,0	9,2
PSF	Kg/time	0	120	220	0
Primær luft	m ³ /time	26 500	25 800	25 900	25 500
Sekundær luft	m ³ /time	13 600	12 900	12 900	12 800
Temperatur	°C	912/924	913/912	900/903	933/932
Oxygen	Volume %	7,8	7,5	7,9	7,7
Damp	Ton/time	27,3	26,9	26,5	27,8

Tabel 20.6 Driftsparametre ved forsøgene i Würzburganlægget (Mark et al. 2015).

Table 20.6 Operation conditions during the test at the Würzburg plant (Mark et al. 2015).

Bemærkninger

Artiklens beskrivelse af forsøgsplaner og driftsforhold under forsøgene er studeret meget nøje. Der har også været gennemført besøg til anlægget i Würzburg for at skaffe information, om indretning og driftsforhold på anlægget kan sammenlignes med danske anlæg.

Undersøgelsens førsteforfatter er blevet kontaktet med henblik på at få adgang til data i en upubliceret baggrundsrapport, men det har ikke været muligt at få adgang til disse data.

I artiklen er nævnt, at der er udført flere forsøg end de rapporterede. Førsteforfatteren oplyser i forbindelse med denne rapport, at det ikke var muligt, at skaffe finansiering til analyse af alle de udtagne prøver, men at prøverne er gemt for senere analyse, i fald midlerne hertil skulle findes.

Anlægget drives og er udrustet med teknologier, der også kan genfindes på danske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg. Dog reduceres NO_x på mange danske anlæg i kedlen vha. SNCR-processen, hvor NH₃ tilsættes i kedlen ved temperaturvinduet 850 – 1050 °C. På dette anlæg anvendes SCR-processen, hvor NH₃ tilsættes i den rensede røggas ved betydeligt lavere temperatur (der er fastsat af katalysatoren). Denne forskel vurderes ikke at have betydning nedbrydning og dannelse af POP-stoffer.

Hvert enkeltforsøg havde en varighed på 24 timer. Dette er meget kort tid i betragtning af, at de forudgående pilotforsøg i TAMARA strakte sig over 3 uger.

Ved højest input af HBCDD kan man ud fra data beregne, at brændværdien var ca. 7 – 8 % lavere, hvilket også ses på EBK-temperaturen). Dette kan have været en medvirkende årsag til, at der er mere HBCDD i slaggen (ca. en fordobling), hvilket underbygger antagelsen om, at en øget andel af uforbrændte stoffer i slaggen skal tilskrives en lavere brændværdi.

20.5.3 Måleresultater

Der blev opsamlet prøver til analyse af røggassens indhold af metaller og af dioxin i rågassen efter kedlen og i rengassen før skorsten. Hver dag blev der opsamlet to prøver, fra kl. 8 til 14 og 14-18. Der blev endvidere udtaget til analyse prøver af faste affaldsfraktioner som slagge, flyveaske fra kedel samt posfilteraske.

Udvalgte gennemsnitlige måleresultater i testperioden ses i Tabel 20.7. Herudover var emissionen af TOC under $0,1 \text{ mg/m}^3$ ved referencetilstanden ($0 \text{ }^\circ\text{C}$, $101,3 \text{ kPa}$ og 11 \% O_2).

Parameter	Affald	CO	HCl	HBr	HF	SO ₂	PCDD/F	PBDD/F	PBCDD/F
Rågas (mg/m^3) (ng/m^3 for dioxiner)	Normalt affald	17 ± 4	781 ± 135	$1 \pm 0,7$	$2,5 \pm 0,7$	76 ± 8	1,84 ITEQ	<0,5 (<LOD)	11,6
	+ 1 % PSF	20 ± 8	565 ± 310	$2,7 \pm 0,6$	$0,9 \pm 0,4$	101 ± 63	3,05 ITEQ	<0,5 (<LOD)	59,4
	+ 2 % PSF	21 ± 3	632 ± 189	$5,8 \pm 2,1$	$0,8 \pm 0,3$	129 ± 64	3,31 ITEQ	<0,5 (<LOD)	110,8
Rengas AMS data (mg/m^3)	Normalt affald	9,0-14,6	5,0-7,5	na	na	0,8 -6,3	ir	ir	ir
	+ 1 % PSF	15,4-16,9	4,9-5,1	na	na	0,5 -1,7	ir	ir	ir
	+ 2 % PSF	14,3-18,3	4,7-6,0	na	na	1,3 -3,0	ir	ir	ir
Rengas SRM data (mg/m^3) (ng/m^3 for dioxiner)	Normalt affald	na	na	<0,25	0,42	na	0,0021 ITEQ	<0,5 (<LOD)	<1.1 (<LOD)
	+ 1 % PSF	na	na	<0,28	0,37	na	0,0004 ITEQ (<LOD)	<0,5 (<LOD)	<1 (<LOD)
	+ 2 % PSF	na	na	0,3	<0,25	na	<0,0002 ITEQ (<LOD)	<0,5 (<LOD)	<1 (<LOD)
Emissionsgrænse (mg/m^3)		50	10	-	1	50	0,1 ITEQ		

na = ikke analyseret

ir = ikke relevant

AMS: Automatisk Målende Systemer

SRM: Standard Reference Metode

LOD: Detektionsgrænse

m^3 angiver tør røggas ved referencetilstand (dvs. normalt tilstanden $0 \text{ }^\circ\text{C}$, $101,3 \text{ kPa}$ og ved et O_2 -indhold på 11 \%)

Tabel 20.7 Udvalgte gennemsnitlige røggasmåleresultater i testperioden (Mark et al. 2015).

Table 20.7 Selected mean flue gas concentrations measured during testing (Mark et al. 2015).

Ved samforbrændingsforsøgene blev der, som det ses i tabellen, konstateret en dosis-afhængig stigning af koncentrationen af de blandede brom-chlordioxiner (PBCDD/F) og en stigning af PCDD/F koncentrationen i rågassen. Tilsætning af PSF betyder næsten en fordobling af PCDD/F koncentrationer (ng I-TEQ/m³) og op til 10 gange mere af de blandede bromchlordioxiner i rågassen, dog som ng/m³ og ikke omregnet til I-TEQ/m³.

Disse dioxinresultater anses af undersøgelsens forfattere for at ligge indenfor det normale interval: 1-5 ng I-TEQ/m³ i rågas for "state-of-the-art" anlæg, som dette anlæg ifølge forfatterne tilhører. Der henvises i den forbindelse til tidligere samforbrændingsforsøg med blandet plastemballage i 1993/94, hvor dioxinkoncentrationerne i rågassen var 2,75-4,58 I-TEQ/m³, og med shredderaffald i 1997 var dioxinkoncentrationerne 1,8-6,7 I-TEQ/m³.

Tablet 20.8 viser data for målte HBCDD koncentrationer i in-og output.

Materiale	Enheder	MSW	MSW + 1 % PSF	MSW + 2 % PSF
EPS	g/kg	0	6,1 ± 0,7	6,1 ± 0,7
XPS1			11,1 ± 1,5	11,1 ± 1,5
XPS2			21,6 ± 1,8	21,6 ± 1,8
Bundaske	µg/kg	<1,4 (LOD)	<1,4 (LOD)	2,40 ± 0,24
Kedel- og køler- aske			2,30 ± 0,23	<1,4 (LOD)
Opsamlet flyve- aske			<1,4 (LOD)	<1,4 (LOD)
Rengas	ng/m ³	<0,5 (LOD)	2,60 ± 0,26	5,60 ± 0,56

LOD svarer her til grænse for kvantificering

Tablet 20.8 Indhold af HBCDD i in- og output (Mark et al. 2015).

Table 20.8 The concentration of HBCDD in in- and output streams (Mark et al. 2015).

Det fremgår af tabellen, at mange resultater var under kvantificeringsgrænsen, og at HBCDD tilsætningen kun ændrede koncentrationen i rengasser. Med lidt lavere detektionsgrænser havde billedet måske set anderledes ud.

I opsamlet flyveaske var indholdet af HBCDD under analysegrænsen. I bundasken var koncentrationen lidt forhøjet (2,4 ppb) i forsøget med 2 % PSF. I kedelasken detekteres HBCDD (2,3 ppb) kun i forsøget med tilsætning af 1 % PSF, koncentrationen ligger ved de to andre forsøg under metodens detektionsgrænse. I rågassen er der derimod en dosis-effekt sammenhæng med en tidobling af koncentrationen til 5,6 ng/m³ i forsøget med tilsætning af 2 % PSF.

Bemærkninger

Der ses klart forhøjede koncentrationer af PCDD/F i rågassen, når PSF tilsættes. Disse forhøjede koncentrationer betragtes som normale for samforbrænding på anlægget, hvilket giver anledning til forundring, idet bromtilsætning til affaldet ved andre undersøgelser diskuteret tidligere betyder, at dannelsen af PCDD/F nedsættes. Den meget lille tilsætning af brom ved forsøgene har tilsyneladende ikke været tilstrækkelige til at vise denne effekt.

Ifølge måleresultaterne er der 3-10 gange mere svovl i MSW end i et XPS produkt og endnu mindre i EPS. Dette stemmer ikke med, at tilsætningen af skumplast betyder en højere koncentration i rågassen før skrubber af svovldioxid. Overskud af svovldioxid i røggassen øger i øvrigt koncentrationen af hydrogenbromid (HBr), som vist i tidligere beskrevne pilotforsøg (se afsnit 0 og 19.4), og det kan forklare stigningen i HBr koncentrationen, der ses i Tabel 20.7.

Der blev målt en dosis-afhængig øget koncentration af blandede bromchlordioxiner (PBCDD/F, PXDD/F) i den urensede røggas (rågas), som ikke omtales af forfatterne. De opgiver kun PXDD/F resultater i masseenheder (ng) (masse), selvom de bromerede dioxiner har samme TEF-værdier som PCDD/F. Til gengæld var data for PCDD/F kun opgivet i TEQ og ikke også i masseenheder.

Der er ikke information om forekomsten af de enkelte congenere, så analyserne har muligvis ikke været congener-specifikke, hvad de ville have været i en normal videnskabelig publikation anno 2015. Rapportering af detaljerede analyseresultater savnes generelt i Mark *et al.* (2015).

De anvendte detektionsgrænser var ikke tilstrækkeligt lave til at detektere og kvantificere PBDD/F i rågas og rengas og af PBCDD/F i rengas.

Detektionsgrænsen for PXDD/F i **rengassen** er med 1 ng/m³ dobbelt så høj som den allerede for høje for PBDD/F. Dette på trods af de høje koncentrationer af PXDD/F fundet i **rågassen**. Dette betyder, at forfatterens konklusioner om, at samforbrændingen ikke gav anledning til øget udledning af dioxiner/furaner, og at grænseværdien er overholdt, ikke kan verificeres.

Der blev i øvrigt ikke publiceret data om indholdet af halogenerede dioxiner og furaner i slagge og restprodukter. Hvis rensningen af rågassen har været så effektiv, som oplyst, ville denne rensning resultere i øgede dioxinkoncentrationer i røggasrensingsrestprodukterne.

Analyser af HBCDD i restprodukter blev foretaget med metoder, der ikke var følsomme nok til at skaffe resultater, som kunne bruges til kvantitative massebalance beregninger.

Pilotforsøgenes resultater burde have overbevist de samme forskere om, at det var nødvendigt også at teste i længere tid og ved højere tilsætninger af HBCDD ved de senere fuldskalaforsøg, samt anvende tilstrækkeligt følsomme analysemetoder.

20.5.4 Massebalancer og destruktion

Der opstilles en massebalance for HBCDD på grundlag af resultater vedr. massestrøm vist i Tabel 20.9.

Materiale	Enheder	MSW	MSW + 1 % PSF	MSW + 2 % PSF
EPS	g/time	0	366 ± 46	671 ± 84
XPS1			333 ± 48	610,5 ± 88
XPS2			648 ± 63	1188 ± 115
Akkumuleret input			1347 ± 96	2470 ± 145
Bundaske	mg/time	3,08 ± 0,70	3,18 ± 0,75	5,94 ± 1,32
Kedel- og køleraske		0,44 ± 0,10	0,82 ± 0,18	0,55 ± 0,11
Opsamlet flyveaske		0,18 ± 0,04	0,18 ± 0,04	0,20 ± 0,04
Renset røggas		0,031 ± 0,006	0,18 ± 0,04	0,36 ± 0,07
Akkumuleret output		3,80 ± 0,70	4,36 ± 0,82	7,04 ± 1,33
Destruktionseffektivitet DE	%	-	99,999	99,999

Tabel 20.9 Massestrøm og destruktionseffektivitet for HBCDD (Mark et al. 2015).

Table 20.9 Mass balance and destruction efficiency for HBCDD (Mark et al. 2015).

Forfatterne beregnede destruktionsgraden af HBCDD til 99,999 % i disse forsøg med små mængder HBCDD.

Bemærkninger:

Destruktionsgraden beregnes til 99,999 % på baggrund af data, som i mange tilfælde er under analysegrænsen, og dermed er ubestemte. Beregningen af destruktionsgrad på basis af detektionsgrænser kan opfattes som konservativ og på den måde worst case, men da forfatterne har valgt en analysemetode med højere detektionsgrænser end ved tilsvarende forsøg (25 gange højere end Takagami *et al* (2014) i afsnit 20.4 og 250 gange højere end ved forfatterens egne forsøg på Tamara anlægget) sår det tvivl om analysemetodens egnethed og hvorvidt de anvendte værdier er korrekte. Det er derfor usikkert om data kan bruges til beregning af destruktionsgraden. Endvidere udstyres disse ubestemte data med en standard deviation, hvilket er usædvanligt.

EBK-temperaturen varierede mellem 900 - 1000 °C, hvilket er over kravet på 850 °C til konventionelle anlæg.

Undersøgelsen virker umiddelbart som meget kvalificeret, men den utilfredsstillende rapportering og relativt lille tilførsel af polystyrenskumplast, HBCDD og dermed brom betyder manglende udsagnskraft. For mange data er under de for høje detektionsgrænser.

De mange mangler betyder, at undersøgelsen ikke kan bruges til at vise, i hvilket omfang HBCDD brugt som flammehæmmer i polystyrenplast destrueres i et affaldsforbrændingsanlæg og i hvilket omfang der herved dannes chlor- eller bromdioxiner.

20.6 Vurdering og konklusioner vedrørende destruktionsgrad og dioxindannelse for HBCDD.

20.6.1 Laboratorieforsøg

Der foreligger laboratorieforsøg af den termiske nedbrydning af HBCDD fra Tyskland, USA og Japan.

20.6.1.1 *Destruktionsgrad*

HBCDD er ikke særligt termisk stabilt og begynder at blive nedbrudt ved temperaturer under 300 °C og frigiver herved HBr.

HBCDD anvendt som flammehæmmer i XPS blev nedbrudt fuldstændigt (DE >99,99 %), når materialet blev forbrændt ved >800 °C i få sekunder. Ved højere temperatur og eksponering over længere tid var destruktionsgraden endnu større.

20.6.1.2 *Dioxindannelse*

Teknisk HBCDD kan indeholde 20 ppb TetraBDF og 30 ppb pentaBDF som urenhed.

Ved opvarmning til 700 °C afgasser teknisk HBCDD bromerede dioxiner (PBDD/F), især tri- til hexaBDF, men også tri- og tetraBDD.

Der er i en enkelt undersøgelse konstateret dannelse af bromerede polycykliske aromatiske hydrocarboner (Br-PAH) ved forbrænding ved >800 °C i få sekunder. Undersøgelser i pilotanlæg og fuldskalaanlæg har ikke ledt efter disse stoffer.

20.6.2 Forsøg i pilotanlæg

Der findes undersøgelser fra pilotforbrændingsanlæg i Sverige, Tyskland og Japan.

20.6.2.1 *Destruktionsgrad*

Destruktionsgraden af HBCDD blev kun undersøgt i den ene af disse undersøgelser med samforbrænding ved 900 °C af RDF med 3 % EPS eller 3 % XPS indeholdende HBCDD. På basis af måledata fra begge forsøg blev destruktionsgraden beregnet til >99,9999 %.

20.6.2.2 *Dioxindannelse*

Ved afbrænding af affald uden HBCDD ved > 800 °C blev der dannet chlorerede dioxiner (PCDD/F). Ved tilsætning af HBCDD til dette basisaffald blev der i forsøgene også dannet bromerede dioxiner (PBDD/F) og blandede bromchlordioxiner (PXDD/F, PBCDD/F), samtidigt med at tilstedeværelsen af brom betød mindre dannelse af chlordioxiner. Dibenzofuran congenere (PCDF, PBDF, PXDF) var mere forekommende end dibenzo-p-dioxin congenere (PCDD, PBDD, PXDD).

Oprindelsen af brom havde generelt ingen indflydelse på dioxindannelsen. Det afgørende var brom-koncentrationen og temperaturen. Jo højere brom-koncentration, des mere dioxin blev dannet ved afkøling af røggassen fra >800 °C til 250 °C.

20.6.3 Undersøgelse i konventionelt forbrændingsanlæg

Der foreligger kun en enkelt undersøgelse foretaget på et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg beliggende i Würzburg, Tyskland.

Undersøgelse har en række svagheder og mangler:

- Der er medforbrændt relativt små mængder HBCDD, hvad der vanskeliggør opnåelse af signifikante forskelle mellem de forskellige forsøgsscenerier.
- De kemiske analysemetoders detektions- eller kvantificeringsgrænser er i flere tilfælde for høje, så mange måleresultater er under disse grænser.
- Indholdet i de relevante stofstrømme er dermed ubestemte, hvad der betyder stor usikkerhed og manglende anvendelighed - også af de øvrige data.
- Der foreligger ikke analyseresultater for indholdet af dioxiner og furaner i restprodukter.

Undersøgelsen er udført ved temperaturer i EBK på 900 - 1000 °C, hvilket er højere end kravet på 850 °C fra myndighederne til konventionelle anlæg, der forbrænder hovedsageligt ikke-farligt og forbrændingsegnet affald.

Det skal bemærkes at, der findes en upubliceret baggrundsrapport, som indeholder flere oplysninger om forsøgene, der kunne være af betydning for denne vurdering. Det har ikke været muligt at få adgang til denne rapport uden betaling, da den er sponsorernes ejendom. Der er endvidere udført flere forsøg end de rapporterede i Mark *et al.* 2015, men da det ikke var muligt at skaffe finansiering til analyse af alle de udtagne prøver, blev prøverne gemt for senere analyse, i fald midler hertil skulle findes. Endelig bemærkes det, at nærværende undersøgelse er den vigtigste reference for EU-kommissionen og Stockholm/Basel Konventionen i forhold til samforbrænding af affald med HBCDD på konventionelle affaldsforbrændingsanlæg.

20.6.3.1 *Destruktionsgrad*

Der er opstillet en massebalance for HBCDD og destruktions effektiviteten DE for HBCDD bliver i undersøgelsen beregnet til 99,999 % på baggrund af massestrøm data, som i mange tilfælde bygger på måleresultater af HBCDD under analysegrænsen, og derfor er ubestemte. Disse ubestemte data benyttes til beregningen af DE og udstyres endda med ikke-eksisterende standard afvigelser (SD).

Det er sandsynligt, at det meste HBCDD i affald destrueres ved forbrænding ved temperaturer på 900 - 1000 °C og derover. De udførte undersøgelser i Würzburg kan imidlertid ikke benyttes til at underbygge eller dokumentere dette og særlig ikke den påståede DE på 99,999 % idet der er tilsat meget lave koncentrationer af HBCDD til undersøgelserne og der tilmed er anvendt analysemetoder med meget høj detektionsgrænse, hvorved det ikke er muligt at bedømme om der er en effekt af tilsætningen.

20.6.3.2 *Dioxindannelse*

Der ses klart forhøjede koncentrationer af PCDD/F i rågassen, når PSF tilsættes. Disse forhøjede koncentrationer betragtes som normale for anlægget, hvilket giver anledning til forundring, idet der ved an-

dre undersøgelser diskuteret ovenfor betyder bromtilsætning til affaldet, at dannelsen af PCDD/F ned-sættes. Forfatteren opgiver kun PCDD/F data som ng I-TEQ (effektmål). Måske ville billedet have været anderledes, hvis forfatterne også havde rapporteret data i masseenheder (ng).

Der blev målt en dosis-afhængig øget koncentration af blandede bromchlordioxiner (PBCDD/F, PXDD/F) i røggassen, som ikke omtales af forfatterne. De opgiver desuden kun PXDD/F resultater i masseenheder (ng/m³) og ikke i TEQ.

Rapportering af detaljerede analyseresultater savnes generelt i Mark *et al.* (2015), det skal i den forbindelse bemærkes, at der ikke er information om forekomsten af de enkelte congenere, så analyserne har formentligt ikke været congener-specifikke, hvilket ville have været ønskværdigt.

For bestemmelse af PBDD/F i røggas anvendes en for høj detektionsgrænse, hvilket gør kvantificering er umulig.

Detektionsgrænsen for PXDD/F i **rengassen** er med 1 ng/m³ meget høj, og dobbelt så høj som den allerede for høje for PBDD/F. Dette på trods af de høje koncentrationer af PXDD/F fundet i **rågassen**. Dette betyder, at forfatternes konklusioner om, at samforbrændingen ikke gav anledning til øget udledning af dioxiner/furaner, og at grænseværdien for emission er overholdt, ikke kan verificeres. For PCDD/F viser undersøgelsen, at grænseværdien på 0,1 ng TEQ/Nm³ overholdes med god margin.

Der blev i øvrigt ikke publiceret data om indholdet af halogenerede dioxiner og furaner i slagge og restprodukter. Hvis rensningen af rågassen var så effektivt, som oplyst, ville denne rensning resultere i øgede dioxinkoncentrationer i restprodukterne.

20.6.4 Samlet konklusion for HBCDD

20.6.4.1 *Destruktionsgrad*

HBCDD er som nævnt tidligere ikke særligt termisk stabilt, og både laboratorieforsøg, pilotforsøg og en fuldskalaundersøgelse underbygger tilsammen formodningen om, at det meste HBCDD i plastaffald destrueres ved forbrænding ved temperaturer på 900 – 1000 °C og 2 sekunders opholdstid i et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg 850 °C. En destruktion på >99,9 % er sandsynlig og dokumenteret ved laboratorie- og pilotanlægsforsøg, der viser højere destruktionsgrad, men de udførte fuldskalaundersøgelser kan ikke benyttes til at underbygge eller dokumentere den påståede DE på 99,999 % idet der kun er tilsat ubetydelige mængder HBCDD ved forsøgene og detektionsgrænserne for de anvendte analysemetoder er så høje, at de ikke kan anvendes til dokumentation af eventuelle forskelle mellem afbrænding med og uden tilsætning af HBCDD-holdigt affald.

Massebalancen fra forsøg i fuldskalanlæg kan ikke overføres til konventionelle danske anlæg idet indholdet af HBCDD i mange af restproduktstrømmene er under analysemetodens detektionsgrænse. Da der skulle være bevaret prøver fra forsøgene, vil det være muligt at analysere disse prøver med bedre og mere følsomme analysemetoder, så resultaterne kan være brugbare.

20.6.4.2 *Dioxindannelse*

Ved forbrænding af HBCDD holdigt affald sker der en nydannelse af bromerede og blandede bromchlordioxiner i røggassen afhængigt af temperaturen og bromindholdet i affaldet.

På baggrund af de udførte undersøgelser, herunder forsøgene i Würzburg, vurderes det for sandsynligt, at samforbrænding af affald med HBCDD, svarende til 0,02 % brom, i et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg med moderne røggasrensingsanlæg kan være i stand til at holde den samlede luftemission af halogenerede dioxiner og furaner under grænseværdien på 0,1 ng TEQ/Nm³, selv hvis de bromerede og blandede forbindelser medregnes med deres nye TEF værdier. Rensningsprocessen vil imidlertid resultere i restprodukter med et øget dioxin-indhold.

21 AFFALDSFORBRÆNDING AF PERFLUOROCTANSULFONSYRE (PFOS) MV.

Der foreligger ingen undersøgelser af, hvad der sker med PFOS i et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg. Der findes kun oplysninger fra laboratorieforsøg i mindre skala.

Der findes imidlertid oplysninger om forbrænding i fuldskala anlæg af de beslægtede forbindelser med en perfluor- eller perfluor-chlor-kæde, som findes i fx fluorpolymere og (chlor)fluorcarboner (CFC).

Da resultater af undersøgelser af disse stoffer kan indikere, hvad der sker ved forbrænding af PFOS med en beslægtet perfluoralkylkæde, er der i det følgende også en gennemgang af litteratur vedrørende forsøg, der omhandler disse beslægtede stoffer.

21.1 Laboratorieundersøgelser af den termiske stabilitet

21.1.1 Nedbrydning af PFOS og sulfonamider i en laboratoriereaktor

I en laboratorieundersøgelse er nedbrydning af kaliumsaltet af PFOS samt to PFOS afledede sulfonamider af en fortrolig sammensætning (FC-1398 og FC-807a) undersøgt i et reaktorsystem i laboratorieskala, der af forfatterne anses for at simulere et fuld-skala-forbrændingsanlæg for farligt affald (Yamada & Taylor, 2003).

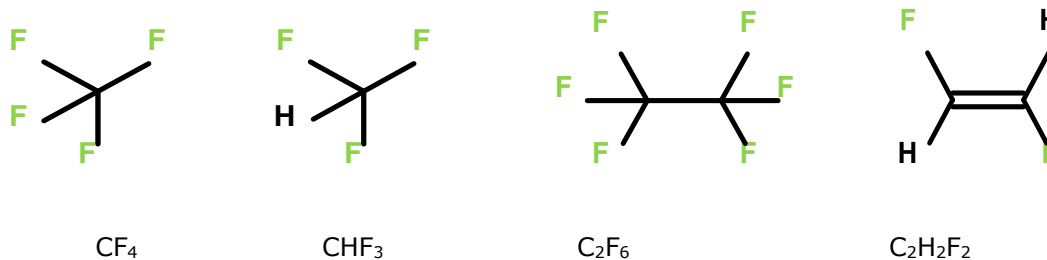
Samme opstilling er ligeledes benyttet i andre forsøg med forsøg med forgasning af telomere, se afsnit 21.3.

I den primære forbrændingszone var temperaturen 400 °C for at fordampe stofferne, og i den sekundære forbrændingszone var temperaturen 600 eller 900 °C med lufttilførsel. Forbrændingsgasserne blev opsamlet i et PUF-rør. Prøvemængde var fra 0,5 til adskillige mg af materialet.

Ved opvarmning til 600 °C blev der dannet lavmolekylære fluorforbindelser. Det var især C₁- og C₂-fluoralkanerne: Trifluormethan (CHF₃), tetrafluormethan (CF₄) og hexafluorethan (C₂F₆). De er alle potente klimagasser. Global Warming Potential (GWP) for CF₄ er f.eks. 6500 gange større end CO₂ og stoffets atmosfæriske levetid er 50.000 år.

Ved PFOS forsøgene blev der også dannet 1,1-difluorethen. Ved nedbrydningen af sulfonamiderne dannede også fluorbenzen og 1,2-difluorethen (for FC-1395). Ved opvarmning til 900 °C var dannelsen af disse simple fluorgasser meget mindre.

Nogle strukturformler er vist i Figur 21.1.



Figur 21.1 Strukturformler for drivhusgasser dannet ved nedbrydning af PFOS derivater.

Figure 21.1 Structural formulas for greenhouse gasses formed from decomposition of PFOS derivatives.

Ved opvarmning til 600 °C og 900 °C var destruktionsraten af PFOS henholdsvis 99,6 % og 99,95 %. Hovedparten (100 ± 25 %) af svovl-indholdet i stofferne blev omdannet til SO₂.

Ved opvarmning og nedbrydning af sulfonamiderne blev der ikke dannet PFOS, kun de simple fluorcarbon gasser.

Bemærkninger

I dette mindre laboratorie reaktorsystem begyndte nedbrydningen af kaliumsaltet af PFOS ved 400 °C, og destruktionsraten var næsten fuldstændig (99,6 %) ved 600 °C og fuldstændig (99,95 %) ved 900 °C.

Nedbrydningsprodukterne var fortrinsvis simple fluorcarboner, som CF₄, CHF₃, C₂H₂F₂ og C₂F₆, der er potente klimagasser.

De undersøgte sulfonamider blev ligeledes nedbrudt ved disse temperaturer til lignende eller beslægtede simple fluorcarboner.

Koncentrationen af PFOS i gassen fra reaktoren viste, at der ikke blev dannet noget, idet niveauerne var under detektionsgrænsen.

21.1.2 Opvarmning af PFOS sammen med calciumforbindelser

Der findes tre undersøgelser af den samme forskergruppe om dette emne udført i pilotanlæg. I den første publikation (Wang *et al.* 2011) oplyses det, at kaliumperfluoroktansulfonat (K-PFOS) normalt ved opvarmning til 425 °C dekomponerer til flygtige fluorcarboner, fx CF₄ og C₂F₆. Dette kan sammenlignes med, at polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon™) dekomponerer på samme måde og danner samme stoffer ved 480 °C.

Hvis der sammen med PFOS bliver tilsat læsket kalk, Ca(OH)₂ blev temperaturen for dekomponering af PFOS sænket til 325 °C, og der blev dannet calciumfluorid (CaF₂) i stedet for de flygtige fluorcarboner. Ved højere temperatur dannedes mere CaF₂.

I en senere, opfølgende artikel (Wang *et al.* 2013) blev PFOS i spildevandsslam ophedet i op til 15 minutter til henholdsvis 400 °C og 900 °C. Efter 1 minuts ophedning til 900 °C var 97 % af PFOS indholdet i slammet nedbrudt. PFOS blev igen nedbrudt til simple fluorcarboner, og i massespektret blev der identificeret 8 forskellige mindre fluorcarbon fragmenter.

I den seneste undersøgelse af samme forfattere undersøges den termiske nedbrydning af perfluor-oc-tansulfonat (PFOS) igen ved tilstedeværelse af calcium-forbindelser ved et temperaturinterval på 300-900 °C (Wang *et al.* 2015).

Hovedparten af de flygtige fluorforbindelser (HF, fluorcarboner), der dannes ved fuldstændig nedbrydning af PFOS og andre perfluoralkylforbindelser (PFAS), fanges som calciumfluorid (CaF₂) af de tilsatte calciumforbindelser. Mest effektive i den forbindelse var de mest basiske forbindelser: Calciumoxid (CaO, "brændt kalk") og calciumhydroxid (Ca(OH)₂, "læsket kalk") i forhold til calciumcarbonat ("kalk").

I artiklen undersøges også, hvad der sker med polytetrafluorethylen (PTFE f.eks. Teflon®) i samme proces. Det viste sig, at PTFE blev nedbrudt og mineraliseres på samme måde, men lettere end PFOS, og processen fremmes med stigende temperatur.

Bemærkninger

I pilotanlægget blev kaliumsaltet af PFOS nedbrudt ved 425 °C. Efter tilsætning af læsket kalk blev PFOS nedbrudt allerede ved 325 °C.

Efter 1 minuts ophedning til 900 °C var 97 % af PFOS indholdet i spildevandsslam nedbrudt.

Der blev i alle tilfælde dannet simple fluorcarboner som nedbrydningsprodukter. Stoffer som er potente klimagasser

Fluorpolymeren PTFE (se næste afsnit) blev nedbrudt på samme måde som PFOS.

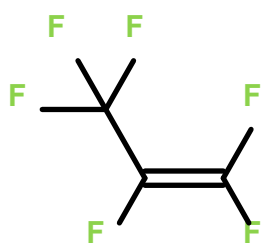
21.2 Termisk stabilitet af fluorpolymere

Perfluoralkylkæden i f.eks. polytetrafluorethylen (PTFE, f.eks. Teflon®), er den samme som i PFOS, men meget længere. PTFE blev i laboratorieundersøgelser nedbrudt ved ophedning til temperaturer over 360 °C, især til hexafluorpropen og trifluoreddikesyre (Ellis *et al.* 2001). I forsøgene blev små stykker på 2 gram af polymeren i et kvartsrør placeret i en ovn. I løbet af en times tid blev prøven gradvist under lufttilførsel opvarmet til 500 °C, og de dannede stoffer blev opsamlet og analyseret med GC-MS og NMR.

Der er siden lavet mange flere undersøgelser af stabiliteten af fluorpolymere ved pyrolyse, termolyse og forbrænding. Der er et ældre forsøg med afbrænding i fuld skala af 30 kg kabler isoleret med Teflon® i 30-40 minutter sammen med bl.a. 110 kg træ (Clarke *et al.* 1992). Temperaturen var over 800 °C det meste af tiden med max. på 900 °C. Der blev især dannet tetrafluormethan (CF₄), trifluormethan (CHF₃), hexafluorethan (C₂F₆) og tetrafluorethylen (C₂F₄, Teflon monomeren). Der vil formentligt også dannes hydrogenfluorid (HF), som under betingelserne vil reagere med kvarts/glas og danne fluorsilicater og siliciumtetrafluorid (SiF₄).

I en anden laboratorieundersøgelse blev mindre mængder af PTFE forbrændt ved temperaturer op til 800 °C. Der blev dannet carbondioxid (CO₂), hydrogenfluorid (HF), carbonyldifluorid (COF₂), CF₄, C₂F₄, SiF₄ og diverse carbonhydrider. Der er tale om potente drivhusgasser (Conessa & Font 2001).

En lidt nyere undersøgelse omhandlede både pyrolyse af PTFE og ved forbrænding med tilført brændsel ved 850 °C (Garcia *et al.* 2007). Ved pyrolysen blev der dannet 82 % C₃F₆ (hexafluorpropen) og 12 % af monomeren C₂F₄, mens der ved forbrændingen blev dannet mest (26-68 %) hexafluorethan (C₂F₆) og mindre mængder 1-trifluormethyl-1,2,2-trifluorethen (C₃F₆) og CF₄, svarende til undersøgelsen ovenfor. Nedbrydningen af PTFE og nydannelsen af fluorcarboner afhang af temperaturen indenfor temperaturintervallet 750-1050 °C, hvor dannelsen af fluorcarbonerne blev formindsket fra 86 % til 22 % pga. bedre udbrænding af carbon. Der blev dannet mest C₂F₆ og CF₄ vist tidligere. Formel for C₃F₆ ses i Figur 21.2



C₃F₆

Figur 21.2 Strukturformel for C₃F₆.

Figure 21.2 Structural formula for C₃F₆.

Bemærkninger

Polytetrafluorethylen (PTFE) indeholder den samme perfluoralkylkæde som PFOS; den er blot meget længere i PTFE, som bliver termisk nedbrudt på samme måde som PFOS. Nedbrydningen af PTFE starter ved temperaturer over 360 °C og er fuldstændig ved 750-1050 °C.

Nedbrydningsprodukterne er i de fleste tilfælde simple fluorcarboner sammenlignelige med dem, der dannes fra PFOS. Jo højere temperatur, des færre fluorcarboner blev dannet.

21.3 Termisk stabilitet af fluortelomere

Fluortelomere er polyfluoralkylforbindelser, der indeholder en termisk stabil perfluoralkylkæde, men telomere indeholder derudover en kort ikke-fluoreret alkylkæde samt en funktionel gruppe. Disse stoffer kan nedbrydes til perfluoralkylcarboxylsyrer, f.eks. nedbrydes 8:2 FTOH til perfluorooctansyre/octanoat (PFOA), som nyligt er blevet klassificeret som POP-stof.

En amerikansk forskergruppe med deltagelse fra industrien studerede den termiske nedbrydning af 8:2 fluortelomer-acrylat-baserede imprægneringsmidler pålagt tekstilartikler og papir ved ophedning i samme avancerede termiske laboratorie reaktorsystem som vist ovenfor for PFOS (Yamada *et al.* 2005).

Materialet blev fuldt gassificeret ved 600 °C. Studiet blev foretaget med en 4 mg prøve af et imprægneret tekstilmateriale og ved temperaturer på fra 600 °C til omkring 1000 °C med 2 sekunders opholdstid og lufttilførsel for at imitere affaldsforbrænding så tæt som muligt.

De kortere fluorcarboner og drivhusgasser: CF₄ og C₂F₆ blev identificeret med massespektrometri. HF blev ikke selv identificeret, men SiF₄ dannet af HF og glasmaterialet blev bestemt. Koncentrationen af perfluorooctanoat (PFOA), der normalt er et nedbrydningsprodukt af den pågældende fluortelomere i naturen, var under detektionsgrænsen. Destruktionen af det imprægnerede og af det ubehandlede tekstilmateriale blev begge angivet til 99,9 %.

Bemærkninger

Denne undersøgelse er stort set kvalitativ, forvirrende og meget vanskelig at gennemskue.

Der mangler oplysninger, og det er en meget lille prøve med lav koncentration af imprægneringsmiddel, der er undersøgt. Dette betyder, at detektionsgrænser bliver for høje og for mange data ikke kan kvantificeres.

Artiklens påstand om at,

- 1) PFOA ikke vil overleve betingelserne i et normalt forbrændingsanlæg, og
- 2) fluortelomer-imprægnerede tekstiler og papirer ikke vil være en væsentlig kilde til PFOA i miljøet, giver artiklen ikke tilstrækkeligt belæg for.

Da der er tale om laboratorieundersøgelser, kan resultaterne ikke direkte overføres til konventionelle danske affaldsforbrændingsanlæg.

I en senere svært læselig undersøgelse af samme forskere, og med det samme reaktorsystem, var resultaterne lignende for to blandinger af telomer-baserede polymere (polyfluorheptylacrylater) opvarmet til 1000 °C (Taylor *et al.* 2014). Der var kun muligt at måle emission af hydrogenfluorid (HF). Derfor konkluderede forfatterne, at affaldsforbrænding ikke kunne være en kilde til PFOA i miljøet, og at PFOA ikke bliver dannet ved forbrænding af denne type affald, så det kan afbrændes uden problemer i et normalt affaldsforbrændingsanlæg.

Bemærkninger

Denne næsten ulæselige undersøgelse indeholder meget få brugbare data. Der er ingen massebalance eller destruktionsdata for polymeren.

I denne undersøgelse med opvarmning til 1000 °C kunne kun påvises HF som nedbrydningsprodukt. I den netop gennemgåede undersøgelse af de samme forfattere (Yamada *et al.* 2005), kunne der imidlertid ikke måles HF. Dette tyder ikke på reproducerbarhed af forsøgene.

Begge forsøgene kan kun bruges til at konkludere, at PFOA ikke kunne måles i emissionen med de anvendte detektionsgrænser.

Resultaterne fra undersøgelsen i denne lille laboratoriereaktor kan ikke direkte bruges til vurdering af, hvorvidt PFOS (eller PFOA) destrueres ved 850 °C ved forbrænding i konventionelle danske affaldsforbrændingsanlæg.

Der findes endnu en undersøgelse af den termiske nedbrydning i laboratoriet af polymere fluortelomer acrylater med en lidt kortere fluoralkyl kæde (C₆) (Zuev *et al.* 2006). Ved ophedning af poly[6:2 fluortelomer acrylat] og poly[6:2 fluortelomer methacrylat] til 450-750 °C var hovedprodukterne monomerne 6:2 fluortelomer-acrylat og 6:2 fluortelomer-methacrylat, men der blev bl.a. også dannet tetrafluorethylen (C₂F₄), difluorethylen (C₂H₂F₂), fluorerede cyclohexaner samt 6:2 fluortelomeralkoholer ved hydrolyse af esterbindingen.

Bemærkninger

Polymere fluortelomere med kortere perfluorcarbonkæde blev ligeledes nedbrudt ved 450-750 °C til fluorcarboner samt til fluortelomeralkohol (FTOH).

21.4 Norske fuldskala undersøgelser af forbrænding af fluorpolymere

Det norske Institut for Luftforskning (NILU) udarbejdede i 2009 en litteraturred rapport om emissioner fra afbrænding af fluorpolymere materialer med fokus på emission af drivhusgasser (Huber *et al.* 2009). Rapporten konkluderer, at det ikke er muligt at komme med troværdige estimater af emissionen af drivhusgasser fra afbrænding af fluorpolymere i affaldet fra norske affaldsforbrændingsanlæg.

Denne rapport blev efterfulgt af en anden rapport (Otterlei *et al.* 2011). Heri rapporteres resultater af konkrete målinger i røggassen af de mest sandsynlige nedbrydningsprodukter fra polytetrafluorethylen (PTFE), som er C₂F₆ og CF₄, på det norske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg, Klemetsrud Waste-to-Energy Plant ved Oslo. Anlægget er omtalt tidligere i kapitel 14.9 om PBDE.

Analyserne påviste spor af begge stoffer, men stofferne kunne ikke kvantificeres. Alle resultater var under de meget høje detektionsgrænser på <0,01 og <0,06 mg/Nm³, og der var interferens. Desuden var den analytiske genfindning usikker.

Fremgangsmåden og hvor i anlægget prøvetagning af røggassen fandt sted, er ikke tydeligt beskrevet i rapporten. Det nævnes, at tre prøver hver af 10 minutters varighed blev opsamlet den ene dag, og fem prøver blev opsamlet i op til 41 minutter en anden dag mere end en måned senere. Opsamlingen skete i aluminiumsbelagte poser af Teflon. Der var vanskeligheder med at opsamle gasserne, og den første prøvetagning måtte kasseres.

Bemærkninger

Formålet med undersøgelsen var tilsyneladende at fastslå bidraget fra de mest sandsynlige nedbrydningsprodukter af fluorpolymere/polytetrafluorethylen (PTFE) ved affaldsforbrænding, som er C₂F₆ og CF₄ til den samlede menneskeskabte emission af drivhusgasser i Norge.

Der var ikke oplysninger om koncentrationen af fluorpolymere i affaldet, som blev brændt.

Der var betydelige problemer med prøvetagning, og analysemetoden var for ufølsom. Analysere-sultaterne må derfor anses for ubrugelige i forhold til en vurdering af, hvad der sker ved forbrænding af fluorpolymere i konventionelle affaldsforbrændingsanlæg.

Det blev alligevel konkluderet på baggrund af denne mangelfulde undersøgelse, at betydningen af emission af klimagasser fra affaldsforbrænding var meget begrænset/ubetydelig.

Resultaterne kan ikke bruges til vurdering af, hvorvidt PFOS destrueres ved forbrænding i konventionelle danske affaldsforbrændingsanlæg.

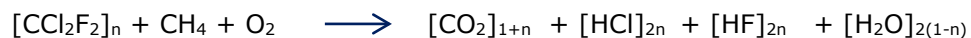
21.5 Chlorfluorcarboner (CFC) mv. i forbrændingsanlæg

De kortkædede persistente chlorfluorcarboner (CFC) er både ozonlagsskadede og drivhusgasser, og de rene fluorcarboner (FC) er drivhusgasser. Begge stofgrupper er beslægtede med PFOS. Der findes tilsyneladende ingen undersøgelser af nedbrydning i forbrændingsanlæg af rene fluorcarbon-gasser uden chlor, der ellers er mest beslægtet med PFOS.

Skæbnen af nogle chlorfluorcarboner i et forbrændingsanlæg er undersøgt i flere tilfælde. Det viser sig, at når chlorfluorcarboner udsættes for oxiderende forhold i et affaldsforbrændingsanlæg, der opererer ved 850 °C i efterforbrændingskammeret, destrueres stofferne oftest, men der kan tilsyneladende i nogle tilfælde dannes små mængder chlor- og fluoranaloge dioxiner/furaner (PFDD/F) som biprodukt.

21.5.1 Forbrænding af CFC i tysk pilotanlæg

Der foreligger en tidlig undersøgelse, som konkluderer, at for CFC-gasserne trichlorfluormethan (CFC-11) og 1,1,2-trichlor-1,2,2-trifluorethan (CFC-113) var nedbrydningen mere end 99,9 % ved en temperatur på 850 °C i det tidligere omtalte tyske pilotforbrændingsanlæg Tamara (Rittmeyer og Vehlow 1993). Nedbrydningsprodukterne var HF og HCl. Reaktionen blev teoretisk angivet som:



Der blev udført forsøg ved forbrænding af 9 kg/h "raw compost fraction" og af RDF hovedsageligt indeholdende papir med varierende tilsætning af CFC. Brændværdi og sammensætning svarede til "normal municipal solid waste". Forbrændingsforsøgene blev udført ved temperaturer i ovnen mellem 800 og 1100 °C.

Røggasmålingerne af CFC mv. blev foretaget efter posefilter passage og før skrubber. Det forventedes ikke, at der skete en reduktion af CFC over anlæggets vådskrubber. Der var ingen eller kun ringe sammenhæng mellem mængden af tilført CFC og indholdet i røggassen, og der blev beregnet en destruktion af CFC på 99,95 %. Der blev ikke målt øgede emissioner af dioxiner ved forbrænding af CFC.

Til sammenligning blev der også udført forsøg med tilsætning af CFC-11 på et fuldskalaaffaldsforbrændingsanlæg (MSWI). Materiale blev tilført via forbrændingsluften i et område i kedlen, hvor der var god opblanding inden røggassen fik tilsat sekundærforbrændingsluft. Der er ikke oplysninger om anlæg og brændsel. Ved forsøgene på affaldsforbrændingsanlæggene blev fundet en destruktion af CFC stofferne på 99,97 %.

Bemærkninger

Denne undersøgelse viser, at chlorfluorcarbonerne (CFC-11 og CFC-113), der er beslægtet med PFOS, nedbrydes fuldstændigt (DE 99,9 %) ved en temperatur på 850 °C i et pilotanlæg og til 99,97 % i et normalt affaldsforbrændingsanlæg.

Nedbrydningsprodukterne var hydrogenfluorid (HF) og hydrogenchlorid (HCl).

Det må forventes, at PFOS' fluorcarbon kæde, som ikke indeholder den svagere C-Cl binding, er mere stabil og nedbrydes vanskeligere end CFC.

Da der er tale om pilotanlægsundersøgelser, kan de ikke helt forudsige situationen i et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg, men destruktionsgraden genfindes ved forsøg på et MSWI-anlæg. Der er dog kun få oplysninger om dette forsøg i artiklen.

21.5.2 Forbrænding af polystyrenskum med CFC i tysk pilotanlæg

Opskumning af XPS blev indtil omkring 1988 foretaget med ozonlagsskadende trichlorfluormethan (CFC-11) og dichlordifluormethan (CFC-12). Senere 1990'erne blev disse stoffer erstattet med de mindre ozonlagsskadende chlordifluormethan (HCFC-22) og 1-chlor-1,1-difluorethan (HCFC 142b). Efter år 2000 blev disse stoffer imidlertid erstattet af klimagassen 1,1,1,2-tetrafluorethan (HFC-134a), men denne er nu også under udfasning. Et nyt, muligt alternativ er: "hydrofluorolefin (HFO-1234ze)", dvs. en fluoralken, men med begrænset "global warming potential (GWP)" (Gibson 2015).

En undersøgelse af samforbrænding af husholdningsaffald med udpresset polystyrenskum (XPS) indeholdende bl.a. CFC og HBCDD blev foretaget på det tyske pilotforbrændingsanlæg "TAMARA" og tidligere omtalt under HBCDD (Vehlow & Mark 1995; Brenner *et al.* 1997).

Forsøgene blev lavet under forbrænding ved henholdsvis 950 °C og 850-900 °C af XPS indblæst med enten CFC-12 eller en blanding af HCFC-22 og HCFC-142b. Desuden blev XPS-granulat uden opskumningsmiddel undersøgt.

Det blev oplyst, at destruktionsgraden af CFC/HCFC var op til 99,9 %.

For CFC-12 var denne fuldstændige destruktion kun korrekt ved 950 °C. Ved 850 °C var CFC-12 koncentrationen i rågassen 50-100 gange højere end ved 950 °C.

En temperatur på 850 °C var således ikke i denne undersøgelse tilstrækkelig til fuldstændigt at nedbryde CFC-12.

Bemærkninger

Disse undersøgelser viste, at CFC-11 og CFC-12 blev fuldstændigt destrueret (99,99 %) ved forbrænding ved 740 °C i et laboratorieforsøg. Samtidigt blev der dannet PCDD/F fra chlor-indholdet i CFC og fluorholdige dioxiner og furaner fra fluorindholdet i CFC.

Da der er tale om laboratorieundersøgelser, kan de ikke helt forudsige situationen i et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg.

21.6 Vurdering og konklusioner vedrørende destruktionsgrad og dioxindannelse for PFOS og beslægtede stoffer.

21.6.1 Laboratorieforsøg

Der er lavet laboratorieundersøgelser af kalium perfluorooctansulfonat (PFOS) og forskellige beslægtede polymere forbindelser samt af chlorfluorcarboner (CFC).

21.6.1.1 *Destruktionsgrad*

I laboratorieforsøg begyndte nedbrydningen af PFOS ved opvarmning til omkring 400 °C, og ved 900 °C var destruktionsgraden af PFOS fuldstændig (DE 99,95 %). De undersøgte sulfonamidderivater af PFOS blev ligeledes fuldstændigt nedbrudt.

Polytetrafluorethylen (PTFE) indeholder en længere perfluoralkylkæde end PFOS. Den blev termisk nedbrudt på samme måde som PFOS. Nedbrydningen af PTFE startede ved lidt lavere temperaturer på omkring 360 °C, og nedbrydningen starter ved 360 °C og var fuldstændig ved 750-1050 °C.

Nogle undersøgelser med polymere fluortelomere acrylater tyder på, at perfluorcarbon kæden i disse forbindelser nedbrydes ved 450-1000 °C (450-750 °C for poly fluortelomer og 600-1000 °C for mono fluor telomer), men nedbrydningen blev ikke kvantificeret. Disse forsøg kan kun bruges til at konstatere, at PFOA ikke kunne måles i emissionen fra forsøgene med de anvendte detektionsgrænser.

I laboratorieforsøg blev CFC-11 og CFC-12 forbrændt ved 740 °C og hermed fuldstændigt destrueret (99,99 %).

21.6.1.2 *Dioxindannelse*

Nedbrydningsprodukterne var i alle tilfælde fortrinsvis simple fluorcarboner, som CF₄, CHF₃, C₂H₂F₂ og C₂F₆, der alle er potente klimagasser samt hydrogenfluorid (HF). Jo højere temperatur des færre fluorcarboner og mere HF blev dannet.

Polymere fluortelomere acrylater kan også danne fluortelomeralkoholer.

Ved forbrænding af CFC-11 og CFC-12 ved 740 °C blev der dannet både PCDD/F fra chlor-indholdet i CFC og fluorholdige dioxiner og furaner ud fra fluorindholdet i CFC.

21.6.2 Forsøg i pilotanlæg

I pilotanlæg er der lavet forsøg med kalium perfluorooctansulfonat (PFOS) og polytetrafluorethylen (PTFE) med og uden tilsætning af calciumforbindelser. Desuden foreligger der undersøgelser af nedbrydningen af chlorfluorcarboner (CFC) og chlorfluorhydrocarboner (HCFC).

21.6.2.1 Destruktionsgrad

Kaliumsaltet af PFOS blev nedbrudt ved opvarmning til 425 °C. Efter tilsætning af læsket kalk begyndte nedbrydningen af PFOS dog allerede ved 325 °C. Efter 1 minuts ophedning til 900 °C var 97 % af PFOS indholdet i spildevandsslam nedbrudt. Fluorpolymeren PTFE blev nedbrudt på samme måde som PFOS.

Ved 850 °C i et pilotforbrændingsanlæg blev CFC-11, CFC-113, HCFC-22 og HCFC-142b fuldstændigt nedbrudt (DE 99,9 %). CFC-12 var mere stabilt og krævede lidt højere temperatur (950 °C) for at opnå samme destruktionsgrad.

21.6.2.2 Dioxindannelse

Der blev i alle tilfælde dannet simple fluorcarboner som nedbrydningsprodukter. Stoffer som er potente klimagasser

21.6.3 Undersøgelser i konventionelle forbrændingsanlæg

Der foreligger ikke undersøgelser af nedbrydning af PFOS i konventionelle affaldsforbrændingsanlæg.

Der foreligger dog en undersøgelse af emissionen af klimagasser fra nedbrydning af bl.a. PTFE i et norsk konventionelt affaldsforbrændingsanlæg, se afsnit 21.4. Undersøgelsen er meget uspecifik og siger intet om nedbrydningen af PFOS eller PTFE.

21.6.3.1 Destruktionsgrad

Undersøgelse af nedbrydningen af CFC-11 på et uspecificeret konventionelt affaldsforbrændingsanlæg viste en destruktion DE på 99,97 % (se afsnit 21.5.1). Ud fra den kemiske struktur må det antages, at PFOS vanskeligere nedbrydes.

21.6.3.2 Dioxindannelse

Der foreligger ingen undersøgelser af dette.

21.6.4 Samlet konklusion for PFOS

De foreliggende undersøgelser til belysning af, hvad der sker, når PFOS og beslægtede forbindelser som bestanddel af affald afbrændes på et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg, er yderst sparsomme og bygger først og fremmest på laboratorieundersøgelser og undersøgelser i pilotaffaldsforbrændingsanlæg. De fleste undersøgelser savner direkte relevans og kan kun benyttes til at antyde, hvilken skæbne PFOS vil have i et forbrændingsanlæg.

21.6.4.1 **Destruktionsgrad**

I laboratoriet startede destruktionsgraden af kaliumsaltet af PFOS og et sulfonamid derivat ved 400 °C, og ved 900 °C var destruktionsgraden af PFOS og undersøgte sulfonamid derivater fuldstændig (DE 99,95 %).

For forsøg i pilotanlæg startede nedbrydningen af kaliumsaltet af PFOS ved 425 °C eller omtrent det samme som ovenfor. Efter 1 minuts ophedning til 900 °C var 97 % af PFOS indholdet i spildevandsslam nedbrudt. Efter tilsætning af læsket kalk begyndte nedbrydningen af PFOS allerede ved 325 °C.

Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon), der er en polymer beslægtet med PFOS, men som indeholder en længere perfluoralkylkæde, blev termisk nedbrudt på samme måde som PFOS, men lidt lettere. Nedbrydningen af PTFE startede ved 360 °C.

Chlorfluorcarboner (CFC) er lidt beslægtet med PFOS, selvom disse stoffer foruden fluor indeholder chlor, og dermed vil være mindre stabile end de rene fluorcarboner og PFOS, og vil nedbrydes lidt lettere termisk.

I laboratorieforsøg ved 740 °C blev CFC-11 og CFC-12 fuldstændigt destrueret (99,99 %).

Ved 850-950 °C i et pilotforbrændingsanlæg blev alle undersøgte CFC og HCFC fuldstændigt nedbrudt (DE 99,9 %).

I et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg blev CFC-11 fuldstændigt nedbrudt (DE 99,97 %), men det formodes, at PFOS ud fra den kemiske struktur (længere perfluoralkylkæde) er sværere at nedbryde.

På basis af ovennævnte resultater vurderes det, at destruktionsgraden af PFOS og beslægtede forbindelser i et dansk konventionelt affaldsforbrændingsanlæg, hvor der ikke optræder lige så ideelle forbrændingsbetingelser som ved laboratorieforsøg og i pilotanlæg, sandsynligvis vil være >99 %.

21.6.4.1.1 Dioxindannelse

Da PFOS ikke indeholder chlor eller brom, kan der ikke dannes bromchlordioxiner ved forbrænding. Nedbrydningsprodukterne var i alle tilfælde fortrinsvis simple fluorcarboner, som CF_4 , CHF_3 , $C_2H_2F_2$ og C_2F_6 , der alle er potente klimagasser samt hydrogenfluorid (HF). Jo højere temperatur des færre fluorcarboner og mere HF blev dannet.

Chlorfluorcarboner indeholder chlor, og ved forbrænding af CFC-11 og CFC-12 ved 740 °C i laboratoriet blev der dannet små mængder af PCDD/F. Desuden blev der dannet fluorholdige dioxiner og furaner ud fra fluorindholdet i CFC.

Formentligt kan der også dannes fluordioxiner ved forbrænding af PFOS og PTFE, men dette er ikke undersøgt eller konstateret.

22 INDSAMLEDE DRIFTSDATA FRA DANSKE ANLÆG

22.1 Affaldsforbrænding i Danmark

I Danmark er der 23 selskaber, der tilsammen råder over ca. 40 ovnlinjer til forbrænding af hovedsagelig ikke-farligt og forbrændingseget affald og erhvervsaffald. De ældste og mindste ovnlinjer er mere end 40 år gamle, og undersøgelser viser, at det er de yngste ovnlinjer, der har de fleste driftstimer (Beate 2015).

Hovedparten af anlæggene er kommunalt ejede, og de er placeret over hele landet, se Figur 22.1. I nærværende rapport indgår de to anlæg angivet med lyserød farve ikke (Aalborg Portland, Ekokem i Nyborg), da de ikke drives som konventionelle affaldsfyrede anlæg til forbrænding af hovedsagelig ikke-farligt og forbrændingseget affald og erhvervsaffald.



Figur 22.1 Danske anlæg til forbrænding af affald (Beate 2015).

Figure 22.1 Danish waste incineration plants (Beate 2015).

I 2014 blev der forbrændt og energiudnyttet ca. 3,8 mio. ton (Beate 2015). Undersøgelsen og herunder de forbrændte mængder affald omfatter også anlæg, der ikke er "konventionelle affaldsforbrændingsanlæg".

De konventionelle affaldsforbrændingsanlæg har en indfyret kapacitet, der varierer fra få ton til ca. 600 ton affald på årsbasis.

Alle anlæg er miljøgodkendt i henhold til Miljøstyrelsens bekendtgørelse om anlæg der forbrænder affald (se 0), hvilket betyder, at de alle har krav til minimumstemperatur i efterforbrændingskammeret samt til kvaliteten af slaggen.

22.2 Indsamling af data vedr. temperatur i ovn og kedel samt slaggekvalitet

Litteraturundersøgelserne indikerer at der findes en sammenhæng mellem destruktion af POP-stoffer og temperatur i forbrændingszonen i ovnen. Det er endvidere evident, at dioxiner dannes under afkøling i den sidste del af kedlen ved *de novo* syntesen. Endvidere er der i litteraturundersøgelserne indikationer for sammenhæng mellem graden af udbrændingsgrad af slagge og POP-stoffer.

Et af projekts formål er at undersøge, om erfaringerne fra undersøgelserne beskrevet i litteraturen kan overføres til danske forhold.

På den baggrund blev det besluttet at kontakte de danske affaldsforbrændingsanlæg med henblik på at få indblik i de forbrændingstekniske forhold i ovnkammeret og efterforbrændingszonen målt som temperatur og udbrændingsgraden af slaggen, samt afkøling af røggassen gennem kedlen målt som temperatur. Alle anlæg fik tilsendt et spørgeskema og godt og vel halvdelen besvarede det.

Anlæggene blev instrueret i, at indsende temperaturdata for normal maksimal belastning. Undersøgelsen dækker således ikke forholdene under opstart og nedlukning af ovnlinjerne samt for perioden med ustabile driftsforhold og nedsat funktionalitet af røggasrensingsanlæg.

For slaggeanalyse var det kun resultater fra prøver, der var udtaget direkte efter ovnen og analyseret umiddelbart efter, der var relevante for undersøgelsen.

Godt og vel halvdelen af anlæggene, nemlig 11 der tilsammen råder over 19 ovnlinjer, besvarede spørgeskemaundersøgelsen. I Tabel 22.1 og i det følgende er hovedkonklusionerne for de indrapporterede data.

Ovnlinje	Temperatur Ovn °C	Temperatur EBK °C	Temperatur Kedel °C	Temperatur Udgang kedel °C
1	1035 - 1149	957	300	192
2	1010	1121	527	182
3	1050 - 1099	1121	383 - 689	172
4	1091	1064	660 - 1070	169
5	1046	941	721 - 937	167
6	-	955	462 - 763	-
7	1133	1035 - 1069	603 - 616	161
8	1090	1146	292 - 681	135
9	1162	930	142 - 672	139
10	916	861	583	178
11	-	886	319 - 761	175
12	1005 - 1071	884 - 905	322 - 840	-
13	-	979	336 - 696	176
14	-	-	590 - 720	184
15	865 - 1017	1012	718 - 979	168
16	795 - 1062	988	796 - 869	142
17	1117	1026	535 - 802	150
18	1099 - 1125	943	752	182
19	1017 - 1027	958	531	178

Tabel 22.1 Temperaturforhold på danske anlæg til forbrænding af affald.

Table 22.1 Temperature conditions at Danish waste incineration plants.

Af besvarelsen vedrørende temperaturforhold i ovnen over risten fremgår det, at der generelt er ganske høje temperaturer hen over forbrændingszonen. Ikke alle anlæg foretager målinger i ovnkammeret, men på de anlæg, hvor der måles, rapporteres temperaturer mellem 800 og 1200 °C.

Alle anlæg overholder kravet i bekendtgørelsen om forbrænding af affald til minimumstemperatur på min 850 °C i efterforbrændingskammeret. På alle anlæg forekommer der dog perioder under forbrænding af affald, hvor denne temperatur ikke opretholdes. Perioderne opgøres ved midling af temperaturen over 10 min og antallet af ti-minutters middelværdier der er under 850 °C optælles over året. Samlet kan den driftstid hvor en EBK-temperatur på 850 °C ikke er opnået variere fra ca. 0,5 % – ca. 2,5 % af driftstiden.

Antallet af temperaturmålere i dette område, samt metode til beregning af EBK-temperatur varierer fra ovnlinje til ovnlinje og afhænger til dels af ovnlinjens alder. På nogle anlæg fastlægges EBK-temperaturen ved midling af måleværdier for få termofølere og på de mere avancerede fastlægges temperaturen vha. flere termofølere placeret i flere niveauer og matematiske modeller, som f.eks. CFD-beregninger, der fastlægger den algoritme hvormed temperaturen bestemmes. På nogle få anlæg ligger EBK-temperaturen lige over 850 °C, på en del ligger den omkring 900 – 950 °C, og på mere end en tredjedel ligger den en del højere med måleværdier mellem 1100 og 1200 °C.

Udløbstemperaturen fra kedlen ligger typisk i intervallet 130 til 190 °C.

Temperaturforløbet i kedlen bevæger sig fra de høje temperaturer i og omkring efterforbrændingskammeret og ned til kedlens udløbstemperatur. Det er ikke på grundlag af de indsamlede data muligt at fastslå, hvor længe røggassen opholder sig i temperaturvinduet fra 250 – 350 °C, hvor dannelsen af dioxiner ved *de novo* syntesen finder sted.

Kun et enkelt anlæg får foretaget analyser af graden af udbrændthed af slaggen umiddelbart efter ovnen og på en slaggeprøve, hvor større organiske materialer ikke er frasigtet, og det er derfor ikke muligt at fastslå typiske værdier for denne parameter for de danske anlæg.

22.3 State of the art på danske anlæg i forhold til BREF/BAT

For evalueringen af de opnåede forsøgsresultater beskrevet i den fundne litteratur og hvorvidt disse kan overføres til danske anlæg, er det væsentligt, at:

- forsøgene er udført under driftstekniske forhold, der minder om de forhold, der forbrændes ved på konventionelle danske anlæg, jf. § 1 og 2 i bekendtgørelsen om forbrænding af affald
- affaldet er klassificeret som hovedsagelig ikke-farligt og forbrændingseget jf. affaldsbekendtgørelsens og § 4 i bekendtgørelsen om forbrænding af affald §4 forbrændes

Der var oprindelig i starten af projektet inkluderet en undersøgelse af de teknologier, der anvendes på danske konventionelle anlæg. Undersøgelsen skulle som minimum omfatte:

- Teknologier
 - Forbrændingsforhold
 - EBK-temperatur
 - Røggasrensning
 - Slagge og restprodukter

- BAT-teknologier
- Specifikke anlæg og deres bestykning mv.

Da der er opstået tvivl om kvaliteten af de data, der foreligger fra de gennemgåede undersøgelser, er denne kortlægning fravalgt af projektets styregruppe.

Baggrunden herfor er, at der ikke er fundet tilstrækkelig detaljerede oplysninger om hverken de teknologier og driftsforhold, der anvendes på hovedparten af de anlæg, hvor forsøgene er foretaget eller om de affaldstyper, der forbrændes på anlæggene ved de undersøgelserne.

BAT-teknologier for affaldsforbrændingsanlæg omfatter pt. en lang række teknologier med relevans for forbrændingsprocessen og røggasrensningen, herunder:

- Opblanding og videre behandling af affald, så det passer til anlæggets designgrundlag
- Viden om affaldet egenskaber for at opnå optimale forbrændingstekniske forhold
- Stabile og kontinuert driftsforhold uden for mange opstarter og nedlukninger
- Kontrol over forbrændingsproces på risten og i ovnen, herunder lufttilførsel og temperaturforhold
- Opvarmning af forbrændingsluft før tilførsel
- Viden om brændslets forbrændingstekniske egenskaber
- God udbrænding af slagge
- Krav til opholdstid og temperatur i efterforbrændingskammeret
- Kedeldesign der sikrer optimale flow- og temperaturforhold
- Anlægsdesign og driftsbetingelser, der reduceres emission af dioxiner
- Anvende teknikker i røggasrensning, der fjerner dioxin i røggassen, f.eks. indblæsning af aktivt kul eller andre adsorptionsmaterialer/metoder

Der er i projektet ikke udført en grundig undersøgelse af i hvilket omfang de danske anlæg anvender BAT-teknologier, men det er dog forfatterens indtryk, at hovedparten af de nævnte i ovenstående liste er opfyldt for alle danske ovnlinjer.

23 VURDERING AF OM DER KAN OPNÅS SAMME RESULTATER/EFFEKTER PÅ DANSKE KONVENTIONELLE FORBRÆNDINGSANLÆG?

Som udgangspunkt for vurdering af, om der kan opnås samme resultater på de danske anlæg, skal det præciseres, at der trods de mange litteraturundersøgelser, der er medtaget i denne rapport, kun er ganske få undersøgelser, der tilstrækkeligt uddybende beskriver erfaringer med og konsekvenser af samforbrænding af de fire POP-stoffer med normalt forbrændingsegnet affald i konventionelle affaldsforbrændingsanlæg. Der foreligger derfor ikke et robust grundlag til at vurdere, hvorvidt og i hvilket omfang disse stoffer vil blive destrueret på danske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg.

Der foreligger en del undersøgelser udført med termisk behandling af de fire POP-stoffer i laboratorieskala eller demonstrationsanlæg, men disse er ofte udført ved andre driftsforhold, anden opholdstid i de enkelte dele af procesanlægget eller med andre brændsler end normalt forbrændingsegnet affald, hvorfor resultater ikke direkte og entydigt kan overføres til konventionelle affaldsforbrændingsanlæg. Resultaterne fra disse undersøgelser indgår dog i konklusionerne, idet de kan understøtte resultater fra fuldskalaanlæg.

Der er fundet undersøgelser foretaget på konventionelle anlæg ved normale driftsforhold for disse anlæg. Anlæggene er i store træk udrustet og drevet som de tilsvarende danske anlæg med behandling af ikke-farligt og forbrændingsegnet affald. På den baggrund kan erfaringer og resultater i grove træk overføres til de danske anlæg.

De fleste undersøgelser på fuldskala anlæg, der indgår i dette projekt, har dog en række mangler i forhold til at overføre dem til danske forhold. Disse mangler omfatter følgende forhold:

- Undersøgelser er ofte udført ved tilsætning af små mængder af de relevante POP-stoffer, hvilket fører til lave koncentrationer i det forbrændte affald og konsekvensen af tilsætningen af POP-stoffet bliver på den måde "vandet ud"
- De lave og ofte ubestemte koncentrationer af POP-stoffer i affaldet giver følgelig stor usikkerhed i koncentrationen i røggasserne, da de dermed bliver meget lave.
- Der foreligger ikke undersøgelser ved høje koncentrationer, fx >10 %, der kan vise om tilsætningen kan være problematisk ved disse koncentrationer.
- Der er i flere undersøgelser anvendt analysemetoder med høje detektionsgrænser, og mange analyseresultater rapporteres som mindre end detektionsgrænsen. Dette betyder, at det er svært at udelukke, at der i virkeligheden var et indhold af POP-stoffet i disse røggasser og restprodukter.
- Disse analysetekniske mangler betyder, at der også i sådanne tilfælde kan stilles spørgsmålstegn til kvaliteten af resultater over detektionsgrænsen.
- Kun få undersøgelser omfatter analyser for de relevante stoffer i ind- og udgående strømme, hvorfor det i mange tilfælde ikke er muligt at opstille massebalancer og beregne destruktions effektivitet (DE) samt destruktions/fjernelses effektivitet (DRE).
- I fald POP-stofferne ikke kan bestemmes ved den anvendte metode anvendes i nogle tilfælde detektionsgrænser som worst-case ved massebalanceberegninger. Dette virker plausibelt, hvis man kan stole på analyseresultaterne, men det kan man ikke nødvendigvis.
- Der mangler for de fleste undersøgelser oplysninger om sammensætning af det affald der bliver brændt sammen med det POP-stofholdige affald, hvilket betyder, at det ikke er muligt at vurdere, om det ligner det affald, der forbrændes på de danske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg og det "naturlige" indhold af POP-stoffer i dette affald.

- Driftsforhold under udførelse af undersøgelser og detaljer om anlæggets indretning er ofte mangelfuldt beskrevet, hvorfor det er svært at sammenligne driftstekniske forhold under undersøgelser med typisk danske forhold.
- Der er ikke udført undersøgelser ved driftsforhold, hvor forbrændingsproces og røggasrensning ikke fungerer optimalt.
- Det er uklart i flere undersøgelser, hvilken tilstand måleresultater fra røggassen er oplyst ved, og dermed er det ikke muligt direkte at sammenligne målinger fra det ene forsøg til det andet og med de grænseværdier, der er gældende i Danmark
- Analysemetoderne for POP-stofferne er ofte oplyst i undersøgelserne, men det er uden for dette projekts rammer at sammenligne resultater fremkommet ved forskellige metoder.
- Specielt for dioxiner og furaner er oplysning om røggaskoncentrationer og omregninger til toksiske ækvivalenter ofte mangelfulde i undersøgelserne, og da metoderne til omregning har ændret sig gennem tiden, er det svært at sammenligne resultaterne fra de forskellige undersøgelser.

Ved forbrænding på konventionelle danske affaldsforbrændingsanlæg under tilsvarende forhold, som ved disse undersøgelserne, herunder lav koncentration af POP-stof, må det forventes, at det vil være muligt at opnå tilsvarende høj reduktion af POP-stofferne. Specielt for HBCDD var temperaturen i EBK 900 – 1000 °C, hvilket også forekommer på mange danske anlæg, men ikke på alle.

Røggasrensningsanlæggene på danske anlæg må anses for at være lige så effektive i forhold til at tilbageholde dioxiner og furaner som de anlæg, hvor undersøgelsen er udført. Det er ikke muligt at udtale sig om nedbrydningsprodukter og hvorvidt indhold af dioxin og furaner i restprodukter øges, da der ikke foreligger nok oplysninger herom.

Der er ikke fundet undersøgelser på fuldskalaanlæg, der viser effekt og konsekvens af tilsætning af POP-stof i højere koncentrationer, hvilket fører til, at der ikke kan siges noget generelt om, hvorvidt disse stoffer vil blive destrueret på danske anlæg samt hvad, der måtte ske med hensyn til dannelse af andre POP-stoffer og belastning af restprodukter og røggas.

Det er således ikke muligt alene med basis i litteraturundersøgelserne generelt at konkludere, i hvilket omfang og under hvilke omstændigheder PFOS, PBDE, SCCP og HBCDD i affald vil blive destrueret på danske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg, og hvilke driftsbetingelser, der skal være tilstede, for at der ikke dannes nye miljøproblematiske stoffer. Modsat er der heller ikke fundet bevis for, at indfyrring af POP-stofferne i begrænset mængde giver anledning til målbare stigninger i emissionerne.

23.1 Hvorvidt der foreligger information om koncentration af POP-stoffer i forbindelse med unormale driftsforhold eller opstart/nedlukning af anlæg

Der er ikke fundet oplysninger om koncentration af de fire specifikke POP-stoffer under unormale driftsforhold samt opstart og eller nedlukning af affaldsforbrændingsanlæg eller forsøgsanlæg.

I undersøgelsen udført på et amerikansk affaldsfyret anlæg ved forbrænding af RDF (se afsnit 17.2.5) er der udført målinger under opstart og nedlukning af anlægget, hvor der findes, at emissionen af især de bromerede dioxiner stiger op til en faktor 30 ved nedlukning i forhold til normal drift på anlægget. Denne information skal tages med forbehold, da der ikke er oplysninger om hvilket brændsel, der anvendes ved opstart og nedlukning, og resultaterne kan derfor ikke direkte overføres til danske forhold.

Andre undersøgelser, der ikke er gennemgået i denne undersøgelse, tyder dog på, at der ved opstart af affaldsforbrændingsanlæg, dvs. i perioden inden der indfyres affald, kan forekomme høje emissioner af dioxiner og furaner (Guo *et al.* 2014 og Tejima *et al.* 2007).

Meget tyder på, at der især ved ustabile driftsforhold sker en forringelse af destruktionsgraden af alle komponenter i affaldet, og at der kan dannes POP-stoffer, herunder dioxiner og furaner. I sådanne driftssituationer er det den generelle forringede destruktionsgrad, der er hovedårsagen til PCDD/F-dannelsen, ikke POP-stoffer i affaldet.

23.2 Vurdering af, om BAT teknologier fører til bedre destruktion af POP-stofferne og færre nedbrydningsprodukter

Da der er tvivl om kvaliteten af de data, der foreligger fra litteraturstudiet specielt undersøgelserne i Würzburg (HBCDD3, se afsnit 20.5), er undersøgelsen af omfanget af anvendelsen af BAT-teknologier på danske anlæg fravalgt af projektets styregruppe, se afsnit 22.3.

Dette betyder også, at vurderingen af, om anvendelse af BAT-teknologier fører til bedre destruktion kun er perifert inkluderet i evalueringen af de forsøg, der har relevans for danske forhold.

Dog gælder det, at de undersøgelser der er foretaget på konventionelle, og som indgår i denne rapport konklusioner angiver, at anlæggene repræsenterer state-of-the-art og dermed også, at de anvender BAT-teknologier. De konventionelle affaldsfyrede anlæg, der indgår i undersøgelserne anvender hovedsagelig ristefyring i ovnen og tør eller semitør røggasrensning, hvilket også er normalt for danske konventionelle affaldsfyrede anlæg. Der er kun ganske få data for anlæg hvor røggasrensningsanlægget er vådscurber teknologi.

Flere undersøgelser fremhæver, at forbrændingseffektiviteten i ovnen og de driftstekniske forhold i røggasrensningsanlægget har større indflydelse på emissionen af dioxiner end indholdet af de miljøfremmede stoffer i affaldet (f.eks. Borgness 2004).

23.3 Vurdering af om det er muligt at anbefale grænseværdier for disse POP-stoffer i affald, der forbrændes på konventionelle affaldsforbrændingsanlæg med udgangspunkt i litteraturen

Ifølge IED Direktivet af 2010 kapitel 4, som er implementeret i forbrændingsbekendtgørelsen¹⁰, skal affaldsforbrændingsanlæg, der forbrænder farligt affald med et indhold af mere end 1 % halogenerede organiske stoffer udtrykt som chlor, opretholde en temperatur på mindst 1.100 °C i mindst 2 sekunder. Under forbrænding af andet ikke-farligt affald og flere fraktioner af farligt affald, som ikke fordrer højere temperatur, som fx opløsningsmidler og kreosotbehandlet træ, skal temperaturen være mindst 850 °C i minimum 2 sekunder selv under de mest ugunstige forhold. Forbrændingsbekendtgørelsen forholder sig ikke direkte til et destruktionskrav for organiske stoffer.

¹⁰ Miljøstyrelsens bekendtgørelse om anlæg der forbrænder affald (nr. 1451 af 20/12/2012)

Konventionelle forbrændingsanlæg med en røggastemperatur på 850 °C får ikke godkendelse til forbrænding af affald, som er klassificeret som farligt på grund af indholdet af halogenerede organiske forbindelser, da POP forordningen stiller krav om fuld destruktion af stoffer omfattet af ordningen ved en langt lavere koncentrationsgrænse end 1 %. For stoffer der først blive destrueret ved temperaturer over 850 °C kan forbrændingsbekendtgørelsen altså ikke helt leve op til POP forordningen.

Det er ikke muligt på baggrund af litteraturstudiet at anbefale en egentlig grænseværdi for disse POP-stoffer i affald, som ønskes brændt på konventionelle affaldsforbrændingsanlæg.

For PFOS er der med udgangspunkt i litteraturstudiet heller ikke undersøgelser af forbrænding af disse stoffer, der kan anvendes som grundlag for at anbefale en grænseværdi.

Med henvisning til følgende litteraturundersøgelser med massestrømsanalyse for SCCP og forbrænding af HBCDD:

- SCCP i PVC-kabler sammen med "municipal waste", se afsnit 0, hvor SCCP antages at udgøre op til 0,05 % og PVC udgør op til 5 % af affaldet samt afsnit 18.1.1 med forbrænding af PVC af ukendt sammensætning
- HBCDD i polystyrenskum (PSF) sammen med "municipal solid waste", se afsnit 20.5, hvor HBCDD udgør op til 0,02 % og PSF udgør op til 2 %

vurderes det, at såfremt tilsætningen af affald med et indhold af POP-stofferne SCCP eller HBCDD ikke overstiger 2 % af den affaldsmængde, der forbrændes, vil POP-stofferne blive destrueret ved forbrændingsprocessen (DE >99,9 %), hvor målet 2 % skal forstås som mængden af det materiale, der indeholder POP-stoffet, f.eks. PVC, og det er ikke et udtryk for at der kan tilføres 2 % POP-stof til affaldet.

Indholdet af dioxiner og furaner i den *rensede* røggas blev ikke signifikant øget i de to undersøgelser med tilsætning af henholdsvis SCCP og HBCDD. For begge undersøgelser konkluderer forfatterne, at indholdet lå på samme niveau med og uden tilsætning af POP-stoffet.

Det er ikke muligt på baggrund af undersøgelsen vedr. HBCDD at afgøre, hvorvidt der vil forekomme øgede emissioner af dioxiner og furaner i de faste udgående strømme (slagge og restprodukter) i forhold til drift uden tilsætning.

I undersøgelsen med tilsætning af PVC med indhold af SCCP konkluderer forfatteren, at tilsætningen ingen betydning havde for indholdet af dioxiner og furaner i slagge og andre restprodukter, idet analyserne lå på samme niveau som ved drift uden tilsætning af PVC med indhold af SCCP.

Såfremt man medforbrænder SCCP- eller HBCDD-holdigt affald anbefales følgende driftsbetingelser at være opfyldt:

- Der skal ske en fuldstændig og homogen opblanding med andet forbrændingseget affald inden indfyring i ovnen.
- Der skal som minimum opretholdes en temperatur på 850 °C i efterforbrændingskammeret i minimum 2 sekunder, dog for HBCDD skal temperaturen dog være over 900 - 1000 °C. Det er ikke nødvendigt at opretholde en højere temperatur.
- For at sikre god destruktion skal udbrændingen på risten være optimal og for at sikre dette skal der stilles krav til indholdet af uforbrændt affald i slaggen, hvor prøven skal udtages umiddelbart efter ovnen.

24 SAMMENFATTENDE DISKUSSION OG KONKLUSION

Der er gennemført en omfattende litteraturundersøgelse og vurdering af de foreliggende laboratorie-, pilot og fuldskalaundersøgelser af den mulige skæbne, dvs. omfanget af destruktion, af de fire POP-stoffer SCCP, PBDE, HBCDD og PFOS ved opvarmning eller forbrænding sammen med affald i et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg, samt hvorvidt destruktionen fører til dannelse af nye POP-stoffer i røg-gas og restprodukter fra forbrændingsprocessen.

Der er fundet undersøgelse af forbrænding af PVC indeholdende 1 % SCCP i konventionelle affaldsforbrændingsanlæg, men ikke af undersøgelser af forbrænding af SCCP alene. Der er ikke fundet undersøgelser af forbrænding af SCCP i laboratorie- eller pilotanlæg.

For PBDE og HBCDD er der fundet undersøgelser af forbrænding sammen med affald i såvel laboratorie- og pilotanlæg som i konventionelle affaldsforbrændingsanlæg.

For PFOS er der ikke fundet undersøgelser af forbrænding sammen med affald på konventionelle anlæg, men der er fundet undersøgelser af destruktion af PFOS og PFOS-derivater i laboratorie- og pilotanlæg. Andre fluorstoffer med beslægtede kemiske strukturer er undersøgt i konventionelle affaldsforbrændingsanlæg.

De refererede resultater gælder kun for de undersøgte koncentrationer af POP-stoffer. Højere koncentrationer af POP-stofferne i det forbrændte affald kan nedsætte brændværdien og påvirke forbrændingsprocessen, men formentligt også give anledning til mere sikre emissionsmålinger og analysekemiske bestemmelser og dermed flere kvantificerbare resultater.

24.1 Chlorparaffiner (SCCP)

24.1.1 Destruktion af SCCP

Laboratorieforsøg viser, at **SCCP** begynder at dekomponere ved temperaturer over 200 °C. Ved de meget højere temperaturer (>850 °C), der findes i efterforbrændingskammeret i et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg, er det sandsynligt at der ved samforbrænding med affald sker en fuldstændig nedbrydning, analogt med situationen for PVC, som kan betragtes som en polymer chlorparaffin (fx $[C_{10}H_{15}Cl_5]_n$).

PVC er mindre nedbrydelig end SCCP, idet nedbrydningen først starter ved 250 °C, hvorefter der ved 350 °C sker en næsten fuldstændig nedbrydning (> 99,5 %).

Når PVC nedbrydes fuldstændigt ved 850 °C, vil det mere nedbrydelige SCCP også nedbrydes under disse omstændigheder. Både for PVC og SCCP kan nedbrydningen følges ved måling af dannelsen af det fælles nedbrydningsprodukt: HCl. Det vil i praksis ikke være muligt at skelne mellem nedbrydningen af PVC alene og PVC med 1 % SCCP. Forskellen i HCl produktion ved 1 % SCCP tilsætning vil være indenfor måleusikkerheden.

Ved undersøgelser på et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg ved forbrænding af op til 5 % PVC-holdigt affald af ukendt sammensætning sammen med MSW er der ikke udført analyser af nedbrydning

gen af PVC og SCCP, men undersøgelsen anvendes som grundlag for en massestrømanalyse for nedbrydning af 5 % PVC-holdigt affald indeholdende 39 % ren PVC og 1 % SCCP, der konkluderer, at SCCP nedbrydes mere end 99,999 % under dannelse af bl.a. HCl.

Ved højere indhold af SCCP er der ikke undersøgelser, men da undersøgelsen angiver at 5 % PVC i affald nedbrydes fuldstændigt, vil 5 % SCCP i affald formentlig også nedbrydes fuldstændigt.

Imidlertid anbefaler undersøgelsens forfattere kun samforbrænding med 2 % PVC, formentlig af hensyn til anlæggets drift og belastningen af røggasrensningsanlægget. Der må gælde det samme for SCCP.

På baggrund af den begyndende nedbrydning af SCCP ved 200 °C og manglende måletekniske dokumentation for massestrømanalysens antagelse om en nedbrydning over 99,999 % ved forbrænding i et konventionelt affaldsfyret anlæg, er det vores konklusion, at der som minimum sker en nedbrydning af SCCP over 99,9 % ved samforbrænding med almindeligt affald i et konventionelt anlæg.

Det må derfor formodes, at der ikke vil forekomme målelige koncentrationer af SCCP i slagge, øvrige restprodukter eller i røggassen.

24.1.2 Dioxindannelse ved destruktion af SCCP

En øget koncentration af chlor i affald betyder mulighed for dioxindannelse ved forbrændingen. SCCP vil, ligesom PVC og andre chlorforbindelser, være en chlor-donor ved dioxindannelsen. Undersøgelserne angiver, at samforbrændingsforsøgene med PVC resulterede i en dioxinluftemission langt under den europæiske grænseværdi. Det meste af det dannede dioxin (ca. 94 %) forekom i asken fra filter placeret efter kedlen og ca. 5 % i kedelasken.

Der er ikke i den undersøgte litteratur grundlag for en vurdering af eventuel nydannelse af dioxiner og furaner, men det er oplyst, at grænseværdien for røggas 0,1 ng I-TEQ/Nm³(ref) kan overholdes.

Denne rapport forfattere vurderer, at det er sandsynligt, at renseanlægget kan holde skorstensemissionen under grænseværdien, men rågassen og restprodukterne vil sandsynligvis have et øget indhold af det ved forbrændingen dannede PCDD/F og dioxinlignende PCB.

24.2 Polybromerede diphenylethere (PBDE)

24.2.1 Destruktion af PBDE

Ved laboratorieforsøg er vist, at PBDE destrueres mellem 90 – 98 % ved opvarmning til 630 °C, og destruktion effektiviteten faldt med stigende bromindhold i PBDE, dvs. decaBDE er mest stabilt, så hvis denne congener nedbrydes, vil de andre også blive nedbrudt.

Ved forbrænding ved 900 °C i forskellige pilotforsøgsanlæg var destruktionseffektiviteten (DE) af PBDE i affald på mere end 99,9 %. Ved overskud af SO₂ i røggassen efter kedel forekommer brom udelukkende som HBr. Forbrændingstemperaturen blev nedsat pga. indhold af bromerede flammehæmmere i affaldet.

I undersøgelserne på konventionelle anlæg er der analyseret for indholdet af PBDE, PBDD/F og PCDD/F i det forbrændte affald. Derfor kan massebalance og destruktionseffektivitet (DE) for de forskellige PBDE blandinger ikke beregnes på baggrund af de foreliggende undersøgelser.

Flere undersøgelser viser, at hovedparten af en forholdsvis lille PBDE emission sker med slagge/bund- aske og tør skrubberaske. For PBDE var den samlede emissionsfaktor for de højt bromerede congenere ca. 8 gange større end for de lavt bromerede congenere, og over 90 % af PBDE forekom i slagge, bund- og kedelasker. Skorstensemissionen var 0,1-0,2 % af den samlede emission. Da indholdet af PBDE i af- faldet ikke var kendt, kan destruktions effektiviteten imidlertid ikke beregnes,

Der foreligger en norsk undersøgelse med samforbrænding af normalt byaffald med 10 % brom- holdigt affald, hvoraf ca. 80 % stammede fra PBDE og hvor bromindholdet i det samlede afbrændte affald blev oplyst til 0,1 %. Identiteten og koncentrationen af de bromerede flammehæmmere (BFR) i det tilsatte plastaffald blev ikke målt, men anslået. Mængden af bromerede flammehæmmere (BFR) i restprodukt og røggas var <0,001 vægt % af den anslåede mængde BFR input i affaldet. Derfor blev det antaget af forfatterne, at destruktions effektiviteten af de bromerede flammehæmmere ved forbrændingen (DE/DRE) var større end 99,999 %. Denne antagelse blev imidlertid ikke specificeret for PBDE, endsige PBDE congenere og underbygges ikke af målinger.

Samlet set ud fra de foreliggende undersøgelser virker det sandsynligt, at destruktions effektiviteten af de forskellige kommercielle PBDE produkter i affald med op til 0,1 % brom vil være mere end 99 % i et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg, og at lavt bromerede PBDE vil destrueres lettest. Der forelig- ger imidlertid ikke undersøgelser, der med sikkerhed kan dokumentere destruktions effektiviteten ved samforbrænding af affald med PBDE i et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg.

24.2.2 Dioxindannelse ved destruktion af PBDE

Samtidigt med nedbrydningen af PBDE blev der i laboratorieforsøgene i pilotanlæggene og i fuldskala forbrændingsanlæg dannet PBDD/F. Denne dannelse faldt med stigende temperatur og med bromind- holdet i PBDE, således at de lavt bromerede PBDE dannede mest PBDD/F. Dannelsen skete også, hvis flammehæmmeren var indeholdt i et polymert forarbejdet materiale/artikel. Samtidig tilstedeværelse af antimontrioxid og vand øgede dannelsen af PBDD/F.

Undersøgelser af samforbrænding af almindeligt affald, der indeholder chlor, med PBDE- holdigt affald viste, at der i så fald både dannes PCDD/F, PBDD/F og blandede chlorbromdioxiner (PBCDD/F). Ved samforbrænding med affald med særligt meget brom vil dannelsen af PCDD/F være nedsat til fordel for de bromerede analoge.

Undersøgelserne viste også, at det er koncentrationerne af chlor og brom i affaldet, der er afgørende for dioxindannelsen, ikke hvilket stof/materiale disse grundstoffer stammer fra.

PBDD/F og PCDD/F opfører sig forskelligt i anlægget. Hovedparten (op til 90 %) af det dannede PBDD/F ender i slagge/bundaske og tør skrubberaske, hvorimod PCDD/F hovedsageligt findes i restprodukter fra røggasrensning (filterasker) og i asker fra economizer. Røggasemissionen af PBDD/F og PCDD/F er ty- pisk under 1 – 2 % af den samlede emission, men en enkelt undersøgelse angiver op til ca. 10 %.

Der er i undersøgelserne ikke oplysninger om indholdet af dioxiner og furaner i den rensede røggas, som kan sammenlignes direkte med den danske grænseværdi på 0,1 ng I-TEQ/Nm³ og det er derfor ikke entydigt, om samforbrænding af affald med PBDE, svarende til 0,1 % brom, i et konventionelt af- faldsforbrændingsanlæg med moderne røggasrensningsanlæg kan være i stand til at holde den samlede luftemission af chlorerede dioxiner og furaner under grænseværdien. Undersøgelser foretaget i Taiwan ved samforbrænding af op til 20 % industrielt affald med MSW viser, at PCDD/F indholdet i røggassen er 0,07 ng I-TEQ/Nm³ og PBDD/F under 3,1 pg TEQ/Nm³ (begge uden angivelse af iltindhold i røggassen).

Undersøgelserne på de taiwanske anlæg tyder således på, at emissionen af PCDD/F ved tilsætning af op til 20 % industri-affald kan overholde det danske krav på 0,1 ng I-TEQ/Nm³.

Et øget indhold af brom (og chlor) i det afbrændte affald vil betyde et øget indhold af dioxiner og furaner (PCDD/F, PBDD/F etc.) i restprodukter fra forbrændingen. For de chlorholdige dioxiner især i røg-gasrensingsaffaldet, og for de bromerede analoge især i slagge og bundaske.

24.2.3 Destruktion af PBDD/F og PCDD/F ved destruktion af PBDE

Hvis affald indeholder større mængder af PBDE, så indeholder det også mindre mængder bromerede dioxiner (PBDD/F) som urenheder. Destruktionsgraden af PBDD/F bestemt i pilotforbrændingsanlæg under afbrænding af rene affaldsfraktioner indeholdende PBDE som flammehæmmer var i forsøgene 89 – 99,7 %, dvs. der var et større input end output for PBDD/F.

I modsætning til for PBDD/F var der et større output end input af PCDD/F og PBCDD/F, så der skete en nydannelse. Dioxindannelsen var 5-50 gange større ved 300 °C i forhold til ved 200 °C. Jern og kobber katalyserede dioxindannelsen.

I en undersøgelse udført på et konventionelt anlæg ved afbrænding af normalt husholdningsaffald (MSW), hvor PCDD/F blev analyseret og bestemt i affaldet, viste det sig, at der blev dannet 17 gange mere PCDD/F ved forbrændingen i forhold til indholdet i affaldet.

24.3 Hexabromcyclododecan (HBCDD)

24.3.1 Destruktion af HBCDD

Forsøg udført i laboratorier viser, at nedbrydningen af HBCDD starter ved temperaturer under 300 °C, og at HBCDD anvendt som flammehæmmer i XPS materiale blev nedbrudt fuldstændigt (DE beregnet til >99,996 %), når materialet blev forbrændt i få sekunder ved temperaturer over 800 °C.

Ved forsøg i pilotanlæg blev destruktionsgraden (DE) af HBCDD ved 900 °C bestemt til > 99,9999 % ved forbrænding af RDF sammen med op til 3 % EPS eller 3 % XPS med et indhold af HBCDD som flammehæmmer.

Der foreligger kun en enkelt undersøgelse foretaget på et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg beliggende i Würzburg, Tyskland, hvor op til 2 % HBCDD-holdigt polystyrenskum materiale svarende til en tilsætning på maksimalt 0,022 % HBCDD hvilket fører til en fordobling af baggrundskoncentrationen af brom blev forbrændt sammen med normalt affald (MSW) ved 900 – 1000 °C. Affaldet blev ikke analyseret, men der blev opstillet en massebalance for HBCDD på baggrund af emissionsmålinger, hvor måleresultater af HBCDD i mange tilfælde var under analysegrænsen, og derfor ikke er kvantificerede.. Under antagelse af "worst case", blev disse måleresultater, mindre end analysegrænsen (<LOC og <LOQ), brugt, til at beregne destruktionseffektiviteten DE for HBCDD til 99,999 %

Det er sandsynligt, at det meste HBCDD i affald destrueres ved forbrænding ved temperaturer på 850 °C og derover. De udførte undersøgelser i Würzburg kan imidlertid ikke pga. undersøgelsesernes mange svagheder og mangler benyttes til at underbygge eller dokumentere dette og især ikke den påståede DE på 99,999 %. Det er således ikke muligt at overføre den beregnede massebalance og destruktionseffektivitet til konventionelle danske anlæg.

Det er vor samlede vurdering på grundlag af alle de foreliggende undersøgelser, at i hvert fald indtil 0,022 % HBCDD i affald nedbrydes fuldstændigt ved forbrænding i et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg ved EBK-temperaturer over 900 – 1000 °C, dvs. en destruktions effektivitet (DE) på > 99,9 %. Da der ikke foreligger undersøgelser af forbrænding af affald med højere HBCDD koncentration, kan der ikke siges noget sikkert om destruktions effektiviteten af HBCDD i så tilfælde.

24.3.2 Dioxindannelse ved destruktions effektivitet af HBCDD

Ved destruktions effektivitet af HBCDD i laboratorieforsøg dannes bl.a. bromerede dioxiner (PBDD/F) og ved forbrænding af RDF i pilotanlæg sammen med op til 3 % EPS eller XPS med et indhold af HBCDD, blev der ud over chlordioxiner (PCDD/F) dannet bromdioxiner (PBDD/F) og blandede bromchlordioxiner (PBCDD/F). Uden tilsætning af de HBCDD-holdige materialer blev der kun dannet PCDD/F ved afbrænding af RDF. Samtidigt betød tilstedeværelsen af brom i affaldet en mindre dannelse af PCDD/F, end når ren RDF blev afbrændt. Dette forhold er også kendt for PBDE.

Oprindelsen af brom havde generelt ingen indflydelse på hvor meget bromdioxin, der blev dannet. Det afgørende var brom-koncentrationen og temperaturen. Jo højere brom-koncentration, des mere bromdioxin blev dannet ved afkøling af røggassen fra over 800 °C til 250 °C.

Ved forsøgene i det tyske konventionelle anlæg i Würzburg blev målt *forhøjede* koncentrationer af PCDD/F i røggassen ved samforbrænding med det HBCDD-holdige affald. Disse forhøjede koncentrationer blev betragtet som normale for anlægget. Dette er overraskende, idet pilotforsøg med HBCDD og mange undersøgelser med PBDE viser, at bromtilsætning til affaldet nedsætter dannelsen af PCDD/F og en øgning af dannelsen af de analoge bromdioxiner. Der blev desuden målt en dosis-afhængig øget koncentration af blandede bromchlordioxiner (PBCDD/F) i røggassen, som ikke omtales af forfatterne. Detektionsgrænsen for analysemetoden for PBDD/F var overraskende høj og ikke lav nok til en bestemmelse af indholdet af disse forbindelser kunne ske. I den rensede røggas var emissionen af PCDD/F under grænseværdien på 0,1 ng TEQ/Nm³. For PBDD/F og PBCDD/F blev anvendt en analysemetode med en detektionsgrænse på 1 ng/Nm³.

Det er vor vurdering på baggrund af de udførte undersøgelser, herunder forsøgene Würzburg, hvor op til 2 % HBCDD-holdigt polystyrenskum materiale svarende til en tilsætning på maksimalt 0,022 % HBCDD, at røggasrensingsanlægget på et dansk konventionelt affaldsforbrændingsanlæg ved tilsvarende maksimale tilsætningen af HBCDD vil være i stand til at tilbageholde det meste af de dannede halogenerede dioxiner og furaner, således at luftemissionsgrænseværdien kan overholdes, også såfremt PBDD/F og PBCDD/F medregnes. Chlor- og bromdioxiner har nu samme TEF værdier, men bromdioxiner er ikke formelt omfattet af EU grænseværdien.

Der findes ikke i den tyske undersøgelse målinger, der kan belyse, hvorvidt indholdet af dioxiner og furaner øges i slagge og restprodukter ved afbrænding af HBCDD i affald, men analogt med, hvordan det er for PBDE, må en øgning forventes. Dette aspekt ignoreres af undersøgelsen.

24.4 Perfluorooctansulfonsyre PFOS

24.4.1 Destruktion af PFOS

I grundige laboratorieforsøg begyndte nedbrydningen af PFOS ved opvarmning til omkring 400 °C, og ved 900 °C var destruktionsgraden af PFOS som kaliumsalt fuldstændig (DE = 99,95 %). Det samme gør sig gældende for sulfonamid-derivater af PFOS.

Stabiliteten af PFOS skyldes den perfluorerede alkylkæde, som også findes i beslægtede stoffer, bl.a. i fluortelomere acrylater, der anvendes i tekstiler. Perfluorcarbon kæden i disse forbindelser blev nedbrudt fuldstændigt i lignende forsøg ved 450-1000 °C.

Den kendte fluorpolymer polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon™) indeholder en længere (uendelig) perfluoralkylkæde, som må forventes at være mere stabil end PFOS. Nedbrydningen af PTFE var fuldstændig ved 750-1050 °C.

I forsøg i pilotforbrændingsanlæg blev kaliumsaltet af PFOS nedbrudt ved opvarmning til 425 °C. Efter tilsætning af læsket kalk begyndte nedbrydningen af PFOS dog allerede ved 325 °C. Spildevandsslam kan indeholde høje PFOS koncentrationer, da stoffet ikke nedbrydes biologisk, men efter 1 minuts opvarmning til 900 °C var 97 % af PFOS indholdet i spildevandsslam nedbrudt. Fluorpolymeren PTFE blev i disse forsøg nedbrudt på samme måde som PFOS.

De forbudte chlorfluorcarboner CFC-11, CFC-113, HCFC-22 og HCFC-142b blev fuldstændigt nedbrudt (DE = 99,9 %) ved 850 °C i et pilotforbrændingsanlæg. CFC-12 var mere stabilt og krævede lidt højere temperatur (950 °C) for at opnå samme destruktionsgrad.

Der foreligger ikke undersøgelser af forbrænding af PFOS i affald på konventionelle affaldsforbrændingsanlæg, men en norsk undersøgelse viser, at de beslægtede fluorcarboner nedbrydes med en destruktionsgrad (DE) større end 99,97 %.

Alle undersøgelser samt de forbrændingstekniske betingelser taget i betragtning anses det for sandsynligt, at forbrænding af PFOS på et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg vil have en destruktionsgrad (DE) på minimum 99 %.

24.4.2 Dioxindannelse ved destruktion af PFOS

Ved nedbrydningen af PFOS og derivater ved 900 °C dannes der fortrinsvis simple fluorcarboner som CF₄, CHF₃, C₂H₂F₂ og C₂F₆, der alle er potente klimagasser samt hydrogenfluorid (HF). Jo højere temperatur, des færre fluorcarboner og mere HF blev dannet.

Da PFOS ikke indeholder chlor eller brom kan stoffet ikke danne PCDD/F eller PBDD/F. Der vil i stedet formentligt kunne dannes fluorerede dioxiner og furaner, som det er tilfældet ved forbrænding af chlorfluorcarboner, men dette er ikke klarlagt for PFOS.

24.5 Generel vurdering af litteraturundersøgelserne

Generelt var der kun forholdsvis få af de i litteraturen gengivne forsøg, der opstillede egentlige massebalancer for POP-stofferne. De undersøgelser, der er gennemført i konventionelle affaldsforbrændingsanlæg, og hvor destruktionseffektiviteten er beregnet, viser alle, at der sker en meget høj destruktion (DE) på over 99,9 %.

De fuldskalaanlæg, hvor der er udført undersøgelser, typisk udstyret med ristefyring og tør eller semitør røggasrensning. Der er kun rapporteret få undersøgelser på fuldskalanlæg med våd røggasrensnings-teknologi (vådsrubber). Danske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg anvender også ristefyring og tør/semitør og/eller vådsrubber til røggasrensningsprocessen. Der er ikke belæg for at vurdere om anvendelse af tørre/semitørre eller våd røggasrensningsproces har betydning for røggasemissionen af POP-stoffer og dioxiner og furaner.

Nogle fuldskalaforsøg er udført ved tilsætning af meget lave koncentrationer af POP-stoffet, og indholdet af disse og andre POP-stoffer i restprodukter og røggasser ligger ofte under analysemetodens detektionsgrænse. Ved anvendelse af detektionsgrænserne til worst-case beregning af destruktionseffektivitet (DE) samt destruktions/fjernelses effektivitet (DRE) anvendes tilfældige ubestemte værdier. Den udbredte anvendelse af for høje detektions- og kvantificeringsgrænser tyder på, at der er anvendt kommercielle kemiske rutineanalyser, der ikke er egnet til et videnskabeligt formål, og dette resulterer i lavere troværdigværdighed af resultaterne. Kun få undersøgelser indeholder oplysninger om de driftstekniske forhold under forsøgene. Der er ikke fundet undersøgelser, der identificerer hvilke forhold under forbrænding, afkøling og rensning af røggassen, der medvirker til den bedste nedbrydning af disse POP-stoffer, og uden at dette fører til øgede emissioner af andre POP-stoffer, herunder dioxiner og furaner. Blandt disse faktorer hører uden tvivl stabile driftsforhold, høj forbrændingstemperatur over risten samt opvarmning af røggassen i efterforbrændingskammeret til minimum 850 °C og over 900 – 1000 °C for HBCDD i minimum 2 sekunder.

Oplysninger i undersøgelserne om koncentration af POP-stof i røggas før og efter rensning er ofte mangelfulde i forhold til hvilken røggastilstand koncentrationen er angivet ved. Endvidere er der i undersøgelserne specielt for dioxiner og furaner anvendt forskellige metoder til opgørelse af mængden af disse, nogle er anført som direkte koncentration af den enkelte congener, andre som toksiske ækvivalenter, hvor det ikke er oplyst, hvorledes beregningen er udført. Endelig er der anvendt forskellige analysemetoder, og det er uklart om disse vil føre til sammenlignelige resultater. Dette betyder, at det er svært og forbundet med stor usikkerhed at sammenholde de forskellige forsøg og de målte koncentrationer.

Litteraturstudiet har ikke identificeret teknologier, der i højere grad end andre sikrer god udbrænding eller høj rensningseffektivitet, så længe anlæggene lever op til "state-of-the-art", hvilket må opfattes som anvendelse af BAT-teknologier, som formodes at være opfyldt for de danske anlæg.

Der er udført en screening af temperaturforholdene på de danske affaldsforbrændingsanlæg, der viser, at der generelt er meget høje temperaturer i ovn og efterforbrændingskammeret, hvilket vil medvirke til en høj destruktion af POP-stofferne. Anlæggene opretholder dog ikke altid EBK temperaturer på over 850 °C som 10-minuts middelværdi, hvilket ses af antallet af underskridelser, der rapporteres til Miljøstyrelsen.

Dannelse af dioxiner og furaner under afkøling i kedlen er påvist i mange af undersøgelserne, men også her er det konkluderet, at velfungerende røggasrensningsanlæg som hovedregel sikrer tilstrækkeligt lave skorstensemissioner af disse stoffer.

Der er i undersøgelserne på fuldskalaanlæg mangelfuld information om, hvorvidt forbrænding af POP-stofferne fører til ringere kvalitet af restprodukterne (slagge/bundaske, flyveaske og restprodukt fra røggasrensning) med hensyn til deres indhold af dioxiner og furaner.

Der forligger ikke et tilstrækkeligt veldokumenteret grundlag til sikkert at bedømme, i hvor høj grad de fire POP-stoffer destrueres ved samforbrænding med hovedsagelig ikke-farligt og forbrændingseget affald på danske konventionelle affaldsforbrændingsanlæg, men det vurderes, at destruktions effektiviteten normalt vil være over 99 %.

Det vurderes afslutningsvis, at samforbrænding af affald med indtil 2 % af de undersøgte POP-stoffer ikke vil være problematisk i danske anlæg.

25 ANBEFALINGER

Det anbefales, at der gøres endnu et forsøg på at få adgang til grundlæggende data for de udførte undersøgelser i Würzburg, for at se om disse data kan belyse destruktion af HBCDD yderligere.

Såfremt det fremadrettet ikke er muligt at få adgang til den bagvedliggende dokumentation for denne undersøgelse må det anbefales at udføre nye forsøg.

Dokumentation for destruktion kan i givet fald fremskaffes ved at gennemføre veldokumenterede undersøgelser på fuldskalanlæg suppleret med en beskrivelse af de danske anlæg og deres teknologier og driftsforhold.

Forsøgene bør foretages ved normale driftsforhold i et konventionelt affaldsforbrændingsanlæg ved sammensætning og brændværdi af affaldet, som det der normalt forbrændes på anlægget. Der bør til sættes POP-stof i en sådan mængde, at der også forekommer måleresultater, hvor indholdet i prøven ligger over analysemetodens detektionsgrænse. Prøverne må gerne strække sig over en længere periode, f.eks. en uge eller mere per koncentrationsniveau for at sikre, at anlægget når at stabilisere sig under disse driftsforhold.

Ved forsøgene skal alle driftsparametre, der vedrører forbrændings- og røggasrensingsprocessen, registreres løbende, og der skal udtages prøver til analyse for indhold af de relevante POP-stoffer, herunder dioxiner og furaner i alle udgående strømme samt i strømme mellem procesenheder, såfremt det er muligt.

Det skal også sikres, at der anvendes internationale standardiserede måle- og analysemetoder til fastlæggelse af indhold af POP-stoffer mv. i affald og emissioner, gerne metoder fra CEN i det omfang disse findes. I andre tilfælde findes der analysemetoder beskrevet i den videnskabelige litteratur. Det kan være nødvendigt at foretage dobbeltbestemmelser, blindprøver og afprøve metoderne i samarbejde med andre laboratorier.

Det bemærkes, at forsøg med dette omfang og med denne kvalitet vil være særdeles bekostelige, men de er nødvendige for en videnskabelig holdbar vurdering.

26 LITTERATURLISTE

- Altarawneh M, Dlugogorski BZ (2013). A Mechanistic and Kinetic Study on the Formation of PBDD/Fs from PBDEs. *Environ Sci Technol*, 47: 5118-5127.
- Beach MW, Rondan NG, Froese RD, Gerhart BB, Green JG, Stobby BG, Shmakov AG, Shvartsberg VM, Korobeinichev O P (2008). Studies of degradation enhancement of polystyrene by flame retardant additives. *Polymer Degradation and Stability* 93: 1664–1673.
- Beate – Benchmarking af affaldssektoren 2015 (data for 2014). Forbrænding. Rapport udarbejdet af dansk affaldsforening, DI og Danske Energi.
- Bogdal C, Alsberg T, Diefenbacher P, MacLeod M, Berger U (2015a). Novel and fast quantification method for chlorinated paraffins by direct injection high-resolution mass spectrometry with pattern deconvolution. *Organohalogen Compounds*, 77: 76-79.
- Bogdal C, Alsberg T, Diefenbacher PS, MacLeod M, Berger U (2015b). Novel and fast quantification of chlorinated paraffins in environmental samples by direct injection high-resolution mass spectrometry with pattern deconvolution. *Anal Chem* 87: 2852-2860.
- Borgnes D, Rikheim B (2004). Decomposition of BFRs and emission of dioxins from co-incineration of MSW and electrical and electronic plastics waste. *Organohalogen Compounds* 66: 875-883.
- Borgnes D, Rikheim B (2005). Emission Measurements During Incineration of Waste Containing Bromine. TemaNord 2005:529. Nordic Council of Ministers, Copenhagen. <http://norden.diva-portal.org/smash/get/diva2:702261/FULLTEXT01.pdf>
- Brenner KS (1993). Polystyrene/- and extruded polystyrene foam (XPS)/-hexabromo-cyclododecane-blends under thermolytic stress; PBDF & PBDD-determination. *Organohalogen Compounds* 11: 381-386.
- Brenner KS, Aliche G, Vehlow J, Rittmeyer C, Graf WC (1997). Incineration and Energy Recovery of Extruded Polystyrene Foam (XPS) Waste (Scraps) in a Municipal Waste Incinerator Simulation Plant (Tamara). *Organohalogen Compounds*, 32: 56-65.
- Buck RC, Franklin J, Berger U, Conder JM, Cousins IT, de Voogt P, Jensen AA, Kannan K, Mabury SA, van Leeuwen SPJ (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the environment: terminology, classification, and origins. *Integr Environ Assess Manag* 7: 513-541.
- Buser HR (1986a). Selective detection of brominated aromatic compounds using gas chromatography/negative chemical ionization mass spectrometry. *Anal Chem*, 58: 2913-2919.
- Buser HR (1986b). Polybrominated dibenzofurans and dibenzo-*p*-dioxins: Thermal reaction products of polybrominated diphenyl ether flame retardants. *Environ Sci Technol*, 20: 404-408.
- Chatkittikunwong W, Creaser CS (1994). Bromo-, bromochloro- and chlorodibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in incinerator flyash. *Chemosphere*, 29 (3): 559-566.
- Christensen JH, Groth BS, Vikelsøe J, Vorkamp K (2003). *Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Sewage Sludge and Wastewater: Method Development and Validation*. NERI Technical Report No. 481. http://www2.dmu.dk/1_viden/2_Publikationer/3_fagrapporter/rapporter/FR481.pdf

Clarke FB, Vankuijk H, Valentine R, Makovec GT, Seidel WC, Baker BB, Kasprzak DJ, Bonesteel JK, Janssens M, Herpol C (1992). The toxicity of smoke from fires involving perfluoropolymers: full-scale fire studies. *J Fire Sci* 10: 488-527.

Clausen E, Lahaniatis ES, Bahadir M, Bieniek D (1987). Bestimmung von bromierten Dibenzofuranen, die bei der Thermolyse von Polymeren mit Decabromdiphenylether als Flammschutzmittel gebildet werden. *Fresenius Z Anal Chem*, 327: 297-300.

Conesa JA, Font R (2001). Polytetrafluoroethylene Decomposition in Air and Nitrogen. *Polym Engin Sci*, 41 (12): 2137-2147.

DEFRA (2015) Persistent Organic Pollutants (POPs). List of perfluorooctane sulfonates and related compounds.

https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/403515/pop-list-ps-201502_3.pdf

Diefenbacher PS, Bogdal C, Gerecke AC, Schmid P, Scheringer M, Hungerbuehler K (2015a). Short-Chain Chlorinated Paraffins in Urban Air - Atmospheric Concentrations and Emissions. *Organohalogen Compounds* 77: 80-83.

Diefenbacher PS, Bogdal C, Gerecke AC, Glüge J, Schmid P, Scheringer M, Hungerbuehler K (2015b). Short-chain chlorinated paraffins in Zurich, Switzerland - Atmospheric concentrations and emissions. *Environ Sci Technol* 49: 9778-9786.

Dresch H, Dima B, Horn J, Grüttner W, Mark FE, Vehlow J (2014). Large-scale Demonstration of the Treatment of Expanded Polystyrene Foam (EPS) and Extruded Polystyrene Foam (XPS) Containing Hexabromocyclododecane (HBCD) as a Flame-retardant by Co-incineration in the Würzburg Municipal Solid Waste Incinerator. Brussels, Belgium: PlasticsEurope. http://www.zvaws.de/infos/PS_FOAM_DE_SUM-MARY_august2015.pdf

Dumler R, Lenoir D, Thoma H, Hutzinger O (1990). Thermal formation of polybrominated dibenzofurans and dioxins from decabromodiphenyl ether flame retardant: influence of antimony(III) oxide and the polymer matrix. *Chemosphere*, 20: 1867-1873.

Ebert J, Bahadir M (2003). Formation of PBDD/F from flame-retarded plastic materials under thermal stress. *Environ Int*, 29 (6): 711-716.

EF (2000). Europa-Parlamentets og Rådets Direktiv 2000/76/EF af 4. december 2000 om forbrænding af affald. *De Europæiske Fællesskabers Tidende* L332/91; 28.12.2000: 91-111.

EF (2004). Europa-Parlamentets og Rådets Forordning (EF) Nr. 850/2004 af 29. april 2004 om persistente organiske miljøgifte og om ændring af direktiv 79/117/EØF. *De Europæiske Fællesskabers Tidende* L158; 30.4.2004: 7-49.

Ellis DA, Mabury S, Martin JW, Muir DCG (2001). Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment. *Nature*, 412: 321-324.

EU (2014). Kommissionens Forordning (EU) Nr. 1342/2014 af 17. december 2014 om ændring af Europa-Parlamentets og Rådets forordning (EF) nr. 850/2004 om persistente organiske miljøgifte for så vidt angår bilag IV og V. Den Europæiske Unions Tidende L363;18.12.2014: 67-74.

EU (2016). Kommissionens Forordning (EU) 2016/293 af 1. marts 2016 om ændring af Europa-Parlamentets og Rådets forordning (EF) nr. 850/2004 om persistente organiske miljøgifte for så vidt angår bilag I. Den Europæiske Unions Tidende L55; 2.3.2016: 4-8.

Everaert K, Baeyens J (2011). Correlation of PCDD/F Emissions with Operating Parameters of Municipal Solid Waste Incinerators. *J Air & Waste Manage Assoc*, 51: 718-724.

Funcke W, Hemminghaus HJ, Mark FE, Vehlow J (1997). PXDF/D in Flue Gas from an Incinerator Charging Wastes Containing Cl and Br and a Statistical Description of the Resulting PXDF/D Combustion Profiles. *Organohalogen Compounds*, 31: 93-98.

Fängstrom B, Athanassiadis I, Odsjo T, Noren K, Bergman AA (2008). Temporal trends of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in milk from Stockholm mothers, 1980–2004. *Molecular Nutrition and Food Research* 52: 187–93.

Garcia AN, Viciano N, Font R (2007). Products obtained in the fuel-rich combustion of PTFE at high temperature. *J Anal Appl Pyrol*, 80: 85-91.

Gao S, Wang J, Yu Z, Guo Q, Sheng G, Fu J (2011). Hexabromocyclododecanes in surface soils from E-waste recycling areas and industrial areas in South China: concentrations, diastereomer- and enantiomer-specific profiles, and inventory. *Environ Sci Technol*, 45: 2093–2099.

Castro A, Carneiro C, Vilarinho C, Soares D, Mações C, Sousa C, Castro F (2011). Kinetic study of thermal de-chlorination of PVC-containing waste. Proceedings, 1st International Conference: WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities. Guimarães, Portugal, September 12th – 14th, 2011. ISBN 9789899742918. http://www.academia.edu/28103644/KINETIC_STUDY_OF_THERMAL_DE-CHLORINATION_OF_PVC-CONTAINING_WASTE

Gibson S (2015). Friendlier foam insulation on the way, eventually. Green Buildings Blogs. June 2, 2015. <http://www.greenbuildingadvisor.com/blogs/dept/green-building-blog/friendlier-foam-insulation-way-eventually>

Guo Chun-Jou , Mao-Sung Wang, Sheng-Lun Lin, Hsiao-Hsuan Mi, Lin-Chi Wang, Guo-Ping Chang-Chien, Emissions of PCDD/Fs and PCBs during the Cold Start-up of Municipal Solid Waste Incinerators, *Aerosol and Air Quality Research*, 14: 1593–1604, 2014)

Hanari N, Kannan K, Miyake Y, Okazawa T, Kodavanti P, Aldous K, Yamashita N (2006). Occurrence of Polybrominated Biphenyls, Polybrominated Dibenzop-dioxins, and Polybrominated Dibenzofurans as Impurities in Commercial Polybrominated Diphenyl Ether Mixtures. *Environ Sci Technol*, 40: 4400–4405.

Heeb NV, Schweizer WB, Mattrel P, Haag R, Gerecke AC, Schmid P, Zennegg M, Vonmont H (2008). Regio- and stereoselective isomerization of hexabromocyclododecanes (HBCDs): Kinetics and mechanisms of γ - to α -HBCD isomerization. *Chemosphere*, 73:1201-10;

Heeb NV, Graf H, Schweizer WP, Lienemann P (2010). Thermally induced transformation of hexabromocyclododecanes and isobutoxypentabromocyclododecanes in flame-protected polystyrene materials. *Chemosphere* 80: 701–708.

Heinbuch D., L. Stieglitz (1993). Formation of brominated compounds on fly ash. *Chemosphere*, 27 (1–3): 317–324.

Huber S, Moe MK, Schmidbauer N, Hansen GH, Herzke D (2009). *Emissions from incineration of fluoropolymer materials. A literature survey*. OR 2/2009. Oslo: NILU, 2009.

Hutzinger O, Dumler R, Lenoir D, Teufl C, Thoma H (1989). PBDD and PBDF from brominated flame retardants: combustion equipment, analytical methodology and synthesis of standards. *Chemosphere*, 18 (1-6): 1235-1242.

Iozza S, Müller CE, Schmid P, Bogdal C, Oehme M (2007). Historical profile of chlorinated paraffins and polychlorinated biphenyls in a sediment core from Lake Thun (Switzerland). *Organohalogen Compounds*, 69: 335-338.

Iozza S, Müller CE, Schmid P, Bogdal C, Oehme M (2008). Historical Profiles of Chlorinated Paraffins and Polychlorinated Biphenyls in a Dated Sediment Core from Lake Thun (Switzerland). *Environ Sci Technol*, 42 (4): 1045–1050.

IPCS (1998). International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 205. *Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans*. World Health Organization, Geneva. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc205.htm>

Hunsinger H, Seifert H, Jay K (2009). Design and operation of low-PCSS/F municipal solid waste incineration. Dioxin 2009.- 29th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, August 23-28, 2009, Beijing, China.

Jeannerat D, Pupier M, Schweizer S, Mitrev YN, Favreau P, Kohler M (2016). Discrimination of hexabromocyclododecane from new polymeric brominated flame retardant in polystyrene foam by nuclear magnetic resonance. *Chemosphere*, 144: 1391-1397.

Jensen AA (2014). Hexabromocyclododecan (HBCDD) – en miljøfarlig bromeret flammehæmmer på vej til at blive forbudt. *Miljø og Sundhed*, 20(1): 8-15.

Kawakami I, Sase E, Yagi Y, Sakai SI (2000). Dioxin-like Compounds from An Incineration Plant of Normal Municipal Solid Waste. *Organohalogen Compounds* 46: 197–200.

Kjølholt J, Jensen AA, Warming M. Short-chain Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) (2015). *A literature review of information on human health effects and environmental fate and effect aspects of short-chain PFAS*. Environmental Project No. 1707. The Danish Environmental Protection Agency. <http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2015/05/978-87-93352-15-5.pdf>

Kreißig J, Baitz M, Schmid J, Kleine-Möllhoff P, Mersiowsky I (2003). *PVC Recovery Options Environmental and Economic System Analysis*. Commissioned by VINYL 2010. PE Europe GmbH. April 2003. http://www.pvc.org/upload/documents/PE_Recovery_Options.pdf

LaGuardia MJ, Hale RC, Harvey E (2006). Detailed Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Congener Composition of the Widely Used Penta-, Octa-, and Deca-PBDE Technical Flame-retardant mixtures. *Environ Sci Technol*, 40: 6247–6254.

Larsen PB, Giovalle E (2015). *Perfluoroalkylated substances: PFOA, PFOS and PFOSA*. Environmental Project 1665/2015. The Danish Environmental Protection Agency. <http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2015/04/978-87-93283-01-5.pdf>

Lassen C, Sørensen G, Crookes M, Christensen F, Jeppesen CN, Warming M, Mikkelsen SH, Nielsen JM (2014a). *Survey of short-chain and medium-chain chlorinated paraffins. Part of the LOUS-review*. Environmental Project No. 1614, 2014. The Danish Environmental Protection Agency. <http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2014/11/978-87-93283-19-0.pdf>

Lassen C, Jensen A, Crookes M, Christensen F, Jeppesen CN, Warming M, Clausen AJ, Mikkelsen SH (2014b). *Survey of brominated flame retardants. Part of the LOUS-review*. Environmental Project No. 1536, 2014. The Danish Environmental Protection Agency. <http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2014/01/978-87-93026-90-2.pdf>

Lassen C, Jensen AA, Potrykus A, Christensen F, Kjølholt J, Jeppesen CN, Mikkelsen SH, Innanen S (2013). *Survey of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances. Part of the LOUS-review*. Environmental Project No. 1475, 2013. The Danish Environmental Protection Agency. <http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2013/04/978-87-93026-03-2.pdf>

Lassen C, Kjølholt J, Mikkelsen SH, Warming M, Jensen AA, Bossi R, Nielsen IB. *Polyfluoroalkyl substances (PFASs) in textiles for children*. Survey of chemical substances in consumer products No. 136, Danish Environmental Protection Agency, 2015. <http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2015/04/978-87-93352-12-4.pdf>

Löthgren CJ, Hagberg J, van Bavel B, Lindström G (2006). Comparison of PBDD/FS and PCDD/FS in flue gases and fly ash from a MSW incinerator. *Organohalogen Compounds* 68: 1800-1803.

Mark FE, Vehlow J, Dresch H, Dima B, Grüttner W, Horn J (2015). Destruction of the flame retardant hexabromocyclododecane in a full-scale municipal solid waste incinerator. *Waste Manage Res*, 33(2): 165-174.

Menke D, Fiedler H, Zwahr H (2003). Don't ban PVC: Incinerate and recycle it instead! *Waste Manage Res* 21: 172–177.

Miljøstyrelsen (2013). Opdateret national implementeringsplan for Stockholmkonventionen 2012 Om persistente organiske miljøgifte Redegørelse fra Miljøstyrelsen nr. 2, 2013. <http://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/2013/01/978-87-92903-88-4.pdf>

Miyake Y, Wang Q, Amagai T, Horii Y (2015). Decomposition rate of hexabromocyclododecane (HBCD) and its by-products. *Organohalogen Compounds*, 77: 695-698.

Nielsen E, Ladefoged O (2013). Evaluation of health hazards by exposure to chlorinated paraffins and proposal of a health-based quality criterion for ambient air. Environmental Project No. 1491. Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen. <http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2013/08/978-87-93026-28-5.pdf>

- Odsbjerg L, Sejerøe LH, Damsgaard JT, Jensen S (2016). Indsamling af data om fund af kort- og mellemkædede chlorparaffiner i danske bygninger. Miljøprojekt nr. 1830, 2016. <http://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/2016/02/978-87-93435-34-6.pdf>
- Otterlei ET, Kjerschow E, Borgnes D (2011). Emissions from fluoropolymers from municipal waste incineration. Report no. 29673- RT-0001-E06. Norwegian Climate and Pollution Agency, 2011.
- Peng J-H, Cheng, CY, Huang, CW, Chen, YW (2003). Determination of polybrominated diphenyl ethers and polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in flue gas analysis. *Organohalogen Compounds*, 60-65: 231-234.
- Piskorska-Pliszczynska J, Maszewski S (2014). Brominated dioxins: little-known new health hazards - a review. *Bull Vet Inst Pulawy* 58: 327-335.
- Posner S, Roos S, Olsson E (2011). *Exploration of Management options for HBCD*. Swerea IVF Project report 10/11. http://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2010/Updated%20documentns_June2010/Exploration%20of%20management%20options%20for%20HBCD.pdf
- Potrykus A, Milunov M, Weißenbacher J (2015). Identification of potentially POP-containing Wastes and Recyclates – Derivation of Limit Values. UBA Texte 35/2015. https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_35_2015_identification_of_potentially_pop-containing_wastes.pdf
- Rademakers P, Hesseling W, van de Wetering J (2002). Review on corrosion in waste incinerators, and possible effect of bromine. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.475.2831&rep=rep1&type=pdf>
- Ren M, Peng P, Cai Y, Chen D, Zhou L, Chen P, Hu J (2011). PBDD/F impurities in some commercial deca-BDE. *Environ Pollut*, 159 (5): 1375–1380.
- Rittmeyer C, Vehlow J. Decomposition of organohalogen compounds in municipal solid waste incineration plants. Part I: chlorofluorocarbons. *Chemosphere* 1993; 26: 2129–2138.
- Sakai S, Hiraoka M, Shiozaki K (1995). Thermal behaviour of chlorofluorocarbons (CFCs) and formation of PCDD/PCDFs & PFDD/PFDFs. *Organohalogen Compounds*, 23: 347–352.
- Sakai S, Watanabe J, Honda Y, Takatsuki H, Aoki I, Futamatsu M, Shiozaki K (2001). Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts. *Chemosphere*, 42: 519-531.
- Schlummer M, Vogelsang J, Fiedler D, Gruber L, Wolz G (2015). Rapid identification of polystyrene foam wastes containing hexabromocyclododecane or its alternative polymeric brominated flame retardant by x-ray fluorescence spectroscopy. *Waste Manag Res*, 33(7): 662-670.
- Schüler D, Jager J (2004). Formation of chlorinated and brominated dioxins and other organohalogen compounds at the pilot incineration plant VERONA. *Chemosphere*, 54 (1): 49–59.
- Söderström G, Marklund S (2002). PBCDD and PBCDF from Incineration of Waste-Containing Brominated Flame Retardants. *Environ Sci Technol*, 36: 1959-1964.
- Söderström G, Marklund S (2004). Formation of PBCDD and PBCDF during Flue Gas Cooling. *Environ Sci Technol*, 38: 825-830.

Takigami H, Watanabe M, Kajwara N (2014). Destruction behavior of hexabromocyclododecanes during incineration of solid waste containing expanded and extruded polystyrene insulation foam. *Chemosphere*, 116: 24-33.

Tange L, Drohmann D (2005). Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants - from legislation to separate treatment - thermal processes. *Polymer Degradation and Stability*, 88: 35-40.

Taylor PH, Yamada T, Striebich RC, Graham JL, Giraud RJ (2014). Investigation of waste incineration of fluorotelomer-based polymers as a potential source of PFOA in the environment. *Chemosphere*, 110: 17-22.

Tejima H, Shibakawa S, Yokoyama K, Sakai S (2000). Comparative study of PCDDs/DFs emission and atmospheric environment in the pre- and post-retrofitting MSW incineration plant. *Organohalogen Compounds* 46: 407-410.

Tejima H, Shibakawa S, Eguchi K, Tamade Y, Sakai Si (2001). A study of dioxin-like bromine compounds at a MSW incineration plant. *Organohalogen Compounds* 52: 43-46.

Tejima H, Nishigaki M, Fujita Y, Matsumoto A, Takeda N, Takaoka M (2007). Characteristics of dioxin emissions at startup and shutdown of MSW incinerators, *Chemosphere* 66: 1123-1130.

Tu LK, Wu YL, Wang LC, Chang-Chien GP (2011). Distribution of Polybrominated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans and Polybrominated Diphenyl Ethers in a Coal-fired Power Plant and Two Municipal Solid Waste Incinerators. *Aerosol Air Qual Res*, 11: 596-615.

USEPA (2009). Method 537: Determination of selected perfluorinated alkyl acids in drinking water by solid phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC/MS/MS). EPA Document: EPA/600/R-08/092. <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/P100EQ6W.PDF?Dockkey=P100EQ6W.PDF>

van den Berg M, Birnbaum L, Bosveld AT, Brunström B, Cook P, Feeley M, Giesy JP, Hanberg A, Hasegawa R, Kennedy SW, Kubiak T, Larsen JC, van Leeuwen FX, Liem AK, Nolt C, Peterson RE, Poellinger L, Safe S, Schrenk D, Tillitt D, Tysklind M, Younes M, Waern F, Zacharewski T.(1998). Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health Perspect*, 106: 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 reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol Sci*, 93: 223-241.

van den Berg M, Denison MS, Birnbaum LS, DeVito MJ, Fiedler H, Falandysz J, Rose M, Schrenk D, Safe S, Tohyama C, Tritscher A, Tysklind M, Peterson RE (2013). Polybrominated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and biphenyls: inclusion in the toxicity equivalency factor concept for dioxin-like compounds. *Toxicol Sci*, 133: 197-208.

Vehlow J, Mark F (1995). Co-combustion of building insulation foams with municipal solid waste. Report 8012. APME, Bruxelles. <http://www.plasticseurope.org/Document/co-combustion-of-building-insulation-foams-with-municipal-solid-waste---summary-report.aspx?Page=DOCUMENT&FoIID=2>

Vehlow J, Wanke T, Bergfeldt B, Hunsinger H, Seifert H, Mark FE (1997). Co-combustion of E+E waste plastic in the Tamara test plant <http://www.seas.columbia.edu/earth/wtert/sofos/nawtec/nawtec05/nawtec05-20.pdf> Peer review article.

Vehlow J, Mark FE (1999). Co-Combustion of End of Life Plastics in MSW Combustors APME's Technical & Environmental Centre Work 1992-98 A Summary Overview. http://www.plasticseurope.fr/Documents/Document/20100312155603-Co-Combustion_of_End_of_Life_Plastics_in_MSW_Combustors.pdf

Vehlow J, Wanke T, Bergfeldt B, Mark FE (2000). Co-Combustion of E+E Waste Plastics in the TAMARA Test Plant.

Vehlow J (2002). Bottom ash and APC residue management, Forschungszentrum Karlsruhe.

Vehlow J, Bergfeldt B, Hunsinger H, Seifert H, Mark FE (2003). Bromine in Waste Incineration Partitioning and Influence on Metal Volatilisation. *ESPR – Environ Sci & Pollut Res*, 10 (5): 329 – 334

Vehlow J (2005). Dioxins in Waste Combustion – Conclusions from 20 Years of Research.

Vehlow J, Bergfeldt B, Hunsinger H, Seifert H (2006). PCDD/F and related compounds in solid residues from municipal solid waste incineration – a literature review.

Vikelsøe J (2003). Dioxin Måleprogram Statusrapport april 2003. Bilag 1. DMU. <http://mst.dk/media/mst/67487/Statusrapport%20apr03%20b.pdf>

Wang LC, Chang-Chien GP (2007). Characterizing the Emissions of Polybrominated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans from Municipal and Industrial Waste Incinerators. *Environ Sci Technol*, 41: 1159–1165.

Wang LC, Hsi HC, Wang YF, Lin SL, Chang-Chien GP (2010a). Distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PBDD/Fs) in municipal solid waste incinerators. *Environ Pollut*, 158: 1595–1602.

Wang MS, Chen SJ, Lai YC, Huang KL, Chang-Chien GP (2010b). Characterization of Persistent Organic Pollutants in Ash Collected from Different Facilities of a Municipal Solid Waste Incinerator. *Aerosol Air Quality Res*, 10: 391–402.

Wang F, Lu X, Shih K, Liu C (2011). Influence of calcium hydroxide on the fate of perfluorooctanesulfonate under thermal conditions. *J Hazard Mater*, 192(3): 1067–1071.

Wang F, Shih K, Lu X, Liu C (2013). Mineralization Behavior of Fluorine in Perfluorooctanesulfonate (PFOS) during Thermal Treatment of Lime-Conditioned Sludge. *Environ Sci Technol*, 47: 2621–2627.

Wang F, Lu X, Li XY, Shih K (2015). Effectiveness and Mechanisms of Defluorination of Perfluorinated Alkyl Substances by Calcium Compounds during Waste Thermal Treatment. *Environ Sci Technol*, 49: 5672–5680.

Watanabe I, Sakai S (2003). Environmental Release and Behavior of Brominated Flame Retardants. *Environ Int*, 29: 665–682.

Weber R, Schrenk D, Schmitz HJ, Hagenmaler A, Hagenmaier H (1994). Polyfluorinated Dibenzodioxins and Dibenzofurans- Synthesis, Analysis, Formation and Toxicology. *Chemosphere*, 30: 629-639.

- Weber R, Kuch B, Ohno T, Sakurai T (2002). *De novo* synthesis of mixed brominated-chlorinated PXDD/PXDF. *Organohalogen Compounds*, 56: 181-184.
- Weber R, Kuch B (2003). Relevance of BFRs and thermal conditions on the formation pathways of brominated and brominated/chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. *Environ Int* 29: 699-710.
- Wyrzykowska B, Tabor D, Gullett B (2009). Same-Sample determination of ultratrace levels of polybromodiphenylethers, polybromodibenzo-p-dioxins/ furans, and polychlorodibenzo-p-dioxins/furans from combustion flue gas. *Anal Chem* 81: 4334-4343.
- Wyrzykowska-Ceradini B, Gullett BK, Tabor D, Touati A (2011). PBDDs/Fs and PCDDs/Fs in the Raw and Clean Flue Gas during Steady State and Transient Operation of a Municipal Waste Combustor. *Environ Sci Technol*, 45: 5853-5860.
- Yamada T, Taylor PH (2003). *Laboratory Scale Thermal Degradation of Perfluorooctanyl Sulfonate and Related Precursors*. Environmental Sciences and Engineering Group, University of Dayton research Institute (UDRI), Dayton, Ohio, 2003. http://chm.pops.int/Portals/0/docs/from_old_website/documents/meetings/poprc/submissions/Annexf_2007/PFOS%20Additional%20information%20Semiconductor%20Industry.pdf
- Yamada T, Taylor PH, Buck RC, Kaiser MA, Giraud RH (2005). Thermal degradation of fluorotelomer treated articles and related materials. *Chemosphere*, 61: 974-984.
- Yu J, Sun L, Ma C, Qiao Y, Yao H (2016). Thermal degradation of PVC: A review. *Waste Management*, 48: 300-314.
- Zier B, Lahaniatis ES, Bieniek D, Kettrup A (1990). Formation of Brominated Dibenzodioxins and -Furans by Thermolysis of Polybutylene-Terephthalate Containing Decabromodiphenylether - Influence of Temperature, Antimony Trioxide and Water. *Organohalogen Compounds*, 2: 381-384.
- Zuev VV, Bertini F, Audisio G (2006). Investigation on the thermal degradation of acrylic polymers with fluorinated side-chains. *Polymer Degradation and Stability*, 91: 512-516.

Belysning af destruktion af visse POP-stoffer på konventionelle affaldsforbrændingsanlæg til forbrænding af hovedsagligt ikke-farligt og forbrændingsegnet affald

POP-stoffer (Persistent Organic Polluters) er reguleret af den globalt dækkende Stockholm Konvention, som i EU er implementeret i Forordning 850/2004 om persistente miljøgifte (POP-forordningen). POP-forordningen forbyder som udgangspunkt salg af POP-stoffer og regulerer, hvordan affald, som indeholder POP-stoffer, skal håndteres. POP-stoffer i affald skal som hovedregel destrueres, hvilket for de fleste POP-stoffers vedkommende vil sige, at de skal forbrændes på anlæg for farligt affald. I nærværende litteraturstudie søges det afklaret, om POP-stofferne PFOS, PBDE's, HBCDD og SCCP bliver destrueret på konventionelle affaldsforbrændingsanlæg for hovedsagligt ikke-farligt affald. Gennemgang af tilgængelig litteratur om destruktion af disse stoffer ved forbrænding indikerer, at der sker en vis destruktion af de nævnte stoffer på konventionelle affaldsforbrændingsanlæg, men grundet en række problemer med kvaliteten af de forsøg, der indgår i litteraturstudiet, kan spørgsmålet om destruktionsgrad ikke endeligt afklares.



Miljøstyrelsen
Haraldsgade 53
2100 København Ø

www.mst.dk