



Norsk renholdsverks-forening
Arbeidsgruppe for energiutnyttelse

Målinger ved forbrenning av bromholdig avfall



Målinger ved brenning av bromholdig avfall

Rapport nr. 3/2004

NRF - SAMARBEIDSFORUM FOR AVFALLSHÅNDTERING

R A P P O R T

Rapport nr: 3/04	Dato: 30.04.04	Revidert:	Rev. dato:
Distribusjon: Begrenset		ISSN: 1502-4589	ISBN: 82-8035-036-5
Tittel: Målinger ved forbrenning av bromholdig avfall		Kontaktperson: Håkon Jentoft	
Oppdragsgiver: Nordisk Ministerråd, Statens forurensningstilsyn, Elektronikkretur, Hvitevareretur AS, Renas AS, Stena Miljø AS, Norsk Renholdsverks-forening (NRF)		Medforfatter(e):	
Forfatter(e): Dag Borgnes og Bente Rikheim		Prosjektleder: Håkon Jentoft	
Oppdragstaker: Kjelforeningen Norsk Energi		Emneord: Bromholdig avfall, bromerte klorerte dioksiner, avfallsforbrenning	
Sammendrag: Se neste side			
Godkjent av: Håkon M. Dahl	Dato: 30.04.2004	Sign:	

Oppdragsnavn/dokumentnavn: Målinger ved forbrenning av bromholdig avfall			REVISJONSKODER: (Se spesifikasjon KNE01-JS-0001) K : Intern arbeidsutgave A : Utgave for intern tverrfaglig kontroll (IDK) B : For kommentar hos oppdragsgiver C : For anbud- / tilbudsforespørsel D : For kontrakt E : For bygging/fabrikasjon/implementering/iverksettelse F : Som bygget, endelig utgave U : Utgått				
			STATUSKODER: (Se spesifikasjon KNE01-JS-0001) 1 : Akseptert for angjeldende bruk 2 : Akseptert med kommentar 3 : Ikke akseptert 4 : Ikke gjennomgått. (mottatt for informasjon)				
Oppdragsgiver: Nordisk Ministerråd, Statens Forurensningstilsyn, Norsk Renholdsverks-forening, Elektronikkretur AS, Hvitevareretur AS, Stena Miljø AS, RENAS AS			Tilgjengelighet: Lukket		Henvisning:		
Oppdragsgivers referanse: Håkon Jentoft			Utarbeidet av: Dag Borgnes og Bente Rikheim				
Ekstrakt: Det er utført forbrenningsundersøkelser med varierende innhold av plast med bromerte flammehemmere (BFH) i tre fullskala avfallsforbrenningsanlegg med moderne renseutrustning. Følgende hovedkonklusjoner kan trekkes: • måleresultatene tilsier at BFH i avfallet brytes ned i forbrenningsprosessen. Mengden BFH i utgående strømmer ved Klemetsrudanlegget utgjorde under 0,001 vektprosent av BFH-mengden i avfallet som ble forbrent. • økende innhold av BFH i avfallet ga ingen signifikant økning i utslipp av klorerte, bromerte eller klorerte/bromerte dioksiner • utslippsnivået er høyest for klorerte dioksiner, lavere for klorerte/bromerte dioksiner og lavest for bromerte dioksiner • utslippene av klorerte dioksiner ved målingene med bromholdig avfall var under 1/3-del (Klemetsrudanlegget) og under 1/15-del (Energis Ranheim) av grenseverdien i EU-direktivet om forbrenning av avfall • måleresultatene tyder på at forbrenningseffektiviteten og driftsforhold ved renseanlegg for utslipp til luft er av større betydning for dioksindannelsen enn brominnholdet • rensegraden for bromerte/klorerte dioksiner var > 99 % ved Klemetsrudanlegget							
UTGIVER						OPPDRAGS GIVER	
E01	20.04.2004	Endelig utgave	DAB	EIK	KON		
B02	17.03.2004	For kommentar_2	DAB	EIK			
B01	03.03.2004	For kommentar	DAB	EIK			
Rev.	Dato	Tekst	Laget	Sjekket	Godkjent	Sjekket	Status
Stikkord: avfallsforbrenning		utslipp		BFH		dioksiner	
Dokument- Nummer	Oppdragsnummer Referansenummer 25391	Dokumentkode: RV	Løpenummer: 0010	Revisjon: E01	ISBN:	Side 1 av 43	
HOVEDKONTOR Hoffsveien 13 Postboks 27 Skøyen N - 0212 Oslo Telefon: 22 06 18 00 Telefaks: 22 06 18 90		AVD. GJØVIK Strandgt. 13 A 2815 Gjøvik Telefon: 61 13 19 10 Telefaks: 61 13 19 11		AVD. BERGEN Damsgårdsveien 125 Postboks 3, Laksevåg N - 5847 Bergen Telefon: 55 34 81 50 Telefaks: 55 34 29 50		Organisasjonsnr. NO 945 469 277 http://www.energi.no	

1	SAMMENDRAG	5
2	INNLEDNING OG FORMÅL	11
3	BEGREPER OG FORKORTELSER.....	12
4	FORBRENNING AV PLAST MED BROMERTE FLAMMEHEMMERE.....	13
4.1	Plast fra EE-avfall	13
4.2	Utslipp av bromerte flamme hemmere	13
4.3	Dannelse og utslipp av klorerte, bromerte og bromerte/klorerte dioksiner	14
5	TIDLIGERE GJENNOMFØRTE FORBRENNINGSUNDERSØKELSER	16
5.1	Bromerte og bromerte/klorerte dioksiner.....	16
5.1.1	Forbrenningsundersøkelser i forsøksanlegg	16
5.1.2	Målinger på fullskalaanlegg.....	17
5.1.3	Sammenstilling av måleprogram ved tidligere gjennomførte forbrenningsundersøkelser.....	19
5.2	Bromerte flamme hemmere	21
5.3	Undersøkelser av andre bromforbindelser ved Klemetsrudanlegget.....	23
6	FORBRENNINGSUNDERSØKELSER VED TRE NORSKE AVFALLSFORBRENNINGSANLEGG	24
6.1	Måleprogram	24
6.2	Beskrivelse av det bromholdige avfallet.....	25
6.3	Anleggsbeskrivelser og prøvetakingssteder	26
6.3.1	Klemetsrudanlegget	26
6.3.2	Energos Ranheim.....	29
6.3.3	FREVAR.....	30
6.4	Resultater	31
6.4.1	Driftsforhold	31
6.4.2	Målinger av gassformig brom i røykgassen før renseanlegget.....	31
6.4.3	Massebalanse for brom.....	32
6.4.4	Klorerte, bromerte og klorerte/bromerte dioksiner.....	33
6.4.5	Bromerte flammehemmere	36
VEDLEGG A: OVERSIKT OVER PRØVETAKINGS- OG MÅLEPARAMETERE. PRØVETAKINGSTID		40
VEDLEGG B: BESKRIVELSE AV PRØVETAKINGS- OG ANALYSEMETODER.....		43

1 SAMMENDRAG

Målsetting

Målet med prosjektet er å kartlegge utslipp av ulike dioksinforbindelser ved forbrenning av plast med bromerte flammehemmere (BFH) sammen med restavfall fra husholdning og næring. Nedbrytningen av BFH ved forbrenning av avfallet skal også undersøkes.

Prosjektet skal bidra til å gi miljømyndighetene grunnlag for å vurdere om, og under hvilke betingelser, denne avfallstypen kan forbrennes i fullskala avfallsforbrenningsanlegg. For eiere av forbrenningsanlegg vil prosjektet danne grunnlag for vurdering av brenning av denne typen avfallsfraksjoner.

Bakgrunn

De vanligste anvendelsesområdene for BFH er bygningsmaterialer, tekstiler og elektriske artikler som for eksempel TV-er, PC-er og kopimaskiner. I avfallsforbrenningsanlegg med god forbrenning vil BFH brytes ned og danne andre bromerte forbindelser, hovedsakelig hydrogenbromid (HBr). Det vil imidlertid også dannes andre bromerte forbindelser, bl.a. en rekke ulike bromerte organiske forbindelser, deriblant dioksiner der kloratomene er helt eller delvis erstattet av bromatomer (bromerte og bromerte/klorerte dioksiner).

Det er foretatt få undersøkelser av forbrenning av plast med BFH i fullskala avfallsforbrenningsanlegg med moderne renseutrustning.

Miljøverndepartementet utarbeidet høsten 2002 en handlingsplan for reduksjon av utslipp av BFH. Ett av tiltakene er å kartlegge utslipp ved forbrenning av avfall som inneholder BFH.

Litteraturstudier og forberedende undersøkelser

Formålet med litteraturstudiet og de forberedende undersøkelser var bl.a. å kunne fastlegge et detaljert måleprogram. Arbeidet skulle også danne sammenliknings- og vurderingsgrunnlag for måleresultater som framkom i forbrenningsundersøkelsen.

Undersøkelser ved småskala forsøksanlegg

Det er utført forbrenningsundersøkelser med BFH-holdig avfall på småskala forsøksanlegg i Sverige (Umeå Universitet) og Tyskland (TAMARA-anlegget). Undersøkelsene i Sverige, der brominnholdet ble økt opp til ca 1-2 vektprosent, viste at konsentrasjonen av halogenerte dioksiner i urensset røykgass var vesentlig høyere med BFH enn uten.

Ved TAMARA-anlegget ble brominnholdet variert fra 0 til ca 0,2 vektprosent. Økende innhold av BFH i brenselet ga ingen økning i konsentrasjonene av klorerte dioksiner, og heller ikke av bromerte eller klorerte/bromerte dioksiner i urensset røykgass.

Målinger på fullskalaanlegg

Utslipp til luft av bromerte dioksiner er tidligere undersøkt ved avfallsforbrenningsanlegg i Danmark, Sverige og Norge. Målingene i Danmark omfattet også bromerte/klorerte dioksiner. Alle anleggene var utstyrt med avansert renseutrustning. Målingene ble utført ved forbrenning av restavfall fra husholdning og næring, og ga svært lave utslippsnivåer for alle analyserte dioksiner.

Det foreligger få relevante data for utslipp av BFH fra avfallsforbrenningsanlegg. Ved et japansk avfallsforbrenningsanlegg er det utført målinger med forbrenning av plastavfall med BFH sammen med restavfall fra husholdning og næring. Totalmengde BFH inn på anlegget var under 500 g/time, og utslipp til luft av PBDE (polybromerte difenyletere) og TBBPA (tetrabrombisfenol A) var henholdsvis 3,5 og 8 ng/Nm³.

Forbrenningsundersøkelser ved tre norske avfallsforbrenningsanlegg

Hovedmålet med forbrenningsforsøkene var å fastlegge røykgasskonsentrasjoner av bromerte, klorerte og bromerte/klorerte dioksiner før og etter rensing ved varierende innhold av plast med bromerte flammehemmere i avfallet. For kontroll av inngående brom- og klormengde ble også brom- og klorinnhold i utgående strømmen (bunnaske, flyveaske, vann fra våtvasker og røykgass) bestemt. Nedbrytning av BFH ved forbrenning av avfallet ble undersøkt ved å foreta analyser av BFH i utgående strømmen fra anleggene.

Gjennomføring

Forbrenningsundersøkelsen omfattet prøvetaking og analyser ved to større anlegg for ubehandlet restavfall fra husholdning og næring og et mindre anlegg for kvernet industriavfall. Det bromholdige avfallet som ble tilsatt ordinært avfall kom fra Stena Miljø AS sitt anlegg for demontering av elektrisk og elektronisk avfall. Stena Miljø AS estimerte dette avfallet til å inneholde ca 1 vektprosent brom. Ca 80 vektprosent av den bromerte plasten ble angitt å inneholde PBDE (polybromerte difenyletere).

De mest omfattende målingene ble gjennomført ved Klemetsrudanlegget i Oslo. Ved anlegget forbrennes avfall på 2 linjer, hver med kapasitet på ca 10 tonn avfall pr time. Hver linje er utstyrt med røykgassrensing bestående av posefilter med injeksjon av koks og våtvasker.

Ved Klemetsrudanlegget ble det foretatt prøvetaking og analyser ved tre ulike betingelser:

- Uten innblanding av bromholdig avfall
- Med innblanding av 5 vektprosent bromholdig avfall, dvs. ca 0,05 vektprosent brom i totalblandingen
- Med innblanding av 10 vektprosent bromholdig avfall, dvs. ca 0,1 vektprosent brom i totalblandingen

Ved FREVAR-anlegget ble det foretatt målinger uten innblanding av plast med bromerte flammehemmere.

Målingene ved Energøs Ranheim ble foretatt med 0 og 20 vektprosent bromholdig avfall (dvs. opptil 0,2 vektprosent brom i totalblandingen).

Resultater og konklusjoner

Forbrenningsforholdene under prøvetaking og måling ved Klemetsrud- anlegget var normale, med gjennomsnittlige CO-nivåer på ca 20-30 mg/Nm³. Ved prøvetaking på FREVAR-anlegget var gjennomsnittlig CO-nivå ca 50 mg/Nm³. Ved Energøs anlegget ble det ikke registrert CO i røykgassen i måleperiodene, noe som tilsier svært gode forbrenningsforhold. Det var driftsproblemer med renseanlegget (posefilteret) ved FREVAR i måleperioden.

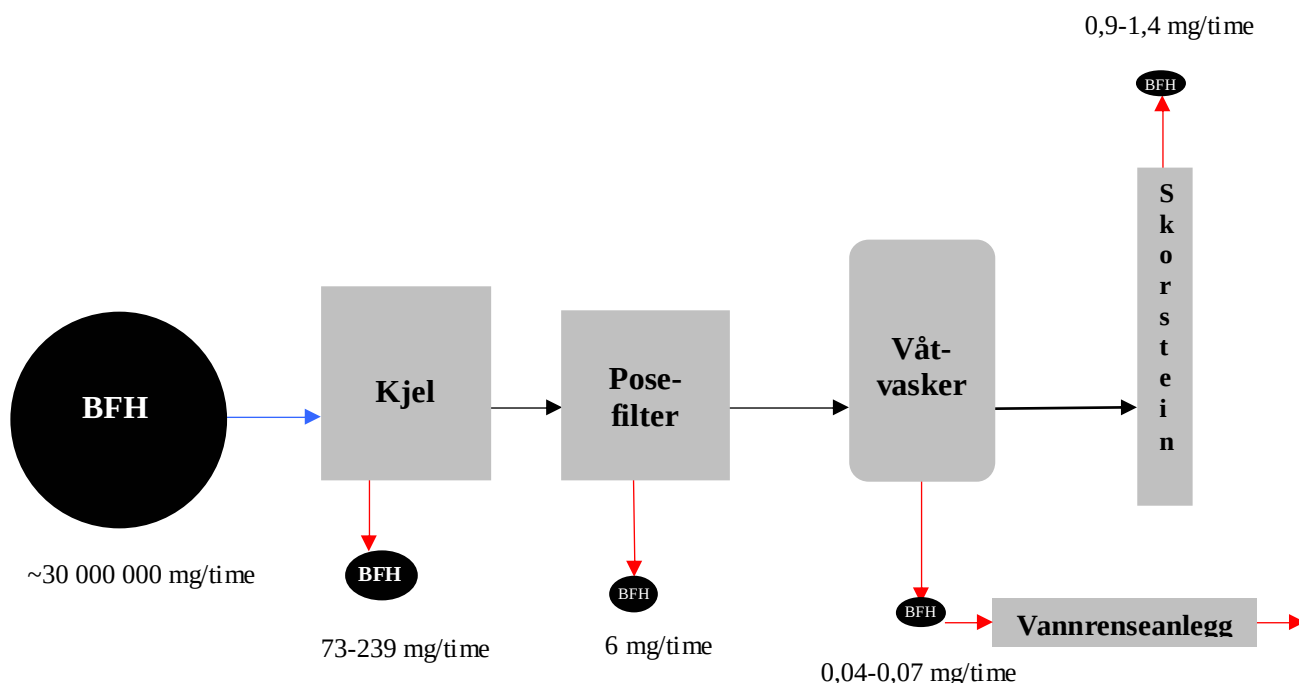
Brom i utgående massestrømmer

Måleresultatene for gassformig brom i urensset røykgass ved normal avfallssammensetning tilsier brominnhold på nivå med eller noe lavere enn det som er vanlig i restavfall fra næring og husholdning.

Målingene av brom i utgående strømmer både ved Klemetsrudanlegget og ved Energos Ranheim tyder på at brominnholdet i plastblandingen var riktig estimert.

Bromerte flammehemmere (BFH)

Mengden BFH i brenselblandingen benyttet ved Klemetsrudanlegget er ikke målt, men beregnet og anslått til ca 30 kg/time (30 000 000 mg/time). Måleresultatene tilsier at BFH i avfallet brytes ned i forbrenningsprosessen. Mengden BFH i utgående strømmer utgjorde under 0,001 vektprosent av BFH-mengden i brenselblandingen, se figuren nedenfor.



Oversikt over inn- og utgående mengde bromerte flammehemmere på Klemetsrudanlegget med 10 vektprosent innblanding av bromholdig avfall.

Konsentrasjonen av BFH i utslipp til luft ved Klemetsrudanlegget var 14-22 ng/Nm³. Dette tilsvarer 0,9-1,4 mg/time og ca 0,01 kg/år forutsatt 8000 driftstimer med samme utslippsnivå. I en dansk undersøkelse (Miljøstyrelsen i Danmark, 1999) anslås det totale nasjonale utslippet til luft av BFH fra forbrenning til <0,04 tonn. I en rapport fra SFT (SFT, 1999) er utslipp av BFH fra forbrenning i Norge estimert til < 0,01 tonn (1998), dvs <10 kg/år.

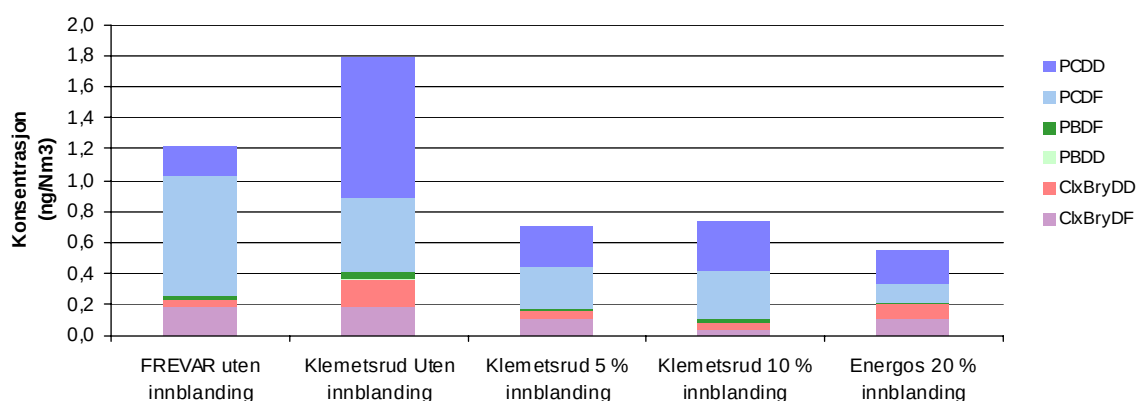
Ved Energos Ranheim var konsentrasjonen av bromerte flammehemmere i utslipp til luft < 5 ng/Nm³.

Konsentrasjonen av bromerte flammehemmere i bunnasken fra forbrenningsforsøket på Klemetsrudanlegget og Energors Ranheim ligger langt under grenseverdien på 0,25 vektprosent i forskrift om farlig avfall.

DekaBDE og TBBPA (Tetrabrombisfenol A) er de dominerende forbindelsene i bunnasken ved Klemetsrudanlegget. I utslipp til luft er det bestemt høyest konsentrasjon av dekaBDE.

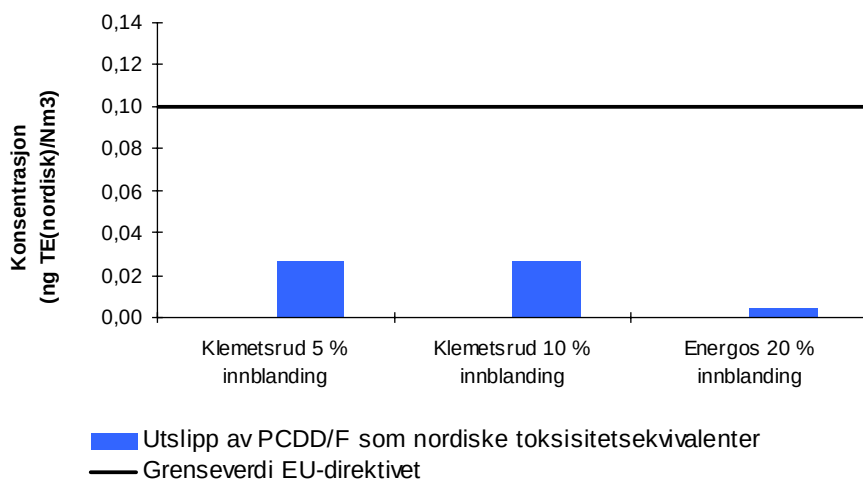
Dioksinkonsentrasjoner i utslipp til luft (etter rensing)

Figuren under viser utslipp av klorerte, bromerte og klorerte/bromerte dioksiner uten innblanding av bromholdig avfall og med innblanding av 5 vektprosent, 10 vektprosent og 20 vektprosent bromholdig avfall. Utslippene er gitt som reelle måleverdier og ikke som toksisitetsekvivalenter.



Utslipp av klorerte, bromerte og klorerte/bromerte dioksiner. Utslippene er gitt som reelle måleverdier og ikke som toksisitetsekvivalenter.

Utslipet av klorerte dioksiner (PCDD/F) som nordiske toksisitetsekvivalenter med innblanding av bromholdig avfall, er vist i figuren under.



Utslippet av klorerte dioksiner (PCDD/F) som nordiske toksisitetsekvivalenter med innblanding av bromholdig avfall

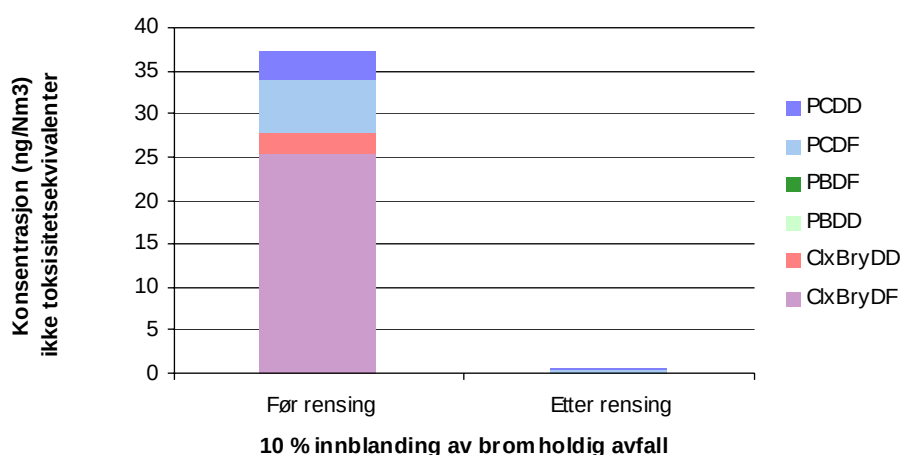
Usikkerhet i prøvetaking og analyser, variasjoner i driftsforhold og brenselsammensetning og ulike metodikk knyttet til analyser av særlig dioksiner gjør at sammenlikningen av måleresultater er vanskelig. Likevel kan følgende hovedkonklusjoner trekkes:

- økende innhold av bromerte flammehemmere i avfallet ga ingen signifikant økning i utslipp av klorerte dioksiner, og heller ikke av bromerte eller klorerte/bromerte dioksiner
- utslippsnivået er høyest for klorerte dioksiner, lavere for klorerte/bromerte dioksiner og lavest for bromerte dioksiner
- utslippet av klorerte dioksiner regnet som nordiske toksisitetsekvivalenter var lavt ved målingene med innblanding av bromholdig avfall, hhv. 0,03 og 0,006 ng/Nm³ ved Klemetsrud- og Energos-anleggene. Grenseverdien i EU-direktivet om forbrenning av avfall er 0,1 ng/Nm³
- måleresultatene tyder på at forbrenningseffektiviteten og driftsforhold ved renseanlegg for utslipp til luft er av større betydning for dioksinutslippet enn brominnholdet

Dioksinkonsentrasjoner før og etter rensing

Målinger av dioksiner i røykgassen før og etter rensing ble foretatt med innblanding av 10 vektprosent bromholdig avfall på Klemetsrudanlegget.

Konsentrasjonen av klorerte/bromerte dioksiner (som reelle måleverdier og ikke som toksisitetsekvivalenter) før rensing var ca 28 ng/Nm³, dvs. omtrent tre ganger konsentrasjonen av klorerte dioksiner. I utslippet (etter rensing) var konsentrasjonen av klorerte/bromerte dioksiner ca 0,1 ng/Nm³. Dette gir en rensegrad på over 99 % for klorerte/bromerte dioksiner. Rensegrad for klorerte dioksiner var på ca 93 %. Dioksinene som renses ut finnes i filterstøvet. Filterstøv fra avfallsforbrenningsanlegg behandles som farlig avfall.



Konsentrasjon av klorerte, bromerte og bromerte/klorerte dioksiner i røykgassen før og etter rensing, Klemetsrudanlegget. Konsentrasjonene er gitt som reelle måleverdier og ikke som toksisitetsekvivalenter.

2 INNLEDNING OG FORMÅL

De vanligste anvendelsesområdene for bromerte flammehemmere (BFH) er bygningsmaterialer, tekstiler og elektriske artikler som for eksempel TV-er, PC-er og kopimaskiner.

I avfallsforbrenningsanlegg med god forbrenning vil BFH brytes ned og danne andre bromerte forbindelser (Söderström, G. et al, 2000), hovedsakelig hydrogenbromid (HBr) (Vehlow, J. et al, 1998). Det vil imidlertid også dannes andre bromerte forbindelser, bl.a. en rekke ulike bromerte organiske forbindelser, deriblant bromerte dibenzo-p-dioksiner og dibenzofuraner ("bromerte dioksiner").

Det er tidligere påvist dannelse av bromerte og bromerte/klorerte dioksiner ved forbrenning av avfall tilsatt BFH i prosjektet "Co-incineration of brominated flame retardants and MSW in small-scale reactor" i 2000 (finansiert av den nordiske PA-gruppen og dokumentert som Tema Nord-rapport (2001:512)). Forsøkene ble gjennomført i et laboratorieanlegg uten renseutrustning ved Umeå Universitet. Det er foretatt få undersøkelser av forbrenning av plast med BFH i fullskala avfallsforbrenningsanlegg med moderne renseutrustning.

Miljøverndepartementet utarbeidet høsten 2002 en handlingsplan for reduksjon av utslipp av BFH. Ett av tiltakene er å kartlegge utslipp ved forbrenning av avfall som inneholder BFH.

Målet med prosjektet er å kartlegge utslipp av ulike dioksintyper ved forbrenning av plast med bromerte flammehemmere (BFH) sammen med restavfall fra husholdning og næring. Dekomponering av BFH i avfallet skal også undersøkes.

Prosjektet skal bidra til å gi miljømyndighetene grunnlag for å vurdere om, og under hvilke betingelser, denne avfallstypen kan forbrennes i avfallsforbrenningsanlegg. For eiere av avfallsforbrenningsanlegg vil prosjektet danne grunnlag for vurdering av brenning av denne typen avfallsfraksjoner.

Det er utarbeidet rapporter for forbrenningsforsøket på Klemetsrudanlegget (Kjelforeningen-Norsk Energi, 2004) og målingene på FREVAR (Kjelforeningen-Norsk Energi, 2004b) som omfatter detaljerte målemetoder og analyseresultater. Forbrenningsforsøket på Energos Ranheim er dokumentert i rapport utarbeidet av TÜV Nord Umweltschutz (TÜV NORD Umweltschutz, 2003).

3 BEGREPER OG FORKORTELSER

Bromerte flammehemmere (BFH)

Betegnelse enkeltforbindelse	IUPAC-nr [*]	Forkortelse	Forkortelse gruppenavn	Gruppenavn
TBA		TBA	TBA	Tribromanisol
4,4'-DiBB	15	DiBB	PBB	Polybromerte bifenyler
2,2',4,5'-TetBB	49	TetBB		
2,2',5,5'-TetBB	52			
2,2',4,4',5,5'-HexBB	153	HeksaBB		
2,4,4'-TriBDE	28	TriBDE	PBDE	Polybromerte difenyl etere
2,2',4,4'-TetBDE	47	TetBDE		
2,3',4',6'-TetBDE	71			
3,3',4,4'-TetBDE	77			
2,2',4,4',5-PenBDE	99			
2,2',4,4',6-PenBDE	100			
2,3',4,4',6-PenBDE	119			
2,2',3,4,4',5'-HexBDE	138	HexBDE		
2,2',4,4',5,5'-HexBDE	153			
2,2',4,4',5,6'-HexBDE	154			
2,2',3,4,4',5',6-HepBDE	183	HepBDE		
DekaBDE	209	DekaBDE		
TBBPA		TBBPA	TBBPA	Tetrabrombisfenol A
alfa-HBCD		HBCD	HBCD	Heksabrom- syklododekan
beta-HBCD				
gamma-HBCD				

* Nummerering gitt av International Union of Pure and Applied Chemistry.

Klorerte dioksiner (PCDD+PCDF)

PCDD = polyklorerte dibenzo-p-dioksiner

PCDF = polyklorerte dibenzofuraner

Bromerte dioksiner (PBDD+PBDF)

PBDD = polybromerte dibenzo-p-dioksiner

PBDF = polybromerte dibenzofuraner

Bromerte/klorerte dioksiner (ClxBryDD+ClxBryDF)

ClxBryDD, PXDD = polyklorerte/bromerte dibenzo-p-dioksiner

ClxBryDF, PXDF = polyklorerte/bromerte dibenzofuraner

4 FORBRENNING AV PLAST MED BROMERTE FLAMMEHEMMERE

4.1 PLAST FRA EE-AVFALL

Bromerte flammehemmere finnes bl.a. i plast i enkelte elektriske og elektroniske (EE) produkter. I Norge og Sverige er det etablert omfattende returordninger for kasserte EE-produkter. Som en følge av nye EU-regler vil lignende ordninger måtte etableres i alle EU/EØS-land i løpet av 2005.

Tabell 1 viser mengde plast fra EE-avfall basert på opplysninger fra returselskapene i Norge (Svendsen, T. C., 2003).

Tabell 1 Mengde plast fra EE-avfall basert på opplysninger fra returselskapene (tonn/år)

	Utsortert plast (tonn/år)	Plast i shredderfluff (tonn/år)
Elektronikkretur AS	1800	180
Hvitevareretur AS	150	4000
RENAS AS	45	239
Totalt	1995	4419

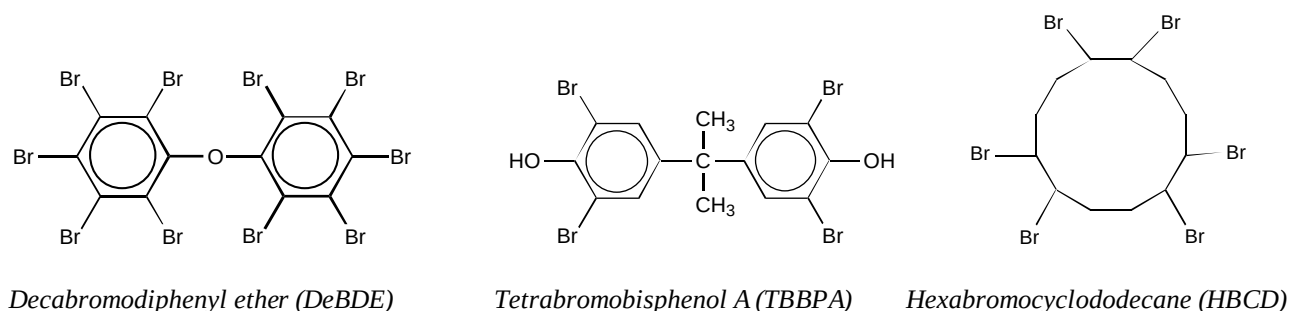
Av tabell 1 fremgår at ca 2000 tonn utsortert konstruksjonsplast fra EE-avfall genereres pr år. Dette er større plastdetaljer med og uten flammehemmende midler som i dag relativt enkelt kan sorteres ut manuelt, som for eksempel kassen på en datamonitor, baksiden på en TV og såpekoppen i en vaskemaskin. Denne plasten blir i all hovedsak forbrent i avfallsforbrenningsanlegg med god forbrenning og god rensing.

Den største mengden plast finnes imidlertid i den såkalte shredderfluffen, og utgjør om lag 4400 tonn. Shredderfluff er avfallsfraksjonen etter mekanisk kverning i fragmenteringsanlegg for biler og annet metallskrot, og vil inneholde en blanding av blant annet plast, gummi, tre, betong og en mindre andel metaller. Shredderfluffen blir som regel deponert ved ulike deponier i Norge.

4.2 UTSLIPP AV BROMERTE FLAMMEHEMMERE

Blant de mest brukte bromerte flammehemmerne er stoffgruppen polybromerte difenyletere (PBDE) og stoffene tetrabromobisphenol A (TBBPA) og hexabromocyclododecane (HBCD).

Figur 1 viser eksempel på polybromert difenyleter (DeBDE), samt TBBPA og HBCD.



Figur 1 Polybromert difenyleter (DeBDE), TBBPA og HBCD.

I avfallsforbrenningsanlegg med god forbrenning vil de bromerte flammehemmerne brytes ned og danne andre bromerte forbindelser (Söderström, G. et al, 2000), hovedsakelig hydrogenbromid (HBr) (Vehlow, J. et al, 1998).

4.3 DANNELSE OG UTSLIPP AV KLOERTE, BROMERTE OG BROMERTE/KLOERTE DIOKSINER

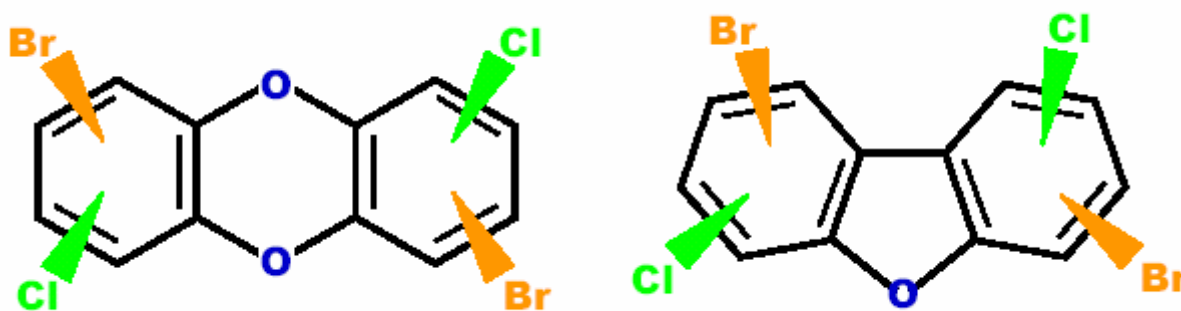
Klorerte dioksiner er en samlebetegnelse for organiske forbindelser bestående av dibenzo-p-dioksiner og dibenzofuraner med 1 til 8 kloratomer plassert ulike plasser på molekylet. Dette gir totalt 210 ulike forbindelser av polyklorerte dibenzo-p-dioksiner (PCDD) og polyklorerte dibenzofuraner (PCDF). Klorerte dioksiner og furaner betegnes ofte kun "dioksiner".

Bromerte dioksiner er en samlebetegnelse for tilsvarende 210 organiske forbindelser med brom istedenfor klor. Disse betegnes også PBDD og PBDF (polybromerte dibenzo-p-dioksiner og polybromerte dibenzofuraner).

Bromerte/klorerte dioksiner omfatter dibenzo-p-dioksiner og dibenzofuraner med både brom og klor, totalt 4600 ulike forbindelser. Se figur 2.

Utslipp av *klorerte dioksiner* til luft er regulert i utslippskravene for avfallsforbrenning, og utslippene måles halvårlig eller årlig. Utslippsgrenseverdien er gitt i toksisitetsekvivalenter, som fremkommer ved å vekte 17 av de klorerte dioksinforbindelsene med vektall mellom 0 og 1 bestemt av toksisiteten, og summere de vektete forbindelsene. 2,3,7,8 tetraklor dibenzo-p-dioksin er regnet for å være den mest toksiske av forbindelsene, og denne er dermed gitt vektall 1.

Det er ikke etablert toksisitetsekvivalenter for forbindelsene som utgjør de bromerte og bromerte/klorerte dioksinene.



Figur 2 Bromerte/klorerte dibenzo-p-dioksiner og dibenzofuraner

Dannelse av dioksiner

Dannelsen av klorerte dioksiner ved avfallsforbrenning har vært studert inngående i snart 30 år. Man har funnet at ulike dannelsesmekanismer kan forekomme:

- de Novo syntese
- precursor reaksjoner
- sekundær halogenering i røykgassen

I den såkalte de Novo-syntesen skjer dannelsen ved klorering av karbonholdige forbindelser i røykgassen. Kloreringen antas å foregå ved at HCl reagerer til Cl_2 (Deaconreaksjonen), med påfølgende klorering av aromater. Deaconreaksjonen katalyseres av bl.a. kobberforbindelser og er mest virksom ved overskudd av oksygen.

Klorerte dioksiner kan også dannes fra "precursere" (byggesteiner) som for eksempel klorfenoler som kan kondensere på partikkeloverflatene og danne dioksiner, samt ved halogenering av uklorerte dioksiner og furaner i røykgassen.

Studiene viser dessuten at størst dannelse av klorerte dioksiner skjer i temperaturområdet 200-600° C.

Dioksinutslipp vil også kunne forekomme dersom brensel eller forbrenningsluft inneholder dioksiner.

For minimal dannelse av klorerte dioksiner har man funnet at følgende faktorer er av betydning:

- kortest mulig oppholdstid ved temperaturer som gir dioksindannelse
- god forbrenning
- reduksjon av klorinnhold i brensel
- reduksjon av støvkonsentrasjonen i røykgassen
- økt svovel/klorforhold
- redusert luftoverskudd
- reduksjon av innhold av metaller som kan virke som katalysatorer (særlig kobber)

Flere undersøkelser av sammenhengen mellom klorinnhold og dioksindannelse viser at det ikke er noen entydig sammenheng (SFT, 1994) (Wikström, E., 1999). Enkelte forsøk med forbrenning av avfall indikerer at dioksindannelsen øker med økt klorinnhold dersom klorinnholdet er over en viss terskelverdi.

En rekke undersøkelser ved avfallsforbrenning viser at forbrenningseffektiviteten er av større betydning for dioksindannelsen enn klorinnholdet.

Dannelsesmekanismer for bromerte og bromerte/klorerte dioksiner er lite studert. Det er imidlertid grunn til å anta at det er svært mange likhetstrekk med dannelsen av klorerte dioksiner.

Avfallsforbrenningsanlegg som tilfredsstiller EU-direktiv om forbrenning av avfall har renseutrustning som reduserer konsentrasjonen av klorerte dioksiner i røykgassen vesentlig. Renseutrustningen vil være effektiv også for bromerte og bromerte/klorerte dioksiner.

5 TIDLIGERE GJENNOMFØRTE FORBRENNINGSUNDERSØKELSER

Svenske, danske og finske miljømyndigheter er kontaktet for å innhente data vedrørende eventuelle gjennomførte forbrenningsundersøkelser med måling av bromerte og bromerte/klorerte dioksiner. Det er i tillegg innhentet opplysninger ved kontakt med universitets- og forskningsmiljøer samt avfallsforbrenningsmiljøer i Sverige, Danmark og Tyskland og ved søk på internett. Artikler fra de tre siste årenes dioksinkonferanser ("Dioxin 2001, 2002 og 2003") er også gjennomgått.

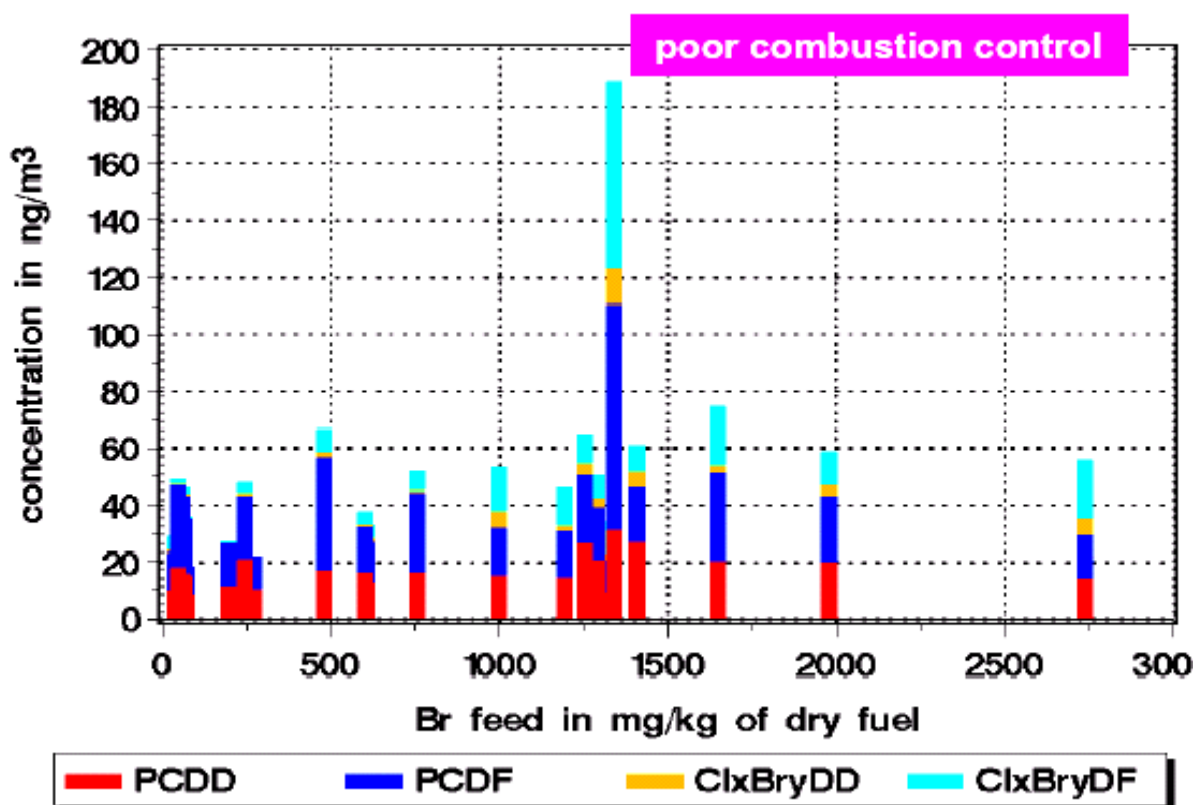
Formålet med arbeidet var bl.a. å fastlegge et detaljert måleprogram. Mulighetene for å estimere inngående brommengder i avfallsforbrenningsanlegget ved hjelp av målinger/beregninger av utgående bromholdige strømmen (brom i bunnaske, flyveaske, røykgass og vann fra våtvasker) er også undersøkt. Arbeidet skulle også danne sammenliknings- og vurderingsgrunnlag for måleresultater som framkom i forbrenningsundersøkelsen.

5.1 BROMERTE OG BROMERTE/KLORERTE DIOKSINER

5.1.1 Forbrenningsundersøkelser i forsøksanlegg

Utslipp og dannelse av bromerte dioksiner er undersøkt i forsøksanlegg, bl.a. i TAMARA-anlegget i Tyskland. TAMARA-anlegget har kapasitet på 250 kg avfall pr time, og er utstyrt med posefilter, quench og våtvasker. Det er utført forsøk med forbrenning av polystyren- og polyuretanskum med BFH sammen med restavfall fra husholdning og næring (Vehlow, J. et al, 1996). Forbrenningstemperatur var 850 til 950 °C. Ved forsøkene ble tilført brommengde økt med inntil 6 ganger brominnholdet i husholdningsavfallet. Det ble målt lave konsentrasjoner av bromerte dioksiner, og undersøkelsen konkluderte med at forbrenning av begrensede mengder av det aktuelle skummet i anlegg med god forbrenning og "state of the art" renseanlegg er miljømessig forsvarlig.

Det er også utført forsøk med forbrenning av plast fra EE-avfall sammen med restavfall fra husholdning og næring i TAMARA-anlegget (Vehlow, J. et al, 1997). Forsøkene omfattet fire ulike plasttyper med forskjellig brominnhold. Det ble utført målinger av klorerte, bromerte og klorerte/bromerte dioksiner i røykgass før rensing og klorerte dioksiner i røykgass etter rensing. I tillegg omfattet forsøkene bl.a. analyser av BFH i plasten, samt bestemmelse av brom-, klor- og Sb-innhold i bunnaske, flyveaske og røykgass før rensing. Sb blir ofte tilsatt for å forbedre virkningen av BFH. Det ble konkludert med at EE-avfall inneholdende brom og klor ikke økte den totale mengden dioksiner. Figur 3 viser konsentrasjoner i røykgass før rensing av PCDD/F og ClxBryDD/F som funksjon av brominnhold i avfallet.



Figur 3 Konsentrasjoner i røykgass før rensing av PCDD/F og ClxBryDD/F som funksjon av brominnhold i avfallet, forbrenningsforsøk med EE-avfall i TAMARA-anlegget (Vehlow, J. et al, 1997).

Dannelse av bromerte dioksiner ved sambrenning av husholdningsavfall og bromerte flammehemmere er undersøkt i en 5 kW forbrenningsreaktor (fluidised bed) i pilotskala ved Umeå universitet (Söderström, G. et al, 2000). Forskjellige typer flammehemmere ble tilført i mengder som tilsvarer et "worst-case scenario" for batchvis forbrenning av flammeretarderte produkter med BFH. Forbrenningstemperaturen var drøyt 800 °C.

Resultatene fra studien i Umeå viste at dannelsen av halogenerte dioksiner var mye høyere ved innblanding av bromerte flammehemmere enn når kun klor var tilstede. Dessuten viste studien at brom ga vesentlig høyere dannelse av halogenerte dioksiner enn tilsvarende mengder klor, noe som ble antatt å ha sammenheng med forholdet mellom Br₂ og HBr (vesentlig høyere enn forholdet mellom Cl₂ og HCl). I studien konkluderes det med at batchvis forbrenning av flammehemmet avfall bør unngås.

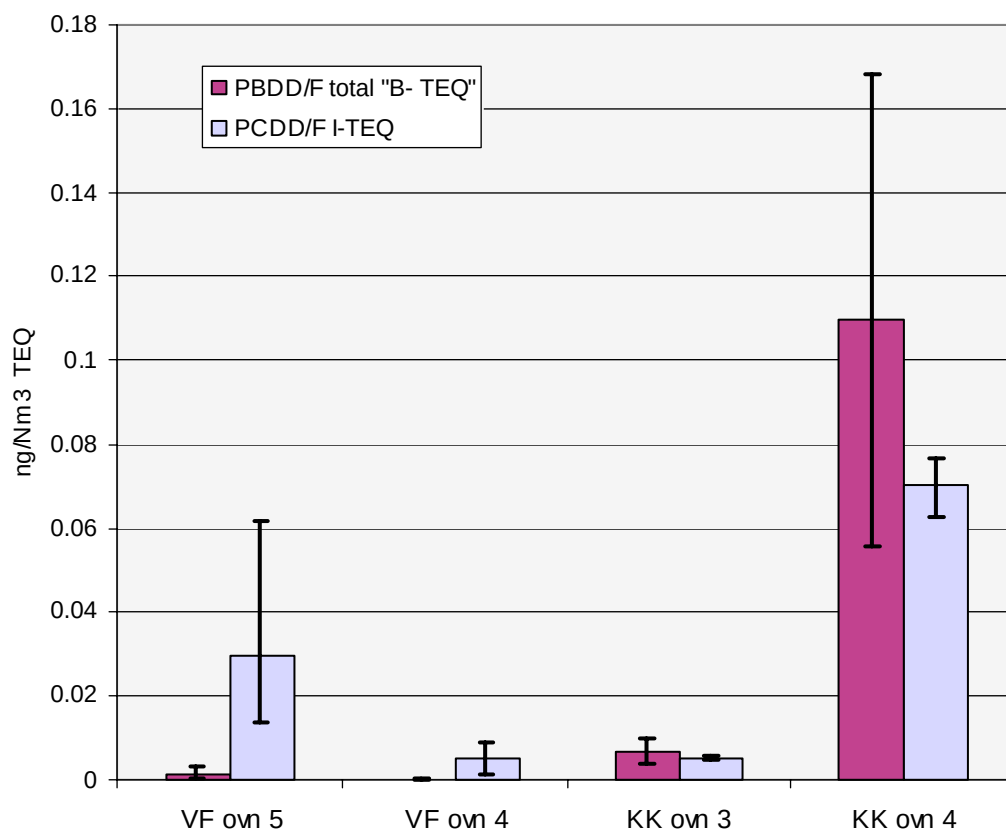
5.1.2 Målinger på fullskalaanlegg

I 2002 ble det utført målinger av utslipp av bromerte dioksiner ved Energios Hørum Energigjenvinning med normal avfallssammensetning (restavfall fra husholdning og næring). Det ble påvist 0,003 ng/Nm³ tetrabromerte dibenzo-p-dioksiner. Øvrige enkeltforbindelser var lavere enn deteksjonsgrensene, dvs. mindre enn 0,0001-0,02 ng/Nm³. Det bemerkes at konsentrasjonene er oppgitt som reelle måleverdier, ikke som toksisitetsekvivalenter (Energios ASA, 2002).

I 1999 ble det utført målinger av bromerte dioksiner ved Uppsala Energi og ved Renova i Gøteborg ved forbrenning av ordinært avfall. Anleggene er utstyrt med avansert rensing og har lave utslipp av klorerte dioksiner (vesentlig lavere enn $0,1 \text{ ng/Nm}^3$ i 1999). Utslippene av bromerte dioksiner var lavere enn deteksjonsgrensen, dvs. $< 0,05 \text{ ng/Nm}^3$ for alle målte bromerte dioksiner (Westas, H., 2000).

Danmarks Miljøundersøgelser utførte høsten 2002 en undersøkelse av innholdet av bromerte, klorerte og bromerte/klorerte dioksiner i røykgass og i restprodukter fra røykgassrensing ved Vestforbrænding (VF) (restavfall fra husholdning og næring) og Kommunekemi (KK) (farlig avfall) (Vikelsøe, J., 2000). Begge anlegg er utstyrt med avansert røykgassrensing.

Figur 4 viser sammenlikning av PBDD/F med PCDD/F i røykgass fra anleggene (etter renseanlegg).



Figur 4 Sammenlikning av PBDD/F med PCDD/F i røykgass fra Vestforbrænding og Kommunekemi (etter renseanlegg). PBDD/F total "B-TEQ" og PCDD/F I-TEQ, ng/Nm^3 . (Vikelsøe, J., 2000).

5.1.3 Sammenstilling av måleprogram ved tidligere gjennomførte forbrenningsundersøkelser

Tabell 2 viser tilsatt mengde bromholdig plast/brom ved tidligere gjennomførte forbrenningsforsøk i småskala forsøksanlegg.

Tabell 2 Tidligere gjennomførte forbrenningsforsøk/målinger

Anlegg/forsøk	Andel BFH-plast [vektprosent]	Brominnhold i BFH-plast [vektprosent]	Andel brom i avfallet [vektprosent]
TAMARA Polystyren- og polyuretanskum + restavfall fra husholdning og næring	1-3	2,2-4,2	0,02-0,08
TAMARA Plast fra EE-avfall + restavfall fra husholdning og næring	3-12	0,4-1,5	0,01-0,18
Umeå Universitet Restavfall fra husholdning og næring tilsatt ulike bromerte flammehemmere	-	-	0,9-1,7

Tabell 3 viser måleomfang ved forbrenningsundersøkelser som omfatter bromerte dioksiner og/eller klorerte/bromerte dioksiner.

Tabell 3 Måleomfang ved forbrenningsundersøkelser vedr. bromerte dioksiner og/eller klorerte/bromerte dioksiner

	Analyse-parametre avfall	Analyseparametre røykgass før rensing	Analyseparametre røykgass etter rensing	Øvrige analyser
TAMARA PS- og PU-skum + restavfall fra husholdning og næring	Brom, klor	PXDD/F		Brom i flyveaske
TAMARA Plast fra EE-avfall + restavfall fra husholdning og næring	Brom, klor, antimon (Sb), PXDD/F ⁰⁾ og flammehemmere ¹⁾	Brom (HBr, Br ₂), klor, antimon (Sb), PXDD/F	PCDD/F Ikke bromerte dioksiner	Brom, klor og antimon (Sb) i bunn- og flyveaske
Umeå Universitet Restavfall fra husholdning og næring tilsatt bromerte flammere	Brom, klor og flammehemmere ²⁾	Cl ₂ , HCl, Br ₂ , HBr, PXDD/F ³⁾		
Uppsala Energi, Renova Restavfall fra husholdning og næring			PXDD/F	
Vestforbrænding Restavfall fra husholdning og næring			PXDD/F	PXDD/F i rest fra røykgassrensing
Kommuneke mi Farlig avfall			PXDD/F	PXDD/F i rest fra røykgassrensing

0) PXDD/F: Dioksiner som inneholder brom og/eller klor

1) PBB, PBDE, TBBA

2) DeBDE, TBBP-A, HBCD

3) PCDD, PCDF, TeBCDD, TeBCDF, TeBDF, TeBDD

Det er foretatt relativt omfattende forbrenningsforsøk med varierende inngående brominnhold på forsøksanlegg i Sverige og Tyskland. Ved begge forsøk ble det foretatt røykgassanalyser av bromerte og bromerte/klorerte dioksiner kun på rågass (før evt. renseanlegg).

Det er foretatt analyser av bromerte dioksiner i røykgass etter rensing på enkelte svenske og danske avfallsforbrenningsanlegg ved normal avfallssammensetning.

Våre litteraturstudier og forberedende undersøkelser tyder på et klart behov for ytterligere forbrenningsundersøkelser vedrørende bromerte og bromerte/klorerte dioksiner, ikke minst på fullskala anlegg. Omfanget av tidligere undersøkelser tilsier at hovedmålet med forsøkene bør være å fastlegge røykgasskonsentrasjoner av bromerte, klorerte og bromerte/klorerte dioksiner før og etter rensing ved varierende inngående brominnhold i avfallet. For kontroll av inngående brom- og klormengde foreslås også at brom- og klorinnhold i utgående strømmer (bunnaske, flyveaske, vann fra våtvasker og røykgass) kartlegges.

5.2 BROMERTE FLAMMEHEMMERE

Prøvetaking og analyser av utslipp av BFH og bromerte dioksiner er gjennomført ved et forbrenningsanlegg med restavfall fra husholdning og næring (Chen, Y. et al, 2003). Anlegget er ikke beskrevet i artikkelen, og det er ikke beskrivelser av avfallet eller driftsforhold. Metoden som er benyttet for bestemmelse av BFH og bromerte dioksiner avviker fra metoden som er benyttet på Klemetsrudanlegget og Energosanlegget. Det er gjennomført fem målinger av utslipp til luft fra avfallsforbrenning og tre målinger av utslipp til luft fra en elektrisk smelteovn. Gjennomsnittlige resultater er oppgitt i tabell 4. Syv kongenerer av PBDE (BDE-28, -47, -100, -99, -154, -153, -183) er detektert i alle prøvene. De tre mest dominerende kongenerene er BDE-47, -99 og -28 og begge anleggene viser samme fordeling mellom de ulike kongenerene.

Tabell 4 Utslipp av BFH og bromerte dioksiner i avfallsforbrenningsanlegg og elektrisk smelteovn (Chen, Y. et al, 2003).

	BFH (ng/m³)	Bromerte dioksiner (ng/m³)
Avfallsforbrenning	99±31	0,275-4,01
Elektrisk smelteovn	68±25	0,079-0,485

I Japan er det gjort målinger ved forbrenning av plastavfall med BFH (Tamade, Y. et al). Undersøkelsen omfatter analyse av bromerte dioksiner og furaner, PBDE og TBBPA i bakdeler på TV, støv i TV, massestrømmer i et gjenvinningsanlegg for plast samt massestrømmer i et avfallsforbrenningsanlegg. Avfallsforbrenningsanlegget er utstyrt med elektrofilter og posefilter. Under målingene bestod avfallet av en blanding av restfraksjoner fra gjenvinningsanlegget for plast med BFH og restavfall fra husholdning og næring. Avfallet er analysert med hensyn på innhold av PBDE, TBBPA og bromerte dioksiner. Totalmengde PBDE og TBBPA inn på anlegget var henholdsvis 18-360 g/time og 6,2-96 g/time. Analyser av bromerte dioksiner og furaner i utslipp til luft viste en totalkonsentrasjon på 0,014 ng/Nm³. Utslipp til luft av PBDE og TBBPA var henholdsvis 3,5 og 8 ng/Nm³. Bunnasken og filterstøvet hadde et innhold av PBDE på henholdsvis 300 og 470 ng/g. Innholdet av TBBPA i bunnasken og filterstøvet ble bestemt til henholdsvis 20 og 1,3 ng/g.

På grunn av få undersøkelser og manglende grenseverdier for utslipp av BFH fra avfallsforbrenning har vi også innhentet informasjon om nivåer i andre prøver.

En undersøkelse av BFH i støv fra innendørs omgivelser i vanlige husholdninger i Tyskland omfatter analyser av 10 PBDE kongenerer (BDE-28, -47, -49, -85, -99, -100, -153, -154, -183, -209) i 40 støvprøver fra støvsugerposer (Knoth, W. et al, 2003). Resultatene viser store variasjoner i konsentrasjoner av de ulike kongenerene og mellom de 40 prøvene. BDE-209 var den dominerende kongeneren i 35 av de 40 prøvene, mens BDE-99 dominerte i fire av prøvene. Kilden til PBDE i prøvene er ukjent bortsett fra enkelte høye verdier for dekaBDE som ble detektert i støv fra madrasser. Totalt konsentrasjon av de 10 PBDE ble bestemt til gjennomsnittlig 1404 ng/g for de 40 prøvene.

Norsk Institutt for luftforskning (NILU) har gjort undersøkelser av BFH i sedimenter i Drammenselva (Fjeld et al, 2004). Det ble tatt sedimentprøver ved sju stasjoner nedover Drammenselva, fire sedimentprøver fra indre Drammensfjord og en prøve i marint miljø i Drammensfjorden. Nivået på summen av de PBDE som er analysert viste en konsentrasjon på 4-80 ng/g. Kongeneren BDE-209 dominerte i samtlige av prøvene.

NILU har også undersøkt BFH i sigevannsystemer fra avfallsdeponier (Schlabach. M. et al, 2002). Det er tatt prøver av sedimenter i sigevannsrør fra 6 store avfallsdeponier. PBB ble ikke påvist i noen av deponiene. PBDE-209 ble påvist i alle sedimentprøvene med konsentrasjoner i områder 0,49-91 ng/g våtvekt. De tre HBCD-isomerene ble påvist i nesten alle sedimentprøvene fra avfallsdeponiene, og konsentrasjonene lå i område <0,1-84 ng/g våtvekt for HBCD. TBBPA ble påvist i alle sedimentprøvene fra avfallsdeponiene, med et konsentrasjonsnivå på ca 1,9-44 ng/g våtvekt.

PBDE-209 og HBCD ble også påvist i moseprøver, hvilket innebærer at forbindelsene kan transporteres med luft. NILU estimerer at maksimale årlige utslipp fra et større deponi kan komme opp mot ca 1-10 g/år pr enkeltforbindelse av PBDE, HBCD og TBBPA. Konsentrasjonene funnet i undersøkelsen ligger på samme nivå eller er lavere enn konsentrasjonene funnet i kloakkslam i andre land (Sverige).

Tabell 5 Oversikt over resultater av undersøkelser av BFH

Undersøkelse	BFH-forbindelse	µg/g	ng/m ³
Utslipp til luft fra avfallsforbrenning	PBDE		99
Utslipp til luft fra elektrisk smelteovn	PBDE		68
Støv fra boliger	PBDE	1,4	
Sedimenter Drammenselva	PBDE	0,004-0,08	
Sedimenter avfallsdeponier	PBDE HBCD TBBPA	0,0005-0,09 <0,0001-0,08 0,001-0,044	
Bunnaske fra forbrenningsanlegg i Japan	PBDE TBBPA	0,3 0,02	
Flyveaske fra forbrenningsanlegg i Japan	PBDE TBBPA	0,47 0,0013	
Utslipp til luft fra forbrenningsanlegg i Japan	PBDE TBBPA		3,5 8

Våre forberedende undersøkelser og litteraturstudier tyder på behov for ytterligere forbrenningsundersøkelser vedrørende utslipp og nedbrytning av BFH i avfallsforbrenningsanlegg.

5.3 UNDERSØKELSER AV ANDRE BROMFORBINDELSER VED KLEMETSRUDANLEGGET

Ved Klemetsrudanlegget i Norge er det tidligere utført målinger av bromerte og bromerte/klorerte organiske forbindelser (ikke dioksiner) før og etter rensing. Målingene ble utført i 2002 av Kjelforeningen-Norsk Energi (Kjelforeningen-Norsk Energi, 2002).

Det er også utført forbrenningsforsøk med plast fra EE-avfall ved Klemetsrudanlegget (1998), der det ble foretatt online målinger av en rekke bromkomponenter i røykgass (ikke dioksiner) vha. bærbar GC (Det Norske Veritas, 1998). Det ble også foretatt målinger av utslipp av klorerte dioksiner etter rensing ved dette forsøket. Målingene antydte forhøyet dioksinnivå ved forbrenning av EE-avfall. Det bemerkes at målingene ble foretatt før posefilter og aktivkullinjeksjon ble installert.

6 FORBRENNINGSUNDERSØKELSER VED TRE NORSKE AVFALLSFORBRENNINGSANLEGG

Det er utført målinger av utslipp av klorerte, bromerte og klorerte/bromerte dioksiner samt bromerte flammehemmere ved forbrenning med normalt og forhøyet innhold av bromerte flammehemmere i avfallet. For kontroll av inngående brom- og klormengde er også brom- og klorinnhold i utgående strømmer kartlagt. Nedbrytning av BFH ved forbrenning av avfallet er undersøkt ved å foreta analyser av BFH i utgående strømmer fra anleggene.

Målingene er utført på følgende anlegg:

Klemetsrudanlegget, avfallsforbrenningsanlegg med kapasitet 2 x 10 tonn/time
 Energors Ranheim, forbrenningsanlegg for sortert og kvernet avfall, kapasitet 1,5 tonn/time
 FREVAR-anlegget, avfallsforbrenningsanlegg med kapasitet 2 x 5 tonn/time

6.1 MÅLEPROGRAM

Måleprogram for forbrenningsundersøkelser ved tre norske avfallsforbrenningsanlegg er vist i tabell 6.

Tabell 6 Måleprogram for forbrenningsundersøkelser ved tre norske avfallsforbrenningsanlegg

	Type avfall	Analyseparametere røykgass før rensing	Analyseparametere røykgass etter rensing	Øvrige analyser
Klemetsrud-anlegget	Restavfall fra husholdning og næring	HCl, Cl ₂ , HBr, Br ₂	Klorerte, bromerte og klorerte/bromerte dioksiner	-
	Restavfall fra husholdning og næring + 5 vektprosent bromholdig avfall	HCl, Cl ₂ , HBr, Br ₂	Klorerte, bromerte og klorerte/bromerte dioksiner	-
	Restavfall fra husholdning og næring + 10 vektprosent bromholdig avfall	Klorerte, bromerte og klorerte/bromerte dioksiner HCl, Cl ₂ , HBr, Br ₂	Klorerte, bromerte og klorerte/bromerte dioksiner BFH	Brom, klor og BFH i bunnaske, flyveaske og vann fra våtvasker
FREVAR-anlegget	Restavfall fra husholdning og næring Sykehusavfall	HCl, Cl ₂ , HBr, Br ₂	Klorerte, bromerte og klorerte/bromerte dioksiner	-
Energors Ranheim	Industriavfall	HCl, Cl ₂ , HBr, Br ₂	Klorerte og bromerte dioksiner	-
	Industriavfall + 20 vektprosent bromholdig avfall	HCl, Cl ₂ , HBr, Br ₂	Klorerte, bromerte og klorerte/bromerte dioksiner HCl, Cl ₂ , HBr, Br ₂ BFH	Brom, klor og BFH i bunnaske

Prøvetaking og analyse av dioksiner på Klemetsrudanlegget uten innblanding av bromholdig avfall, samt all prøvetaking og analyse ved Energors Ranheim er foretatt av det tyske laboratoriet TÜV.

Øvrig prøvetaking ved Klemetsrudanlegget, samt all prøvetaking ved FREVAR-anlegget er foretatt av Kjelforeningen-Norsk Energi. NIL U (Norsk Institutt for luftforskning) har utført tilhørende dioksinanalyser og analyser av bromerte flammehemmere. Eurofins har analysert øvrige røykgassprøver, og Analytica har analysert bunnaske, filterstøv og vann fra våtvasker.

6.2 BESKRIVELSE AV DET BROMHOLDIGE AVFALLET

Litteraturdata vedrørende typisk brominnhold i restavfall fra husholdning og næring antyder brominnhold på 0,003-0,006 vektprosent brom. En kilde angir typisk innhold på 0,004 vektprosent i 1992, men at dette har økt siste tiåret (Söderström, G. et al, 2000). Til sammenlikning er normalt klorinnhold i restavfall fra husholdning og næring ca 0,75 vektprosent (Söderström, G. et al, 2000).

Det bromholdige avfallet som ble tilsatt ordinært avfall ble generert på Stena Miljø AS sitt anlegg for demontering av elektrisk og elektronisk avfall. Totalt ble ca 70 tonn bromholdig avfall samlet sammen til bruk i forbrenningsforsøkene.

Stena Miljø AS har beregnet innhold av bl.a. brom i den aktuelle blandingen (bromholdig plastblanding) som ble benyttet under forsøksbrenningen ved Klemetsrudanlegget og Energosanlegget. Deres beregninger tilsier at blandingen inneholder ca 27 vektprosent bromholdig plast, 16 vektprosent trevirke og 57 vektprosent plast uten brom (Aass, F.E., 2003a). Brominnhold i platen oppgis til 3-4,5 vektprosent, og brominnhold i blandingen til ca 1 vektprosent (Sjølin, S., 2003). Av den bromerte platen angis at ca 80 vektprosent inneholder PBDE (polybromerte difenyletere).

Nøyaktig innhold av BFH i platen er ikke kjent, men er tidligere rapportert til ca 12 vektprosent (SFT, 2003) (Aass, F.E., 2003b). Dette gjelder hovedsakelig monitorer og PC-er. Tallet er relativt usikkert. En dansk rapport fra 1999 oppgir innhold av TBBPA og andre BFH hver for seg i ulike elektroniske produkter (Miljøstyrelsen i Danmark, 1999). Her oppgis et innhold av TBBPA på 12 vektprosent og andre BFH på 12 vektprosent i farge-TV. Innhold av TBBPA og andre BFH i PC-er oppgis til 12-14 vektprosent for både TBBPA og andre BFH. Innhold av TBBPA og andre BFH i printere, kopimaskiner og faksmaskiner er lavere.

Da den bromholdige platen som benyttes i forbrenningsforsøket hovedsakelig er TV- og monitor-kabinetter antas et innhold av BFH i platen på 12 vektprosent.

Stena Miljø AS opplyser også at avfallsblanding kan inneholde ca 1 vektprosent PVC (Aass, F.E., 2004), noe som tilsier at klorinnholdet i det bromholdige avfallet er vesentlig lavere enn i restavfall fra husholdning og næring.

Statens Forurensningstilsyn (SFT) har gjennomført foreløpige analyser av innhold av blant annet BFH i 60-100 kg plastavfall fra Stena Miljø AS sitt demonteringsanlegg. Totalkonsentrasjonen av BFH ble bestemt til ca 20 000 mg/kg, det vil si ca 2 vektprosent. Innholdet av BFH i denne platen er således lavere enn de anslagene som er gjort for plast benyttet i forbindelse med forbrenningsforsøkene, men prøvene som ble analysert av SFT er ikke nødvendigvis representative for det bromholdige avfallet som ble benyttet under forsøkene. SFTs analyser viste videre at oktaBDE og dekaBDE var de dominerende BFH-forbindelsene med et innhold 8 000-9 000 mg/kg for hver av forbindelsene.

Figur 5 viser bromholdig avfall benyttet i forbrenningsforsøkene (før kverning).



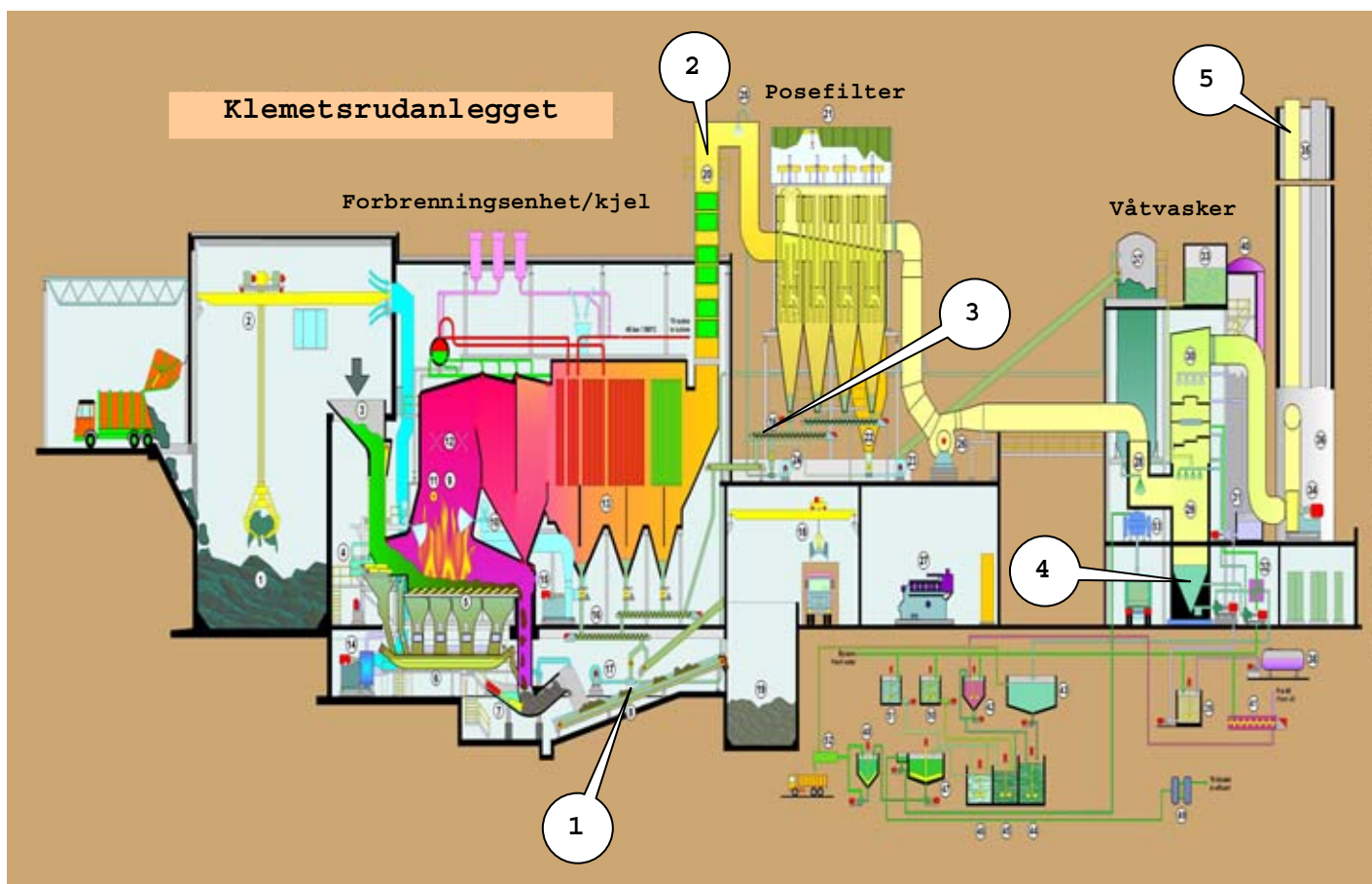
Figur 5 Bromholdig avfall benyttet i forbrenningsforsøkene (før kverning)

6.3 ANLEGGSBESKRIVELSER OG PRØVETAKINGSSTEDER

6.3.1 Klemetsrudanlegget

Målingene er utført på Oslo Kommunes forbrenningsanlegg på Klemetsrud i Oslo. Ved anlegget forbrennes restavfall fra husholdning og næring på 2 linjer, hver med kapasitet på ca 10 tonn avfall pr time. Hver linje er utstyrt med røykgassrensing bestående av posefilter med injeksjon av koks etterfulgt av våtvasker.

Skisse av anlegget med prøvetakingssteder er vist i figur 6.



- | | |
|--------------------------------|--|
| 1 Bunnaske | Totalt brom, totalt klor. Bromerte flammehemmere. |
| 2 Røygass før rensing | Gassformig brom og klor. Klorerte, bromerte og klorerte/bromerte dioksiner |
| 3 Filterstøv | Totalt brom, totalt klor. Bromerte flammehemmere. |
| 4 Vann fra våtvasker | Totalt brom, totalt klor. Bromerte flammehemmere. |
| 5 Røygass etter rensing | Klorerte, bromerte og klorerte/bromerte dioksiner. Bromerte flammehemmere. |

Figur 6 Skisse av Oslo Kommunes forbrenningsanlegg på Klemetsrud med prøvetakingssteder

Målinger uten innblanding av bromholdig avfall

Målinger av utslipp av klorerte, bromerte og bromerte/klorerte dioksiner ble foretatt av TÜV i forbindelse med den årlige konsesjonsmålingen 16.-17. oktober 2003 på linje 1. Målinger av totalt brom og klor i røygassen før rensing ble foretatt 18. desember 2003 av Kjelforeningen-Norsk Energi på linje 2.

Målinger med innblanding av bromholdig avfall

Målingene med innblanding av bromholdig avfall ble foretatt 28. og 30. oktober 2003 av Kjelforeningen Norsk Energi.

Det ble utført målinger to innblandingsprosenter:

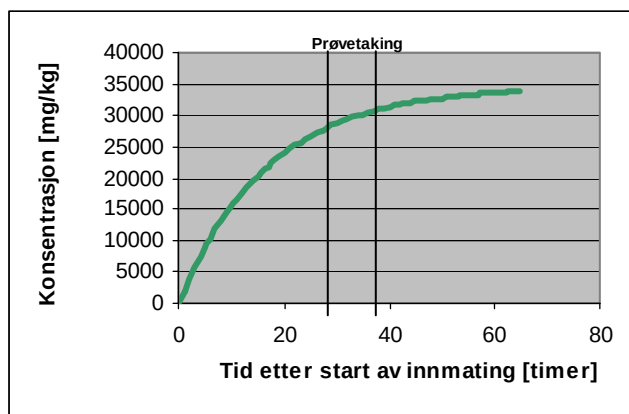
- Lav innblandingsprosent: 5 vektprosent innblanding av bromholdig avfall
Denne innblandingen gir en innmating av bromholdig avfall på ca 0,5 tonn/time, dvs (drøyt 5 vektprosent). Med denne innblandingen mates det dermed inn ca 5 kg brom pr time.

- Høy innblandingsprosent: 10 vektprosent innblanding av bromholdig avfall

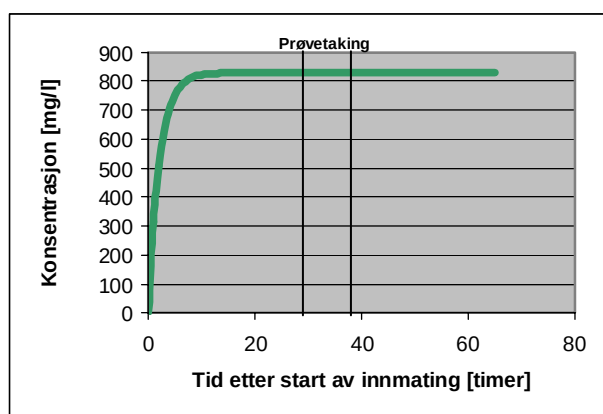
Det kan mates inn opp til 2 tonn/time bromholdig avfall på linje 2 på Klemetsrudanlegget. Dette er imidlertid urealistisk høy andel, og kan påvirke forbrenningsegenskapene i stor grad. Realistisk maksimal innblanding er ca 1 tonn/time (10 vektprosent bromholdig avfall). Med denne innblandingen mates det dermed inn ca 10 kg brom pr time.

For å oppnå stabil konsentrasjon i utgående strømmer fra anlegget må det bromholdige avfallet mates inn i god tid før prøvetakingen starter. En viss mengde av både filterstøv og væske i våtvasker sirkulerer i anlegget.

Figur 7 viser beregnet teoretisk konsentrasjonsendring av brom i filterstøvet og i væsken i våtvasker (HCl-trinnet) som sirkulerer i anlegget. Av figurene ser vi at konsentrasjonsnivået i filterstøv i prøvetakingsperioden er ca 80-90 vektprosent av maksimalkonsentrasjonen, og at den benyttede innmatingstid før prøvetaking på drøyt 24 timer er tilstrekkelig til å oppnå jevnt konsentrasjonsnivå væske i våtvasker.



Konsentrasjonsendring i filterstøv



Konsentrasjonsendring i væsken i våtvasker

Figur 7 Beregnet konsentrasjonsendring av brom i filterstøv og i væsken i våtvasker (HCl-trinnet) som sirkulerer i anlegget.

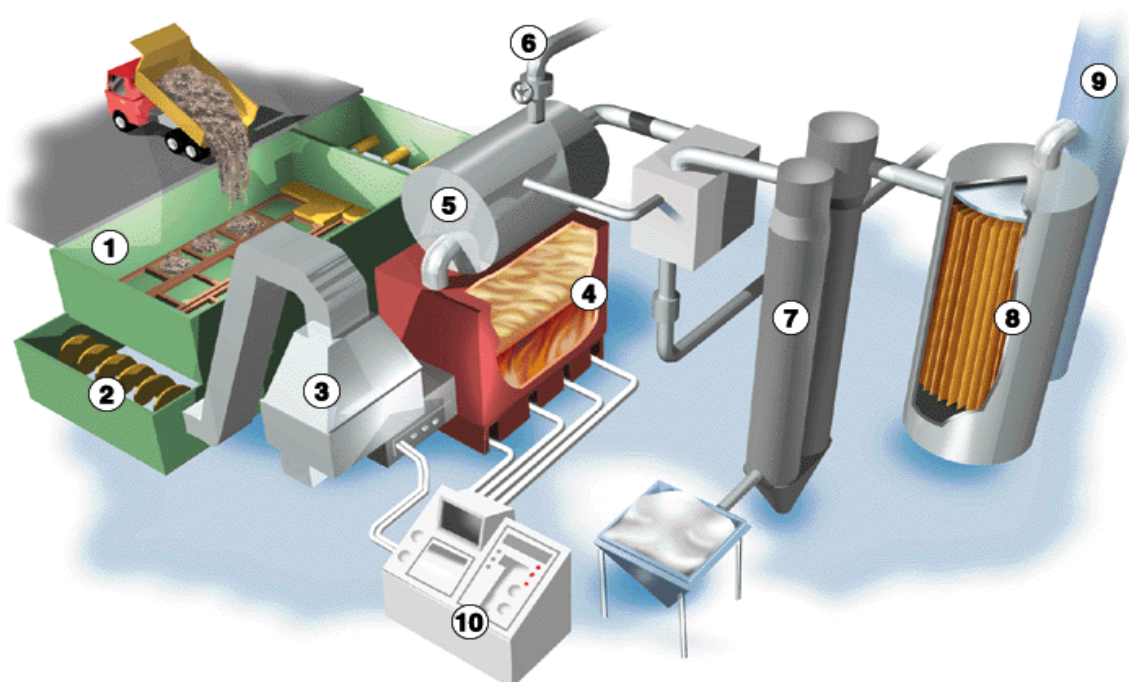
6.3.2 Energos Ranheim

Energos Ranheim har et årlig brenselsforbruk på 10 000 tonn pr. år. Anlegget har en effekt på 4 MW og en dampproduksjon på 25 GWh/år som leveres Peterson Ranheim Linerboard (PRL). Avfallet er en blanding av avfall Peterson Ranheim Linerboard og fra andre industribedrifter.

Røykgassen renses i posefilter etter injeksjon av kull og kalk. Utgående strømmer på anlegget er slag, flyveaske og utslipp til luft fra skorstein.

Flytskjema for anlegget er vist i figur 8. Avfallet fra fastbrenselsilo (1) mates med transportører (2) inn i brenselmagasin (3). Fra brenselmagasinet skyves avfallet porsjonsvis ut på risten i ovns primærkammer (4). På ristene tørkes, gassifiseres og utglødes avfallet ved understøkiometriske betingelser. En transport mekanisme fører avfallet gjennom primærkammeret frem til utmattersjakt hvor det utbrente avfallet faller ned som utglødet slag. Røykgassene utbrennes i et sekundærkammer som er plassert over primærkammeret. Røykgassen ledes gjennom kjel (5) og renses i posefilteret (8) under tilsats av aktivt kull og hydrat kalk.

Målinger uten og med innblanding av 20 vektprosent bromholdig avfall ble foretatt 11., 12. og 13. november av TÜV. Målepunkter for analyser før og etter filter er plassert direkte i innløpet til filteret (8) og i det vertikale løpet til skorsteinen (9).



- | | |
|--------------------|-------------------------------------|
| 1. Fastbrenselsilo | 2. Skruetransportør |
| 3. Brenselmagasin | 4. Forbrenningsovn |
| 5. Kjel | 6. Dampsystem |
| 7. Reaktor | 8. Filtersystem |
| 9. Skorstein | 10. Regulerings- / overvåkingsystem |

Figur 8 Flytskjema for Energos Ranheim

6.3.3 FREVAR

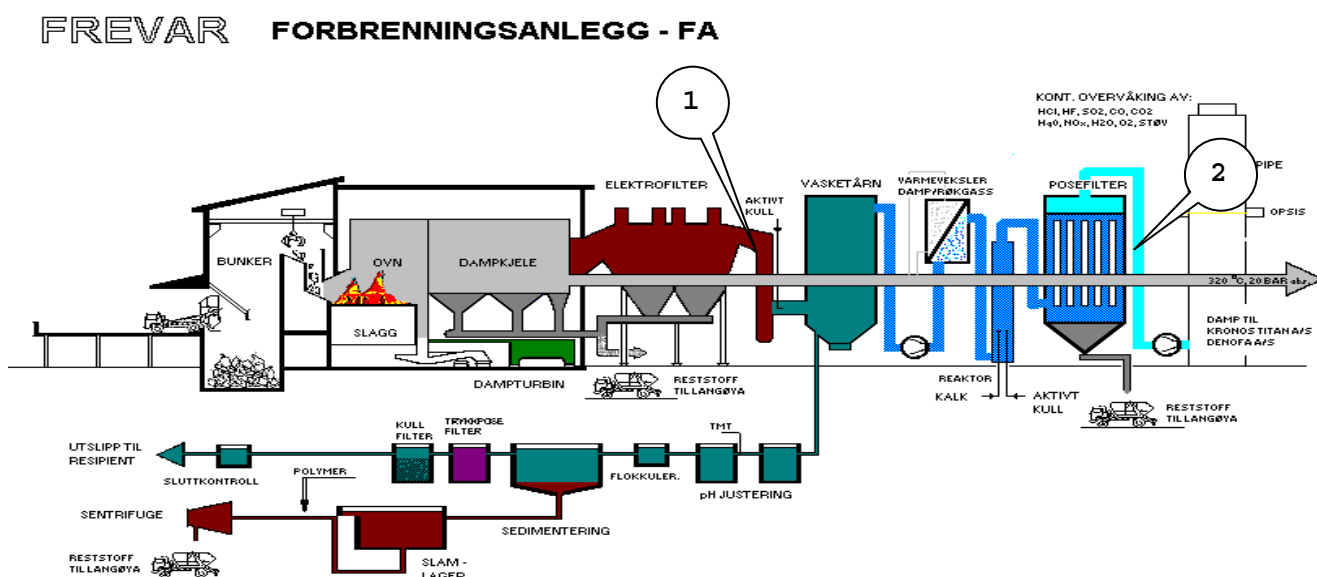
FREVARs forbrenningsanlegg eies av Fredrikstad kommune. Ved anlegget forbrennes ca 78 000 tonn avfall pr. år fordelt på to ovner. Anlegget produserer 185 GWh pr. år i form av damp og har en energigjenvinning på 99 % av produsert energi (FREVAR, 2004).

Avfallet mates med kran inn i innmatersjakten. Fra innmatersjakten skyves avfallet porsjonsvis ut på de bevegelige ristene. På ristene tørkes, forbrennes og utglødes avfallet. Ristene fører avfallet gjennom ovnen frem til utmetersjakten hvor det utbrente avfallet faller ned som utglødet slagg. Røykgassene utbrennes i en sekundærforbrenning over ristene. Røykgassen renses i elektrofilter, våtvasker og posefilter. Det tilføres aktivt kull før våtvaskeren og aktivt kull og kalk før posefilteret.

Avgassen fra de to ovnene føres inn i samme kanal før våtvaskeren og slippes etter posefilteret ut i felles skorstein.

FREVAR har også en ovn for sykehushusavfall. Røykgassen fra denne ovnen renses først i egen quench (bråkjøler) og egen våtvasker, og tilføres deretter forbrenningsanlegget for husholdningsavfall for ny forbrenning og rensing. Konsesjonsmålinger på FREVAR utføres med ovn for sykehushusavfall i drift.

Målinger av gassformig brom og klor og klorerte, bromerte og klorerte/bromerte dioksiner ble foretatt av Kjelforeningen Norsk Energi i forbindelse med konsesjonsmålinger 5. november 2003. Flytskjema for anlegget med prøvetakingssteder er vist i figur 9.



1 Røykgass før rensing Gassformig brom og klor

2 Røykgass etter rensing Klorerte, bromerte og klorerte/bromerte dioksiner.

Figur 9 Skisse av forbrenningsanlegget for husholdningsavfall (FREVAR, 2004) med prøvetakingssteder avmerket

6.4 RESULTATER

6.4.1 Driftsforhold

Forbrenningsforholdene under prøvetaking og måling ved Klemetsrud- anlegget var normale, med gjennomsnittlige CO-nivåer på ca 20-30 mg/Nm³. Ved prøvetaking på FREVAR-anlegget var gjennomsnittlig CO-nivå ca 50 mg/Nm³. Ved Energosanlegget ble det ikke registrert CO i røykgassen i måleperiodene, noe som tilsier svært gode forbrenningsforhold.

Det var driftsproblemer med renseanlegget (posefilteret) ved FREVAR i måleperioden.

6.4.2 Målinger av gassformig brom i røykgassen før renseanlegget

Resultater av målinger av gassformig brom i røykgassen før renseanlegget er gitt i tabell 7.

Tabell 7 Resultater av målinger i urensset røykgass med varierende innblanding av bromholdig avfall

		Gassformig brom			
		HBr		Br ₂	
		mg/Nm ³	kg/time	mg/Nm ³	kg/time
Klemetsrud-anlegget	Uten innblanding	3,6	0,2	0,1	0,007
	5 vektprosent innblanding	6	0,4	0,3	0,02
	10 vektprosent innblanding	40	2,5	2,3	0,1
FREVAR	Uten innblanding	1,2	0,08	<0,5	<0,03
Energos Ranheim	Uten innblanding	< 2,15	< 0,014	< 2,15	< 0,014
	20 vektprosent innblanding	97-200 ¹⁾	0,95-1,97	< 2,15	< 0,014

1) I løpet av de ca 12 timene målingene ble foretatt varierte HBr-innholdet i røykgass før filter fra ca 97-200 mg/Nm³, med høyeste nivå på siste måling

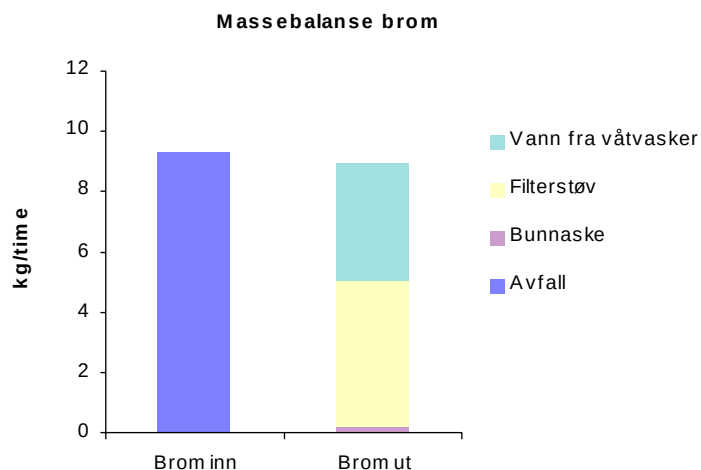
Måleresultatene for gassformig brom i urensset røykgass ved normal avfallssammensetning tilsier brominnhold på nivå med eller noe lavere enn det som er vanlig i restavfall fra næring og husholdning (0,003-0,006 vektprosent brom).

Målingene ved innblanding av bromholdig avfall viser klar økning i HBr-konsentrasjonen i urensset røykgass i forhold til målingene uten bromholdig avfall.

Ved Energos Ranheim ble det også målt gassformig brom etter filter. Konsentrasjonen var < 2,2 mg/Nm³, noe som tilsier rensegrad >97 % over filteret.

6.4.3 Massebalanse for brom

Figur 10 viser massebalanse for brom ved innblanding av 10 vektprosent bromholdig avfall på Klemetsrudanlegget.



Figur 10 Massebalanse for brom ved innblanding av 10 vektprosent bromholdig avfall. Klemetsrudanlegget.

Av figur 10 ser vi at massebalansen av brom over Klemetsrudanlegget viste god overensstemmelse i inngående og utgående strømmer på anlegget.

Ved Energos Ranheim ble det matet inn 20-vekt-% bromholdig avfall. Tabell 8 viser brom i inngående og utgående massestrømmer.

Tabell 8 Brom i inngående og utgående massestrømmer, Energosanlegget

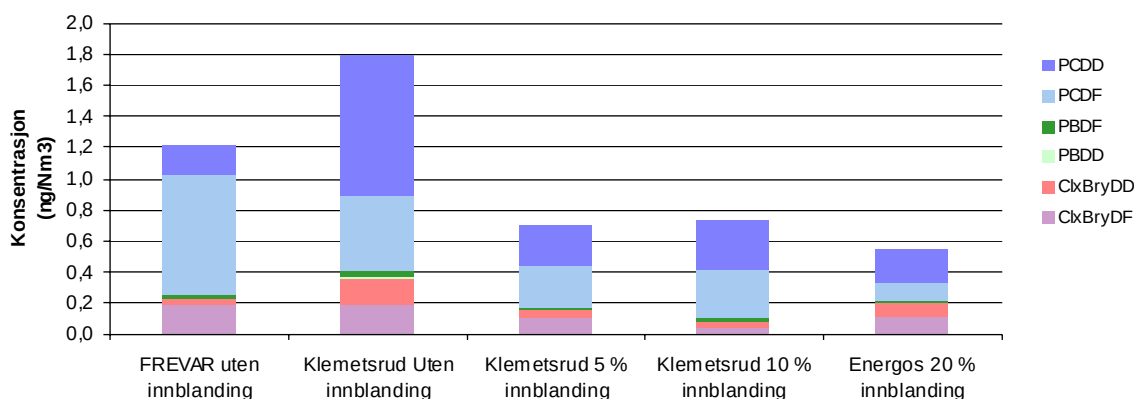
Massestrøm	Mengde (kg/time)
Brom i innmatet brensel, totalt inn	2,1
Bunnaske	0,045
Røykgass før filter	0,95-1,97
Røykgass etter filter	0,014
Totalt ut (ekskl. brom i filterstøv og kjelstøv)	1,0-2,0

I løpet av de ca 12 timene målingene ble foretatt varierte brominnholdet i røykgass før filter fra ca 1-2 kg pr time, med høyeste nivå på siste måling. Ifølge Energos er det meget sannsynlig at adsorpsjons-/desorpsjonsprosesser i kjelsystemet fører til langsom økning av HBr-konsentrasjonen i røykgassen. Målinger av konsentrasjon av brom i kjelstøvet eller filterstøvet er ikke foretatt.

6.4.4 Klorerte, bromerte og klorerte/bromerte dioksiner

Røykgasskonsentrasjoner i utslipp til luft (etter rensing)

Figur 11 viser utslipp av klorerte, bromerte og klorerte/bromerte dioksiner uten innblanding av bromholdig avfall og med innblanding av 5 vektprosent, 10 vektprosent og 20 vektprosent bromholdig avfall. Utslippene er gitt som reelle måleverdier og ikke som toksisitetsekvivalenter.



Figur 11 Utslipp av sum av de klorerte, bromerte og klorerte/bromerte dioksiner som er analysert

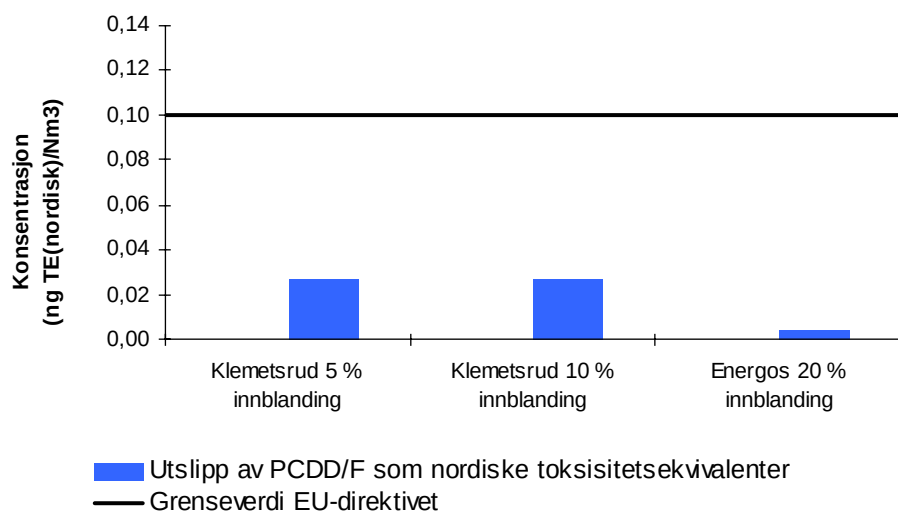
Av figur 11 fremgår at utslippet av **klorerte dioksiner** (PCDD+PCDF) (som reelle måleverdier og ikke som toksisitetsekvivalenter) ved Klemetsrudanlegget var ca 1,5 ng/Nm³ uten innblanding av bromholdig avfall, og ca 0,5 ng/Nm³ med 5 og 10 vektprosent bromholdig avfall. Ved FREVAR-anlegget var utslippet av klorerte dioksiner ca 1 ng/Nm³ (ingen innblanding av bromholdig avfall). Energosanlegget hadde utslippskonsentrasjon på ca 0,3 ng/Nm³ med innblanding av 20 vektprosent bromholdig avfall.

Videre ser vi at utslippet av **bromerte dioksiner** (PBDD+PBDF) var svært lavt både uten og med innblanding av bromholdig avfall.

Utslipet av **bromerte/klorerte dioksiner** (ClxBryDD+ClxBryDF) uten innblanding av bromholdig avfall (Klemetsrud- og FREVAR-anleggene) var tilsynelatende høyere enn med innblanding av bromholdig avfall (Klemetsrud- og Energosanleggene).

Konsentrasjonene av bromerte/klorerte dioksiner (ClxBryDD+ClxBryDF) ved målinger med bromholdig avfall var under halvparten av konsentrasjonene av klorerte dioksiner (PCDD+PCDF).

Utslipet av **klorerte dioksiner (PCDD/F) som nordiske toksisitetsekvivalenter** med innblanding av bromholdig avfall er vist i figur 12.



Figur 12 Utslipp av klorerte dioksiner som toksisitetsekvivalenter med innblanding av bromholdig avfall

Av figur 12 ser vi at utslipp av klorerte dioksiner som nordiske toksisitetsekvivalenter var ca 0,03 ng/Nm³ ved Klemetsrudanlegget, både ved innblanding av 5 % og 10 % bromholdig avfall. Ved Energosanlegget var konsentrasjonsnivået 0,006 ng/Nm³ med innblanding av 20 % bromholdig avfall. Utslippsgrenseverdien i EU-direktivet om forbrenning av avfall er 0,1 ng/Nm³.

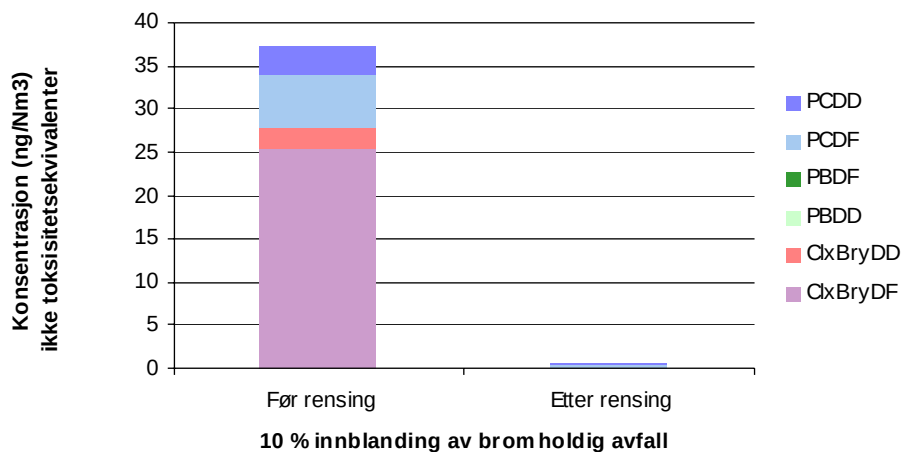
Utslipet av klorerte dioksiner som nordiske toksisitetsekvivalenter var hhv. 0,05 og 0,003 ng/Nm³ ved Klemetsrud- og Energosanleggene.

Usikkerhet i prøvetaking og analyser, variasjoner i driftsforhold og brennelsammensetning og ulike metodikk knyttet til analyser av dioksiner gjør at sammenlikningen av måleresultater er vanskelig. Likevel kan følgende hovedkonklusjoner trekkes:

- økende innhold av bromerte flammehemmere i avfallet ga ingen signifikant økning i utslipp av klorerte dioksiner, og heller ikke av bromerte eller klorerte/bromerte dioksiner
- utslippsnivået er høyest for klorerte dioksiner, lavere for klorerte/bromerte dioksiner og lavest for bromerte dioksiner
- utslippet av klorerte dioksiner regnet som nordiske toksisitetsekvivalenter var lavt ved målingene med innblanding av bromholdig avfall, hhv. 0,03 og 0,006 ng/Nm³ ved Klemetsrud- og Energos-anleggene. Grenseverdien i EU-direktivet om forbrenning av avfall er 0,1 ng/Nm³
- måleresultatene tyder på at forbrenningseffektiviteten og driftsforhold ved renseanlegg for utslipp til luft er av større betydning for dioksinutslippet enn brominnholdet

Røykgasskonsentrasjoner før og etter rensing

Målinger av dioksiner i røykgassen før og etter rensing ble foretatt med innblanding av høy andel (10 vektprosent) bromholdig avfall på Klemetsrudanlegget, se figur 13.



Figur 13 Konsentrasjon av de bromerte, klorerte og klorerte/bromerte dioksiner som er analysert i urensset røykgass og i utslipp ved innblanding av 10 vektprosent bromholdig avfall på Klemetsrudanlegget

Konsentrasjonen av klorerte/bromerte dioksiner før rensing er vesentlig høyere enn konsentrasjonen av klorerte dioksiner. Etter rensing utgjør imidlertid de klorerte/bromerte dioksinene kun 10-20 % av det totale utslippet av alle dioksinforbindelsene. Dioksinene som renses ut finnes i filterstøvet. Filterstøv fra avfallsforbrenningsanlegg behandles som farlig avfall.

6.4.5 Bromerte flammehemmere

Tabell 9 viser BFH-konsentrasjoner i bunnaske, filterstøv, vann fra våtvasker og i utslipp til luft ved forbrenningsforsøk med innblanding av bromholdig plast, Klemetsrudanlegget og Energos Ranheim.

Tabell 9 BFH-konsentrasjoner ved forbrenningsforsøk med innblanding av bromholdig plast, Klemetsrudanlegget og Energos Ranheim

	Enhet	Analyseresultat BFH	
		Klemetsrudanlegget	Energos Ranheim
Bunnaske	mg/kg	0,034-0,1	<0,016
Filterstøv	mg/kg	0,04	-
Vann fra våtvasker (urensset)	ng/l	0,01	-
Utslipp til luft (etter rensing)	ng/Nm ³	14-22	< 5

Av tabell 9 ser vi at konsentrasjonen av bromerte flammehemmere i utslipp til luft ved Klemetsrudanlegget var ca 14-22 ng/Nm³, som tilsvarer 0,9-1,4 mg/time og ca 0,01 kg/år forutsatt 8000 driftstimer med samme utslippskonsentrasjon. I en dansk undersøkelse (Miljøstyrelsen i Danmark, 1999) anslås det totale nasjonale utslippet til luft av BFH fra forbrenning til <0,04 tonn. I en rapport fra SFT (SFT, 1999) er utslipp av BFH fra forbrenning i Norge estimert til < 0,01 tonn (1998), dvs <10 kg/år.

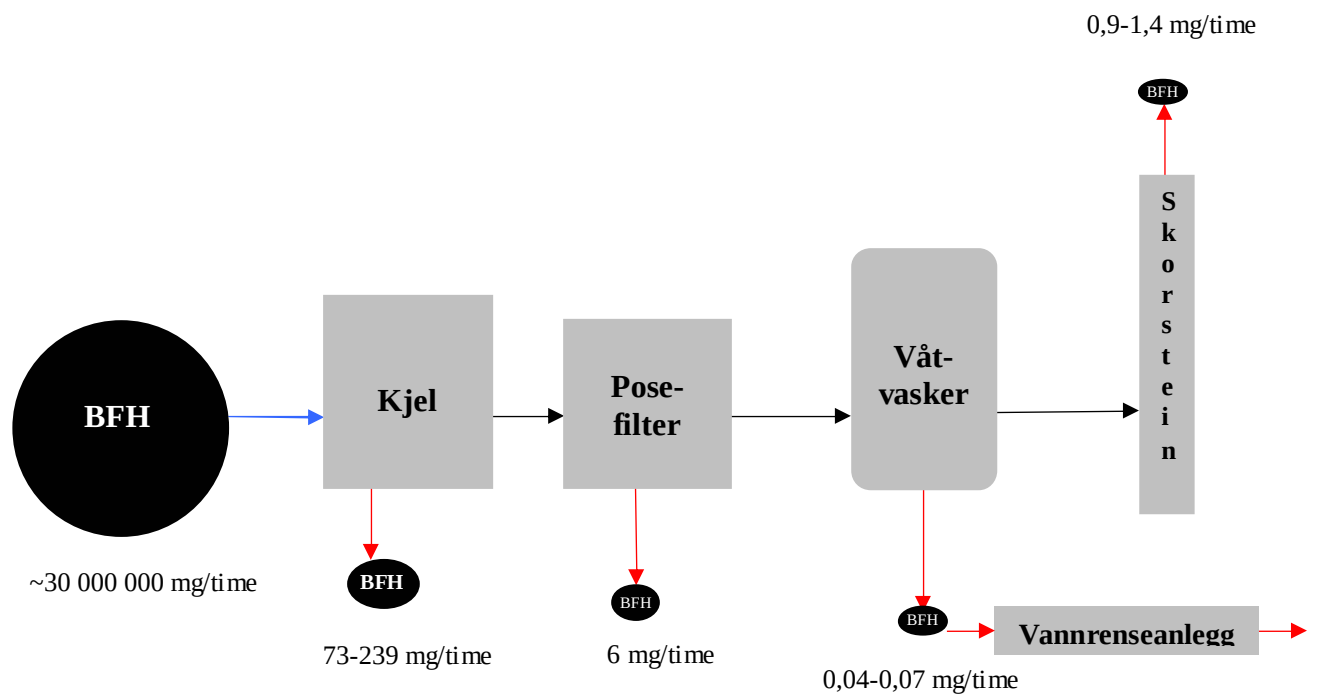
Ved Energos Ranheim var konsentrasjonen av bromerte flammehemmere i utslipp til luft < 5 ng/Nm³.

Konsentrasjonen av bromerte flammehemmere i bunnasken fra forbrenningsforsøkene på Klemetsrudanlegget og Energos Ranheim ligger langt under grenseverdien på 0,25 vektprosent i forskrift om farlig avfall.

Ved Klemetsrudanlegget var DekabDE og TBBPA de dominerende BFH-forbindelsene i bunnasken. I vann fra våtvasker og i utslipp til luft ved Klemetsrudanlegget er det bestemt høyest konsentrasjon av dekaBDE.

Mengden bromerte flammehemmere i brenselblandingen ved Klemetsrudanlegget er ikke målt, men anslått til ca 30 kg/time (30 000 000 mg/time) ut fra andel bromholdig plast på 27 vektprosent og antatt innhold av BFH i plasten på 12 vektprosent.

Figur 14 viser oversikt over inn- og utgående mengde bromerte flammehemmere på Klemetsrudanlegget med 10 vektprosent innblanding av bromholdig avfall.



Figur 14 Oversikt over inn- og utgående mengde bromerte flammehemmere på Klemetsrudanlegget med 10 vektprosent innblanding av bromholdig avfall

Måleresultatene tilsier at BFH-mengden i utgående strømmer utgjør under 0,001 vektprosent av BFH-mengden i brenselblandingen.

Referanser

Chen, Y. et al, 2003

Jui-hwa Peng, Chean-yeh Cheng, Chin-wang Huang, Yyan-wu Chen. Determination of polybrominated diphenyl ethers and polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in flue gas analysis. Organohalogen Compounds, volumes 60-65, Dioxin 2003 Boston, MA 19

Det Norske Veritas, 1998

Forbrenning av polyuretanskum og plast fra EE-avfall-Oslo Renholdsverk, Klemetsrudanlegget, rapport nr 98-3287, 1998..... 21

Energos ASA, 2002

Utslippsmåling utført ved Energos Energigjenvinning. Måling av bromerte dioksiner. Supplerende måling av PAH-Polyaromatiske hydrokarboner. Jebens Miljøteknikk. Rapport nr 102, 12.04.2002 16

Fjeld et al, 2004

Kartlegging av utvalgte nye organiske miljøgifter—bromerte flammehemmere, klorerte parafiner, Bisfenol A og Triclosan. SFT-rapport ??/04 (TA-2006/2004)..... 19

FREVAR, 2004

FREVARs nettsider, www.frevar.no/anleggene/forbrenning, februar 2004..... 28

Kjelforeningen-Norsk Energi, 2002

Utslipp av klorerte og bromerte organiske forbindelser fra avfallsforbrenningsanlegg, Dag Borgnes, September 2002..... 21

Kjelforeningen-Norsk Energi, 2004

Forbrenning av bromholdig avfall-Klemetsrudanlegget. Forbrenningsforsøk 2003, Rapport nr 25391-RT-0001. 9

Kjelforeningen-Norsk Energi, 2004b

Målinger av klorerte, bromerte og bromerte/klorerte dioksiner i utslipp. Målinger av total brom og totalt klor før scrubber, 5. november 2003. Rapport nr 25535-RT-0001, 24.02.2004. 9

Knoth, W. et al, 2003

Wilhelm Knoth, Winfried Mann, Rita Meyer, Judith Nebhuth, Brominated diphenyl ether in indoor dust, Organohalogen Compounds, volumes 60-65, Dioxin 2003, Boston, MA. 19

Miljøstyrelsen, 1999

Brominated Flame Retardants. Substance Flow Analysis and Assessment of Alternatives, june 1999. 5; 23; 34

Schlabach. M. et al, 2002

Schlabach, M., Mariussen, E., Borgen, A., Dye, C., Enge, E.-K., Steinnes, E., Green, N. og Mohn, H. Kartlegging av bromerte flammehemmere og klorerte parafiner. SFT rapport nr. 866/02 (TA-1924/2002), 2002, 69 s. 20

SFT, 1999

Bromerte flammehemmere, Materialstrømsanalyse, Rapport nr. 1688/99..... 5; 34

SFT, 2003

Bruken av bromerte flammehemmere i produkter. Materialstrømsanalyse. TA-1947/2003..... 23

Sjølin, S., 2003

Telefonsamtale med Sverker Sjølin, Stena Technoworld, 24. september 2003..... 23

Svendsen, T. C., 2003	
e-post datert 2. oktober 2003 fra Thor Christian Wiik Svendsen, Hvitvareretur AS.....	11
Söderström, G. et al, 2000	
Söderström, G., Marklund, S., Co-incineration of brominated flame retardants and MSW in small-scale reactor, Environmental Chemistry Umeå Universitet, Umeå 27. oktober 2000..	3; 9; 12; 15; 23
Tamade, Y. et al	
Yoshinor Tamade, Shigehiro Shibakawa, Hiroaki Osaki, Shigeki Kashimoto, Yoshio Yagi, Shin- ichi Sakai, Takumi Takasuga. A study of brominated compound release from appliance- recycling facility.	19
TÜV NORD Umweltschutz, 2003	
Report. Emission measurement on Waste incinerator, 10-13.11.2003, rapport nr 8000600511.....	9
Vehlow, J. et al, 1996	
Vehlow, J, Mark, F.E., Recovery of used building and construction materials through municipal solid waste combustion, Paper prepared for Globec 96, mars 1996.....	14
Vehlow, J. et al, 1997	
Vehlow, J, Mark, F.E.....	14; 15
Vehlow, J. et al, 1998	
Vehlow, J., Seifert, H., Cleaning of Gaseous Products from Thermal Waste Treatment, Forschungszentrum Karlsruhe 1998.	3; 9; 12
Vikelsøe, J., 2000	
Vikelsøe, J., Dioxin måleprogram, Statusrapport april 2003, DMU Roskilde, april 2003.	16
Westas, H., 2000	
Muntlig meddelelse fra Håkan Westas, Uppsala Energi AB, 6. desember 2000.	16
Wikström, E., 1999	
The role of Chlorine during Waste Combustion. Doctoral Thesis, Umeå Universitet, 1999.....	13
Aass, F.E., 2003a	
Fredrik Eide Aass, Stena MiljøAS. Statusrapport 17. september 2003. Forbrenningsprosjektet "plast med bromerte flammehemmere".	23
Aass, F.E., 2003b	
Fredrik Eide Aass, Stena Miljø AS. e-post datert 25. februar 2004.....	23
Aass, F.E., 2004	
Stena Miljø AS, e-post datert 19. februar 2004.....	23

VEDLEGG A: OVERSIKT OVER PRØVETAKINGS- OG MÅLEPARAMETERE. PRØVETAKINGSTID

I dette vedlegget er det gitt en oversikt over hvilke massestrømmer som det er tatt prøver fra ved de Klemetsrudanlegget, FREVAR-anlegget og ved Energos Ranheim ved varierende innblanding av bromholdig avfall. Prøvetakingstid og antall prøver er også oppgitt sammen med prøvetakings- og analyselaboratorium.

I tillegg til parametrene i tabellene er nødvendige bestemmelser av røykgasstemperatur, O₂-konsentrasjon, fuktighet i røykgassen samt røykgasshastighet foretatt.

Klemetsrudanlegget

Prøvetaking og analyse uten innblanding av bromholdig avfall, 16-17.10.2003 og 18.12. 2003.

Prøvetakings-punkt	Parameter	Prøvetaker	Analyse-laboratorium	Antall prøver	Prøvetakingstid
Røykgass før rensing ¹⁾	Gassformig klor og brom	Kjelforeningen-Norsk Energi	Eurofins	3 + blind	ca 1 time
Røykgass etter rensing ²⁾	Dioksiner og BFH	TÜV	TÜV	4 ³⁾	ca 3 timer

1) 18.desember 2003, linje 2

2) 16-17. oktober 2003, linje 1

3) Kun to av prøvene er analysert med hensyn på bromerte og klorerte/bromerte dioksiner. Alle fire prøvene er analysert for klorerte dioksiner.

Prøvetaking og analyser ved innblanding av 5 vekt-% bromholdig avfall, 28.10.2003.

Prøvetakings-punkt	Parameter	Prøvetakinger	Analyse-laboratorium	Antall prøver	Prøvetakingstid
Røykgass før rensing	Gassformig klor og brom	Kjelforeningen-Norsk Energi	Eurofins	4 + blind ¹⁾	ca 1 time
	SO ₂	Kjelforeningen-Norsk Energi	Eurofins	4 + blind	ca 1 time
Røykgass etter rensing	Dioksiner	Kjelforeningen-Norsk Energi	NILU	2 + blind	ca 5 timer

1) En av prøvene ble forkastet.

Prøvetaking og analyse ved innblanding av 10 vekt-% bromholdig avfall, 30.10.2003.

Prøvetakings-punkt	Parameter	Prøvetaker	Analyse-laboratorium	Antall prøver	Prøvetakingstid
Røykgass før rensing	Gassformig klor og brom	Kjelforeningen-Norsk Energi	Eurofins	4 + blind	ca 1 time
	SO ₂	Kjelforeningen-Norsk Energi	Eurofins	4 + blind	ca 1 time
	Dioksiner	Kjelforeningen-Norsk Energi	NILU	2 + blind	ca 5 timer
Røykgass etter rensing	Dioksiner og BFH	Kjelforeningen-Norsk Energi	NILU	2 + blind	ca 5 timer
Bunnaske	Totalt klor og totalt brom	Kjelforeningen-Norsk Energi	Analytica	3 delprøver	1 prøveuttak pr time i ti timer blandet til en blandprøve
	BFH	Kjelforeningen-Norsk Energi	NILU	2 delprøver	
Filterstøv	Totalt klor og totalt brom	Klemetsrud-anlegget	Analytica	3 delprøver	1 prøveuttak pr time blandet til en blandprøve
	BFH	Klemetsrud-anlegget	NILU	2 delprøver	
Vann fra våtvasker	Klor og brom	Klemetsrud-anlegget	Analytica	1 delprøve	1 prøveuttak pr time blandet til en blandprøve
	BFH	Klemetsrud-anlegget	NILU	1 delprøve	

FREVAR

Prøvetaking og analyse uten innblanding av bromholdig avfall, 5.11.2003.

Prøvetakings-punkt	Parameter	Prøvetaker	Analyse-laboratorium	Antall prøver	Prøvetakingstid
Røykgass før rensing	Gassformig klor og brom	Kjelforeningen-Norsk Energi	Eurofins	4 + blind ¹⁾	ca 1 time
Røykgass etter rensing	Dioksiner	Kjelforeningen-Norsk Energi	NILU	3 + blind ²⁾	ca 3 timer

1) To prøver fra hver linje

2) Kun to av prøvene er analysert for bromerte dioksiner. Alle tre er analysert for klorerte og klorerte/bromerte dioksiner.

Energos Ranheim

Prøvetaking og analyse uten innblanding av bromholdig avfall, 11-12.11.2003

Prøvetakings-punkt	Parameter	Prøvetaker	Analyse-laboratorium	Antall prøver	Prøvetakingstid
Røykgass før rensing	Gassformig klor og brom	TÜV	TÜV	4	
	SO ₂	TÜV	TÜV	4	ca 1 time
	Dioksiner	TÜV	TÜV	2	ca 5 timer
Røykgass etter rensing	Dioksiner og BFH	TÜV	TÜV	2	ca 6 timer
Bunnaske	Totalt klor og totalt brom	Energos Ranheim	TÜV	1	
	BFH	Energos Ranheim	TÜV	1	

Prøvetaking og analyse med innblanding av 20 vekt-% bromholdig avfall, 13.11.2003.

Prøvetakings-punkt	Parameter	Prøvetaker	Analyse-laboratorium	Antall prøver	Prøvetakingstid
Røykgass før rensing	Gassformig klor og brom	TÜV	TÜV	4	ca 1 time
	Dioksiner	TÜV	TÜV	2	ca 5 timer
Røykgass etter rensing	Dioksiner og BFH	TÜV	TÜV	2	ca 5 timer
	Gassformig klor og brom	TÜV	TÜV		
Bunnaske	Totalt klor og totalt brom	Energos Ranheim	TÜV	1	
	BFH	Energos Ranheim	TÜV	1	

VEDLEGG B: BESKRIVELSE AV PRØVETAKINGS- OG ANALYSEMETODER

Prøvetaking og analyse av røykgass

	Prøver tatt av Kjelforeningen- Norsk Energi		Prøver tatt av TÜV på Kle metskranlegget		Prøver tatt av TÜV på Energis Ranheim	
	Prøvetakings- metode	Analysemetode	Prøvetakings- metode	Analyse- metode	Prøvetakings- metode	Analyse- metode
Dioksiner	NS-EN 1948 del 1 kjølt sonde og PUR	NS-EN 1948 del 2-3	DIN EN 1948 del 1 kjølt sonde og PUR	DIN EN 1948 del 2-3	NS-EN 1948 del 1 kjølt sonde og PUR	NS-EN 1948 del 2-3
BFH		NILU-O-2				
Gassformig klor og brom	EPA Meth.26A abs. i løsninger av H ₂ SO ₄ og NaOH	Red. av Cl ₂ og Br ₂ Cl ⁻ : IC Br ⁻ : ICP/MS	-	-	Abs. i løsninger av H ₂ SO ₄ og NaOH	IC
SO ₂	prEN 14791 abs. i H ₂ O ₂	Ionekromatografi	-	-	VDI 2066	VDI 2462 H ₂ O ₂ -Thorin
O ₂	prEN 14789 Paramagnetisk		Paramagnetisk		Paramagnetisk	
Fuktighet	prEN 14790 Abs. på silika	Gravimetrisk	Abs. på silika	Gravimetrisk	Abs. på silika	Gravimetrisk
Røykgass-temperatur	Termoelement		DIN 43710 Termoelement			
Røykgass-hastighet	NS 4861 og 4862 Pitot		VDI 2066 Pitot		VDI 2066 Pitot, Prandtl	

Prøvetaking og analyse av bunnaske, filterstøv og vann fra våtvasker

	Prøver tatt av Kjelforeningen-Norsk Energi/Kle metskranlegget		Prøver tatt av TÜV/Energis Ranheim	
	Prøvetakingsmetode	Analysemetode	Prøvetakingsmetode	Analysemetode
Bunnaske	-1 prøveuttak pr time blandet til en blandprøve (etter SS 187116). -Totalt 169 kg i løpet av 10 timer. -Sikting 10 mm -Sortering -Knusing -Homogenisering -Prøvesplitting	<u>Totalt klor og brom:</u> Oppslutning: Vann i lukket teflonbeholder i mikrobølgeovn. Analyse: IC <u>BFH:</u> NILU-O-2	-4 prøver á ca. 20 kg tas ut med ca. én times mellomrom. -prøvene tømmes på golvet og blandes før de "dras utover til en kake". -prøvene splittes ved at kaken deles i 4 stykker. -to motstående stykker tas vare på og av disse lages ny "kake" som splittes. -dette gjentas til en har ønsket prøvemengde	<u>Cl og Br:</u> DIN EN 24260 <u>BFH:</u> GC-HRMS
Filterstøv	-1 prøveuttak pr time i ti timer blandet til en blandprøve. -Totalt tatt ut ca 3 kg. -Homogenisering -Prøvesplitting	<u>Totalt klor og brom:</u> Oppslutning: Vann i lukket teflonbeholder i mikrobølgeovn. Analyse: IC <u>BFH:</u> NILU-O-2	-	-
Vann fra våtvasker	-1 prøveuttak pr time blandet til en blandprøve. -Totalt tatt ut ca 1 liter. -Homogenisering	<u>Totalt klor og brom:</u> Oppslutning: Vann i lukket teflonbeholder i mikrobølgeovn. Analyse: IC <u>BFH:</u> NILU-O-2	-	-