

Mats-Lennart Karlsson

VOC-utsläpp vid olje- och gaseldning

Abstract

Emissions of Volatile Organic Compounds (VOC) from Oil-fired and Gas-fired Heating Boilers.

The emissions of Volatile Organic Compounds (VOC) and nitrogen oxides (NO_x) from different types of Oil-fired and gas-fired boilers have been investigated. Measurements have been made at three excess air ratios for two different burners for domestic boilers using light fuel oil, as well as at larger plants using WRD, heavy fuel oil and LPG. Significant emissions of VOC, in this case methane, ethylene and acetylene, could only be found in one case with a burner for domestic boilers adjusted to a soot number of 9, according to Bacharach. However, this represents practically unrealistic operating conditions. In all other cases the concentrations of VOC were below the detection limits.

The emissions of NO_x varied between 26 mg NO_2/MJ in one case for a burner for domestic boilers, to 183 mg NO_2/MJ for one of the heavy fuel oil plants.

In conclusion, the survey shows that the VOC emissions from oil-fired and gas-fired boiler plants are very low.

Key words: emissions, volatile organic compounds, nitrogen oxides, oil-fired boilers, gas-fired boilers.

Innehållsförteckning

	Sida
Abstract	2
Innehållsföreteckning	3
0 Sammanfattning	4
1 Inledning	5
2 Genomförande	6
2.1 Bränslen och anläggningar	6
2.2 Mätprinciper	7
2.2.1 Analyserade rökgaskomponenter	7
2.2.2 FTIR-mätning	7
2.2.3 Analys av tyngre organiska ämnen	8
3 Resultat och diskussion	9
3.1 Oförbrända organiska ämnen och kväveoxider	9
3.1.1 Eo 1	9
3.1.2 WRD	11
3.1.3 Eo 4	12
3.1.4 Eo 5	13
3.1.5 Gasol	14
4 Referenser	15

Bilagor

0 Sammanfattning

Emissionerna av flyktiga organiska ämnen (VOC) samt kväveoxider (NO_x) från olika typer av olje- och gaseldade pannanläggningar har undersökts. Mätningar har genomförts vid tre inställningar på två olika villabrännare för Eo 1, samt på anläggningar som eldas med WRD, Eo 4, Eo 5 samt gasol. Signifikanta emissioner av VOC, i detta fall metan, eten och acetylen, kunde endast konstateras i ett fall med en villabrännare injusterad till sotal 9. Detta är dock praktiskt sett ett orealistiskt driftfall. I övriga fall var halterna av VOC under detektionsgränsen.

NO_x -emissionen varierade från 26 mg NO_2/MJ i ett driftfall för en villabrännare till 183 mg NO_2/MJ för Eo 4-anläggningen.

Sammanfattningsvis kan konstateras att undersökningen visar att VOC-utsläppen från olje- och gaseldade pannanläggningar är mycket små.

1 Inledning

I tidigare projekt som genomförts på uppdrag av STEV och sedermera NUTEK har en kartläggning av emissioner från olika typer av mindre bibränsleanläggningar gjorts. Mätningar har genomförts dels på vedeldade villapannor och dels på olika anläggningar i effektintervallet 0,5 - 10 MW, eldade med olika typer av bi-bränslen.

I dessa projekt studerades rökgasernas innehåll av olika typer av oförbrända organiska ämnen samt kväveoxider.

För att kunna jämföra med oljeeldning har i detta projekt motsvarande mätningar gjorts på anläggningar som eldas med olika oljekvaliteter. Även en mätning på en gasoeldad anläggning har genomförts.

2 Genomförande

2.1 Bränslen och anläggningar

I projektet ingick följande bränslen:

Bränsle	Anläggning
- Eo 1	En modern samt en äldre typ av brännare för villapannor, effekt ca 20 kW
- WRD	Panna för uppvärmning av en större fastighet
- Eo 4	Panna för uppvärmning och processånga vid en industri, effekt ca 2 MW
- Eo 5	Panna för uppvärmning och processångor vid en industri, effekt ca 4 MW
- Gasol	Panna i ett fjärrvärmenät, effekt ca 6 MW

Proven med Eo 1 som bränsle genomfördes i SP:s laboratorium. De övriga proven genomfördes i fält och med den brännarinställning och lastnivå som förelåg.

2.2 Mätprinciper

2.2.1 Analyserade rökgaskomponenter

Under proven användes upp till fyra olika analysmetoder. Nedan redovisas de ämnen som analyserades samt vilken analysmetod som användes. Platsen för provtagningarna anpassades efter anläggningarnas utformning. I de fall stoffhalt redovisas, anges om provtagningen ägt rum före eller efter stoftavskiljningsutrustningen.

Ämnen	Analysmetod
- NO _x samt NO ₂	Beckman 951 mätprincip: kemiluminiscens
- CH _x , totalcolväte räknat som metan	JUM VE5 mätprincip: flamjonisation
- CO ₂	Binos 100 mätprincip: infrarödspektroskopi
- CO ₂ , CO, NO, NO ₂ , NH ₃ , SO ₂ , Metan, Eten, Propen, Acetylen	FTIR-utrustning, se vidare avsnitt 2.2.2
- Bicykliska ämnen, PAH, POM	GC-analys av kondensat från rökgaser, se vidare avsnitt 2.2.3
- Stoff	Uppsamling på filter

2.2.2 FTIR-mätning

En FTIR-utrustning användes för att analysera de ämnen som anges i avsnitt 2.2.1. FTIR är en förkortning av Fourier Transformerad InfraRöd spektroskopi.

Instrumentet arbetar enligt principen att olika ämnen absorberar infrarött ljus vid olika våglängder. I motsats till traditionell IR-teknik utnyttjas information om absorptions vid alla våglängder inom det aktuella området.

Vid provtagningen pumpas rökgas in i en gascell där infrarött ljus reflekteras fram och tillbaka ett visst antal gånger.

Efter det att ljusstrålen passerat gascellen når den en detektor. Detektorn registrerar ljusets intensitet vid de olika våglängderna. Hur stor andel av ljuset som absorberas beskriver halten av ett ämne.

Beroende på vad som ska analyseras måste rökgasen behandlas på lämpligt sätt innan den når gascellen. För de flesta lättare kolväten och de traditionella förbränningsparameterna räcker det med att torka rökgasen. Om halterna av vissa ämnen är höga kan totalabsorbans uppstå vid vissa våglängder. Vid dessa våglängder finns därför ingen information att tillgå. För att komma förbi detta kan rökgasen spädas med t ex luft eller kvävgas. Härvid sjunker halterna i gascellen, men eftersom CO_2 -halten i gascellen mäts samtidigt kan halterna räknas om till t ex mg/MJ.

Vissa ämnen faller ut när rökgas torkas genom kondensering. För att kunna analysera en del av dessa ämnen kan fuktig rökgas spädas. Detta måste ske på sådant sätt att inget vatten ytterligare kondenserar.

Ytterligare gasbehandlingsmetoder kan tillgripas för att analysera ytterligare ämnen, vilkas absorbans döljs av andra ämnen. T ex döljs bensen av CO_2 , vilket kan avhjälpas genom absorption av CO_2 .

2.2.3 Analys av tyngre organiska ämnen

Vid denna provtagning togs rökgas ut genom ett filter. Genom vägning av detta kunde rökgasens stofthalt bestämmas. Efter filtret gick rökgasen till en kylare där den kylades och gasens fukttinnehåll kondenserades ut.

Vidare passerade gasen en ampull med XAD-2, vilket absorberar olika kolväten, samt ett gasur, där den uttagna gasmängden bestämdes. Även temperatur och CO_2 -halt efter gasuret bestämdes.

Filtren och XAD-2 ampullen tvättades ur och produkterna slogs samman varefter detta blandades med av kondensatet. Därefter användes gaskromatografi med flamjonisationsdetektor för analys av bicykliska ämnen, PAH och POM.

3 Resultat och diskussion

3.1 Oförbrända organiska ämnen och kväveoxider

I detta avsnitt redovisas mätresultaten för vart och ett av de bränslen som ingick i detta projekt.

3.1.1 Eo 1

Anläggningsbeskrivning och genomförande

Emissionsmätningarna med Eo 1 som bränsle genomfördes med två olika tryckoljebrännare monterade på villapannor. Den ena brännaren var en modern konstruktion med oljeförvärmning och självstängande spjäll, medan den andra var av äldre datum och saknade dessa funktioner.

Båda brännarna var inställda för att avge en effekt på ca 20 kW.

Pannorna anslöts till en kylrigg där olika effektuttag kunde simuleras. I detta fall hölls ett konstant effektuttag. Detta innebär att brännarna gick till och från i jämnt återkommande förbränningscykler.

För att få en uppfattning om hur emissionsbilden påverkas av anläggningens kondition genomfördes mätningar vid tre olika sotal per brännare. Olje/luft förhållandet ställdes in så att följande tre sotal erhöles: 0 - 1, 5 och 9.

Resultat

I tabell 1 nedan redovisas medelvärden från mätningarna med Eo 1 som bränsle.

	Modern brännare			Äldre brännartyp		
	0 - 1	5	9	0 - 1	5	9
Sotal	0 - 1	5	9	0 - 1	5	9
CO ₂ i %	10,9	13,8	13,4	8,6	9,4	10,0
CO	32	19	1520	14	9	22
NO	27	24	17	40	36	32
NO ₂	2	0,5	0	2	1,5	1,5
NO _x som NO ₂	43	38	26	63	57	51
CH _x	2,5	2	36	0,5	0,5	1
Metan	< 2	< 2	12	< 2	< 2	< 2
Eten	< 2	< 2	3	< 2	< 2	< 2
Propen	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
Acetylen	< 2	< 2	20	< 2	< 2	< 2
Stoft	14	-	-	21	-	-

Tabell 1: Medelvärden för proven med Eo 1 i brännare för villapannor. Värdena anges i mg/MJ.

Gassammansättningarna var något olika mellan de två brännarna. CO_2 -halten var högre för den moderna brännaren, medan NO_x -halten var något lägre. Halterna av oförbrända kolväten och koloxid var i de flesta fall mycket låga för båda brännarna.

Som tidigare nämnts genomfördes mätningar vid tre olika inställningar av brännarna. Sottalen 0 - 1, 5 och 9 erhöles genom att ändra lufttillförseln till förbränningen. Detta avspeglas i att CO_2 -halten steg efterhand som ett högre sotal erhöles.

Mätresultaten i tabell 1 visar att halterna av oförbrända kolväten påverkades mycket litet av en sämre injustering av brännarna. Detta gäller dock inte vid sotal 9 för den moderna brännaren, där relativt höga halter av de oförbrända kolvätena metan, eten och acetylen samt koloxid uppstod. I detta fall var lufttillförseln otillräcklig och luftunderskott uppstod vid förbränningen. Detta är dock ett orealistiskt driftfall och en brännare kan inte fungera någon längre tid utan att sota igen med ett så högt sotal.

Generellt kan därför sägas att utsläppen av oförbrända kolväten från en brännare avsedd för förbränning av Eo 1 i en villapanna är mycket små. Detta gäller tämligen oberoende av luftinställningen. Däremot ökar naturligtvis stoftutsläppet med stigande sotal. Stofthalten bestämdes dock endast vid sotal 0 - 1, se tabell 1 i detta fall.

NO_x -halten påverkas något av luftinställningen och sjunker vid högre sotal. Detta beror troligen på ett lägre luftöverskott.

I bilagorna 1 - 2 redovisas mätningarna på villapannor i diagramform.

3.1.2 WRD

Anläggningsbeskrivning

Denna panna försörjer en större fastighet med värme. WRD-oljan som eldas i pannan har en viskositet vid 40 °C på 7,5 - 15 mm²/s att jämföra med 1,5 - 4,0 mm²/s för Eo 1.

Resultat

Medelvärdena för de ämnen som mättes upp under detta prov visas i Tabell 2 nedan.

	Låglast	Höglast
CO ₂ , i %	13,8	13,2
CO	2	4
NO	e.a	e.a
NO ₂	e.a	e.a
NO _x som NO ₂	74	83
Metan	< 2	< 2
Eten	< 2	< 2
Propen	< 2	< 2
Acetylen	< 2	< 2
Stoft	4	3

Tabell 2: Medelvärden för proven med WRD som bränsle.
Värdena anges i mg/MJ.

Inga detekterbara halter av oförbrända kolväten kunde konstateras. De uppmätta NO_x-halterna var i förväntad nivå. En lägre NO_x-nivå borde dock vara möjlig att uppnå. NO_x-halten var dessutom något högre vid höglast än vid låglast.

3.1.3 Eo 4

Anläggningsbeskrivning

Denna panna är installerad på en industri och försörjer denna med ånga och värme. Pannan är tillverkad 1986 och har märkeffekten 3,25 MW.

Brännaren är en pressluftbrännare och även den är tillverkad 1986. Under provet beräknades brännarens medeleffekt till ca 2 MW genom avläsning av en oljemängdsmätare.

Resultat

I tabell 3 nedan redovisas medelvärden för några ämnen som bildades under provet med Eo 4 som bränsle. Effektnivån ändrade sig antagligen något under slutet av provet. Detta antyds av att CO₂-halten var högre under slutskedet av provet. Provet är därför uppdelat i två delar i tabell 3 nedan.

	Delprov 1	Delprov 2	Medelvärde delprov 1 och 2
CO ₂ i %	10,0	12,5	11,2
CO	32	70	51
NO	120	117	118
NO ₂	2	1	1,5
NO _x som NO ₂	186	180	183
Metan	< 2	< 2	< 2
Eten	< 2	< 2	< 2
Propen	< 2	< 2	< 2
Acetylen	< 2	< 2	< 2

Tabell 3: Medelvärden för proven med Eo 4 som bränsle.
Värdena anges i mg/MJ.

Också under detta prov uppstod mycket låga halter av oförbrända kolväten. De flyktiga organiska ämnena metan, eten, propen och acetylen kunde inte påvisas.

3.1.4 Eo 5

Anläggningsbeskrivning

Denna ångpanna försörjer en industri med processånga och värme.

Pannan är tillverkad 1965 och är alltså en äldre typ av anläggning. Märkplåten på pannan var oläslig varför någon märkeffekt ej kan anges. Även brännarens märkplåt var svårläslig men kapacitetsområdet anges dock till 65 - 340 kg/h. Detta innebär ett effektområde på ca 0,75 - 4 MW.

Under provet varierade effektuttaget beroende på behovet av processångan i industriprocessen.

Resultat

I tabell 4 nedan redovisas medelvärden för mätningarna under provet med Eo 5 som bränsle.

CO ₂ i %	7,4
CO	30
NO	94
NO ₂	2
NO _x som NO ₂	146
Metan	< 2
Eten	< 2
Propen	< 2
Acetylen	< 2

Tabell 4: Medelvärden för provet med Eo 5 som bränsle.
Värdena anges i mg/MJ.

Halterna av oförbrända kolväten var mycket låga. Inga detekterbara halter av metan, eten, propen eller acetylen kunde påvisas. En analys av ett antal tyngre organiska ämnen (bicykliska ämnen, PAH och POM), genomfördes och en total halt på ca 65 µg/MJ uppmättes. Detta är en låg halt och inte speciellt oroande. I bilaga 3 specificeras dessa ämnen. Den uppmätta NO_x-halten var tämligen hög och uppfyller inte dagens krav.

3.1.5 Gasol

Anläggningsbeskrivning

Denna panna ingår som en del i ett kommunalt fjärrvärmenät.

Panna är tillverkad 1986 och från början avsedd för oljeeldning. Kapaciteten är ca 6 MW. Brännaren är en pressluftbrännare och byggdes 1990 om för att möjliggöra gasoeldning. Under provet var effektnivån ca 3 - 4 MW.

Resultat

I tabell 5 nedan redovisas medelvärden för mätningarna under provet med gasol som bränsle.

CO ₂ i %	11,6
CO	2
NO	54
NO ₂	2
NO _x som NO ₂	85
Metan	< 2
Eten	< 2
Propen	< 2
Acetylen	< 2

Tabell 5: Medelvärden från provet med gasol.
Värdena anges i mg/MJ.

Halterna av oförbrända ämnen var som väntat obefintliga. Däremot var NO_x-halten relativt hög.

4 Referenser

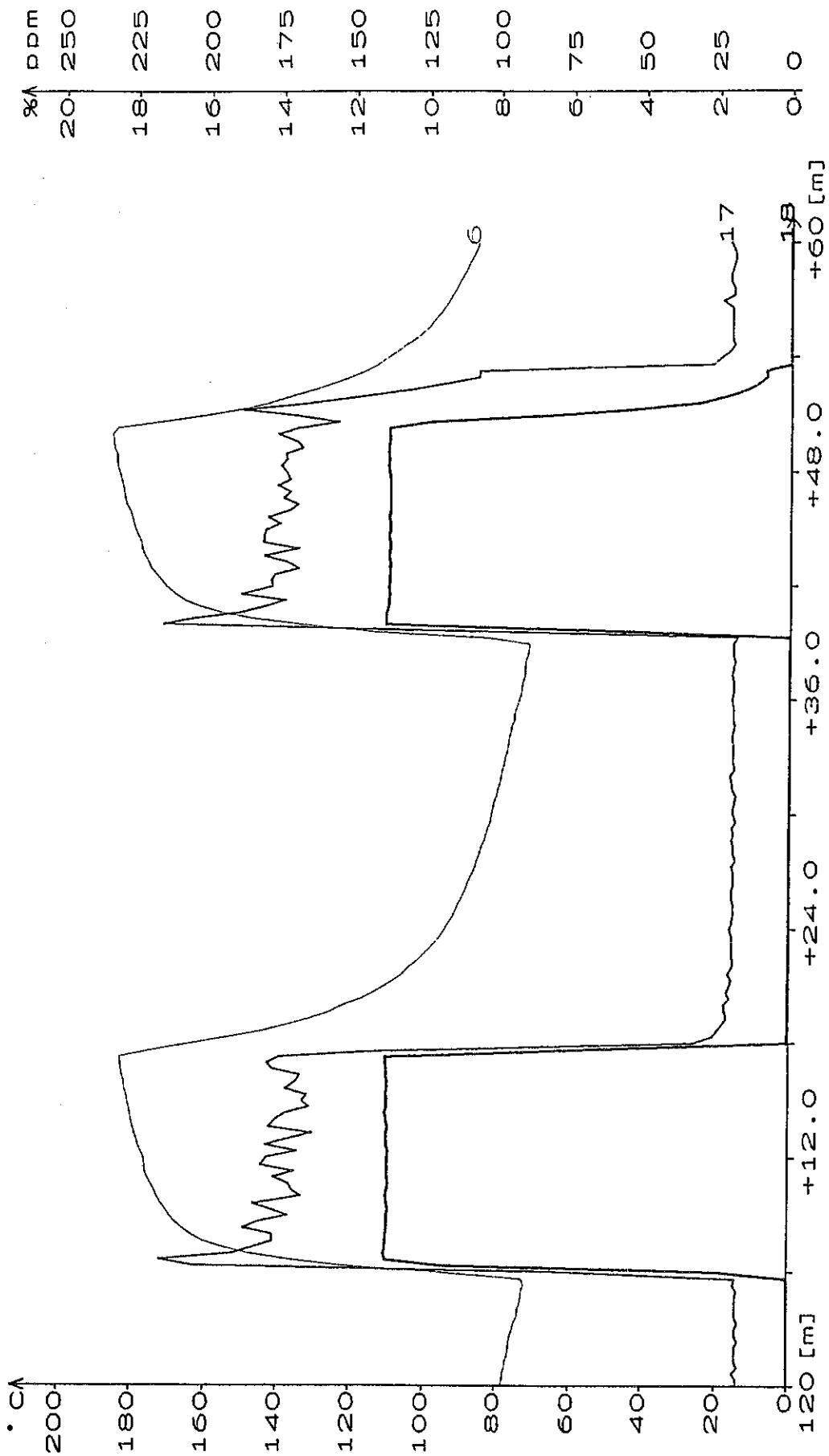
1. Karlsson, M-L och Gustavsson, L: Karaktärisering av rökgaser från vedpannor. STEV-projekt nr 276464-1. Borås 1991. SP-rapport 1992:49.
2. Karlsson, Mats-Lennart: Emissioners från vedpannor - lastförhållandets betydelse. STEV-projekt nr 2763876-1. Borås 1991. SP-rapport 1992:48.
3. Karlsson, M-L: Emissioner från bibränsleeldade anläggningar mellan 0,5 och 10 MW. NUTEK-projekt nr 276514-1. Borås 1992. SP-rapport 1992:46.

Modern villabrännare, sotal 0 - 1

18 : CO2

6 : Rgt

17 : CO



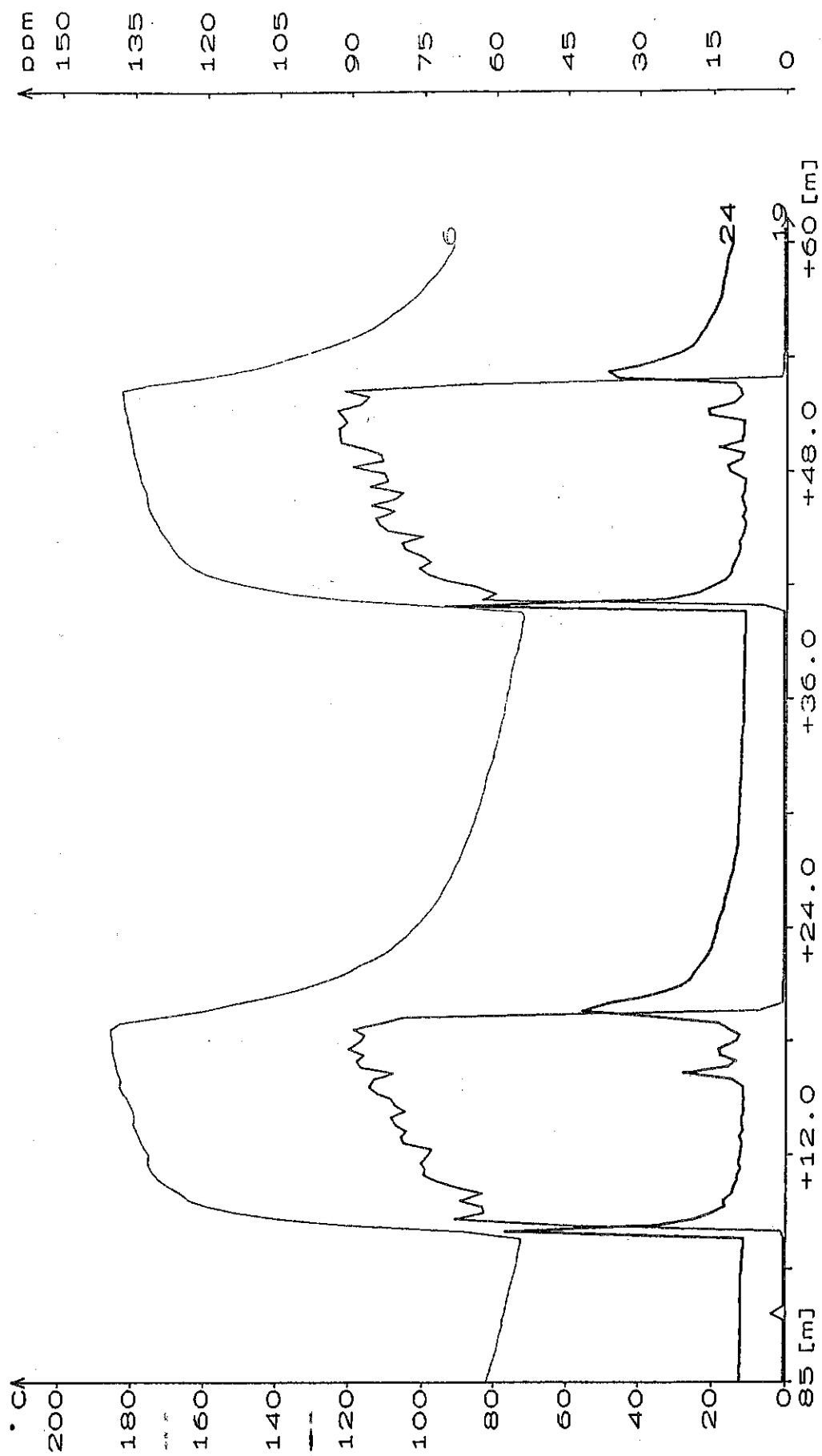
Start: 911104-17.50.36
dts/dt1: 2s/20s

V1B

SPenergi

Modern villabrännare, sotal 0 - 1

6 : Rgt
19 : NOx
24 : CHX



V1B

Start: 911104-17.50.36
dts/dt1: 2s/20s

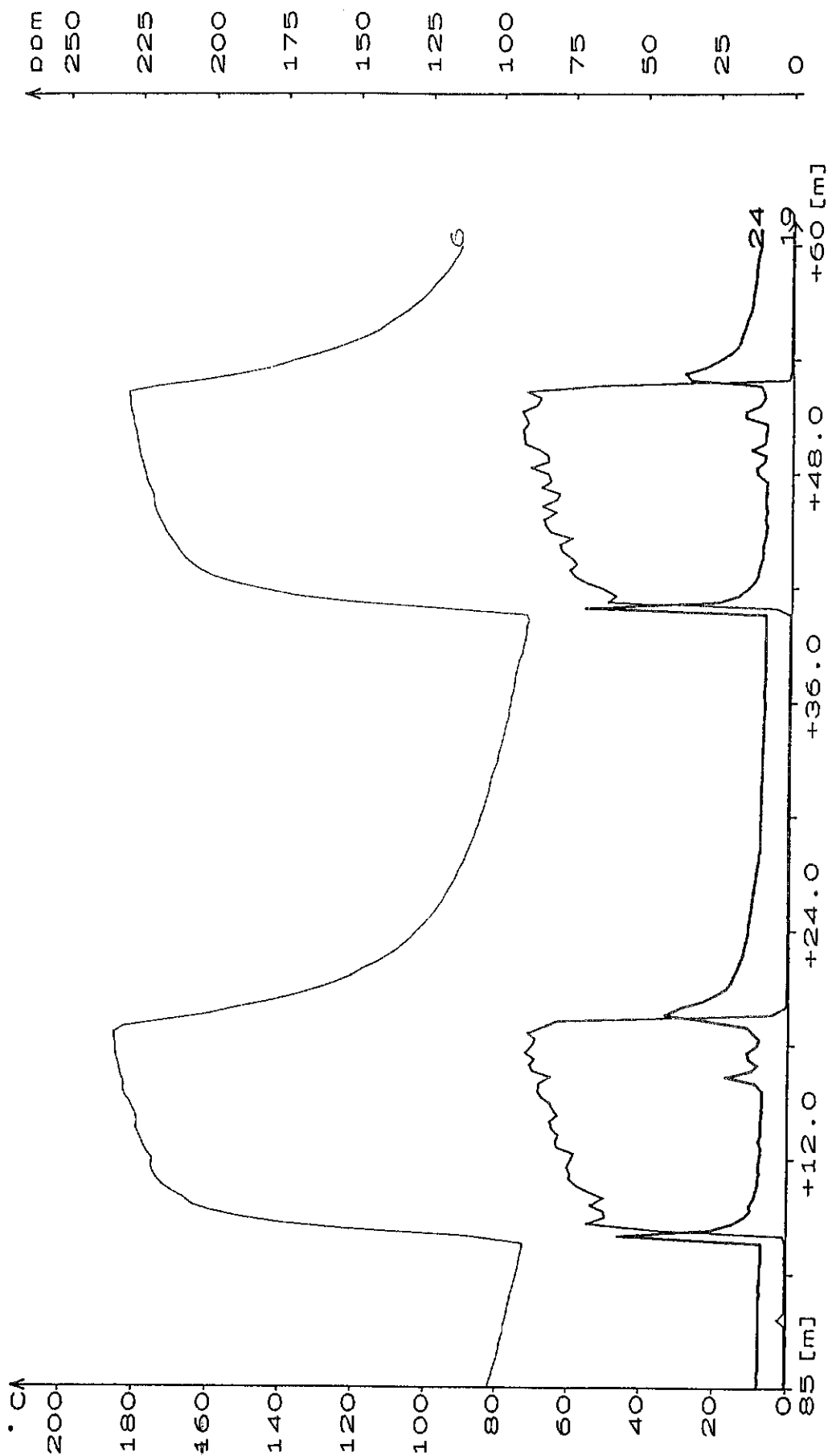
SPenergi

Modern villabrännare, sotal 0 - 1

24 : CHx

6 : Rgt

19 : NOx



V1B

Start: 911104-17.50.36

dts/dt1: 2s/20s

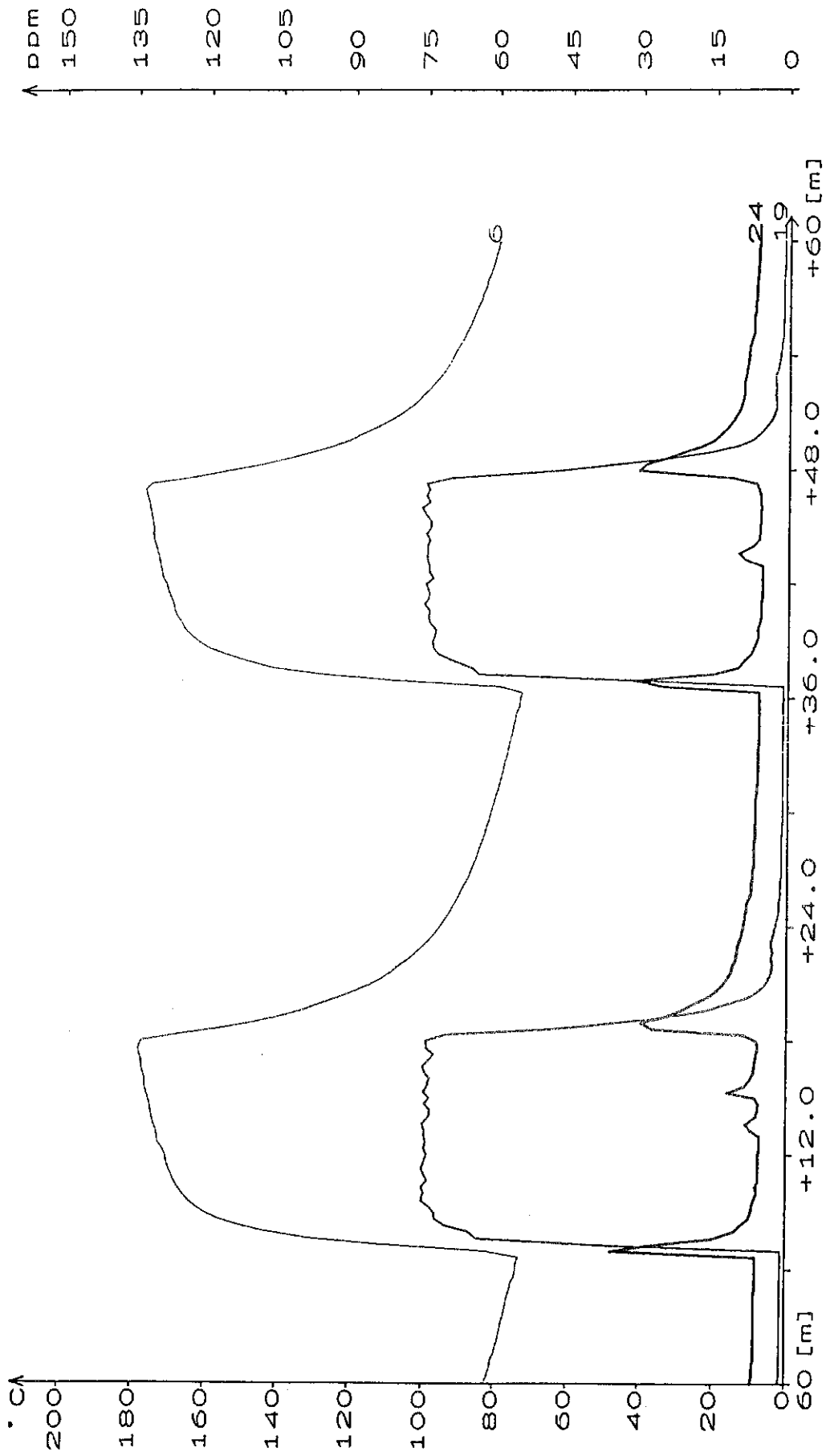
SPenergi

Modern villabrännare, sotal 5

24 : CHX

6 : Rgt

19 : NOx



V1D

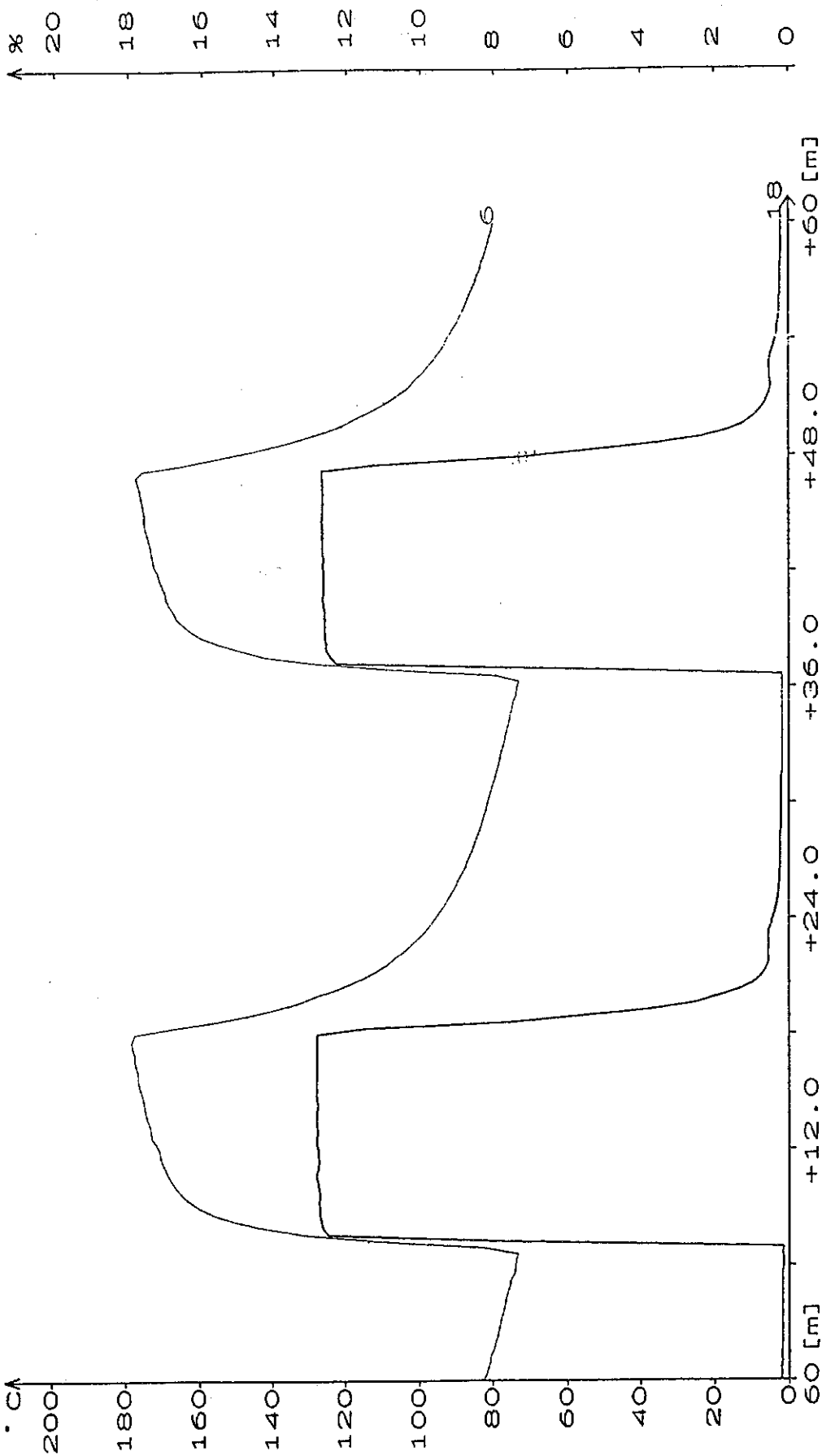
Start: 911105-14.02.11

dts/dt1: 2s/20s

SPenergi

Modern villabrännare, sottal 5

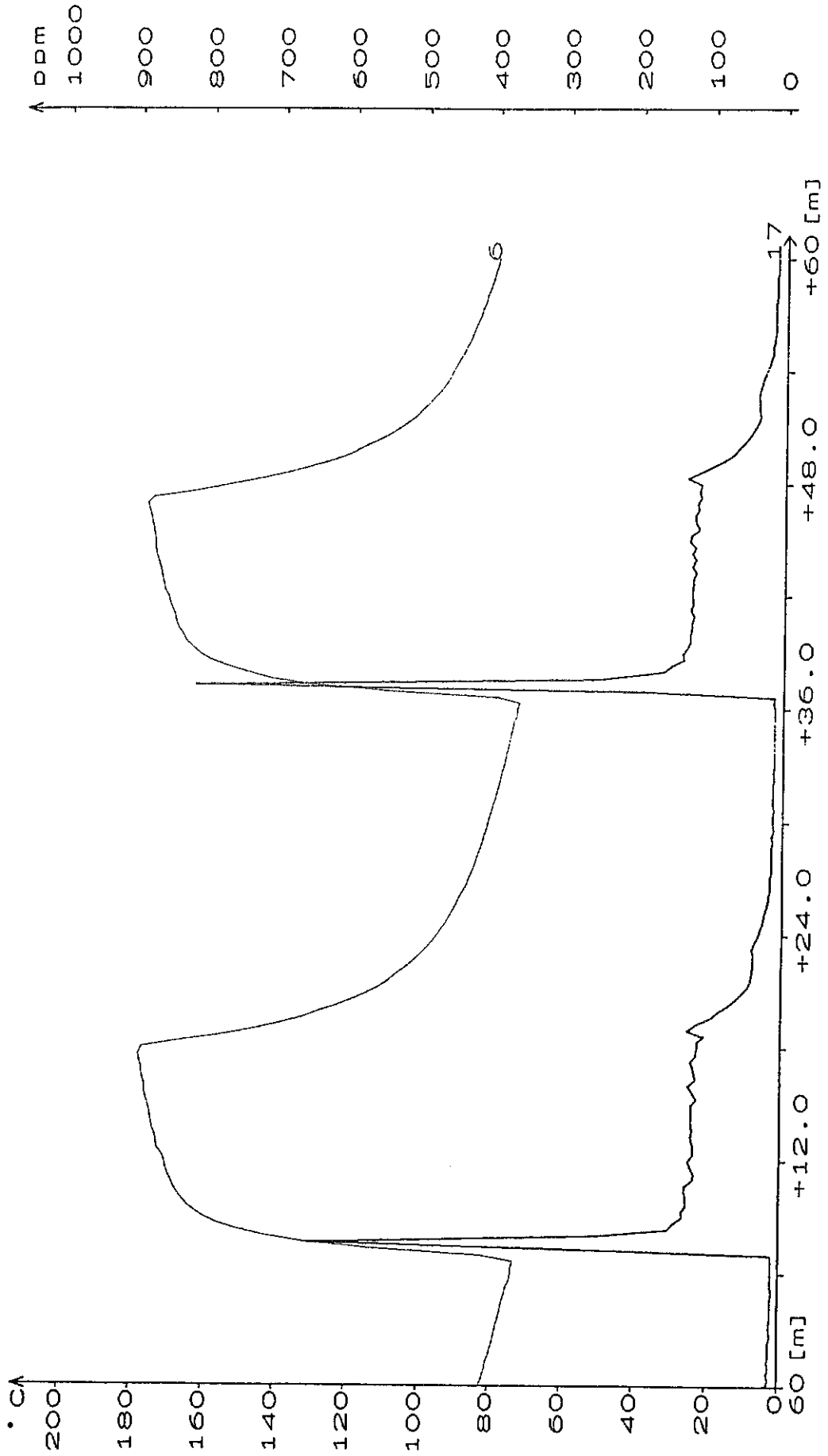
6 : Rgt
18 : CO2



V1D
Start: 911105-14.02.11 SPenergi
dts/dt1: 2s/20s

Modern villabrännare, sotal 5

6 : Rgt
17 : CO

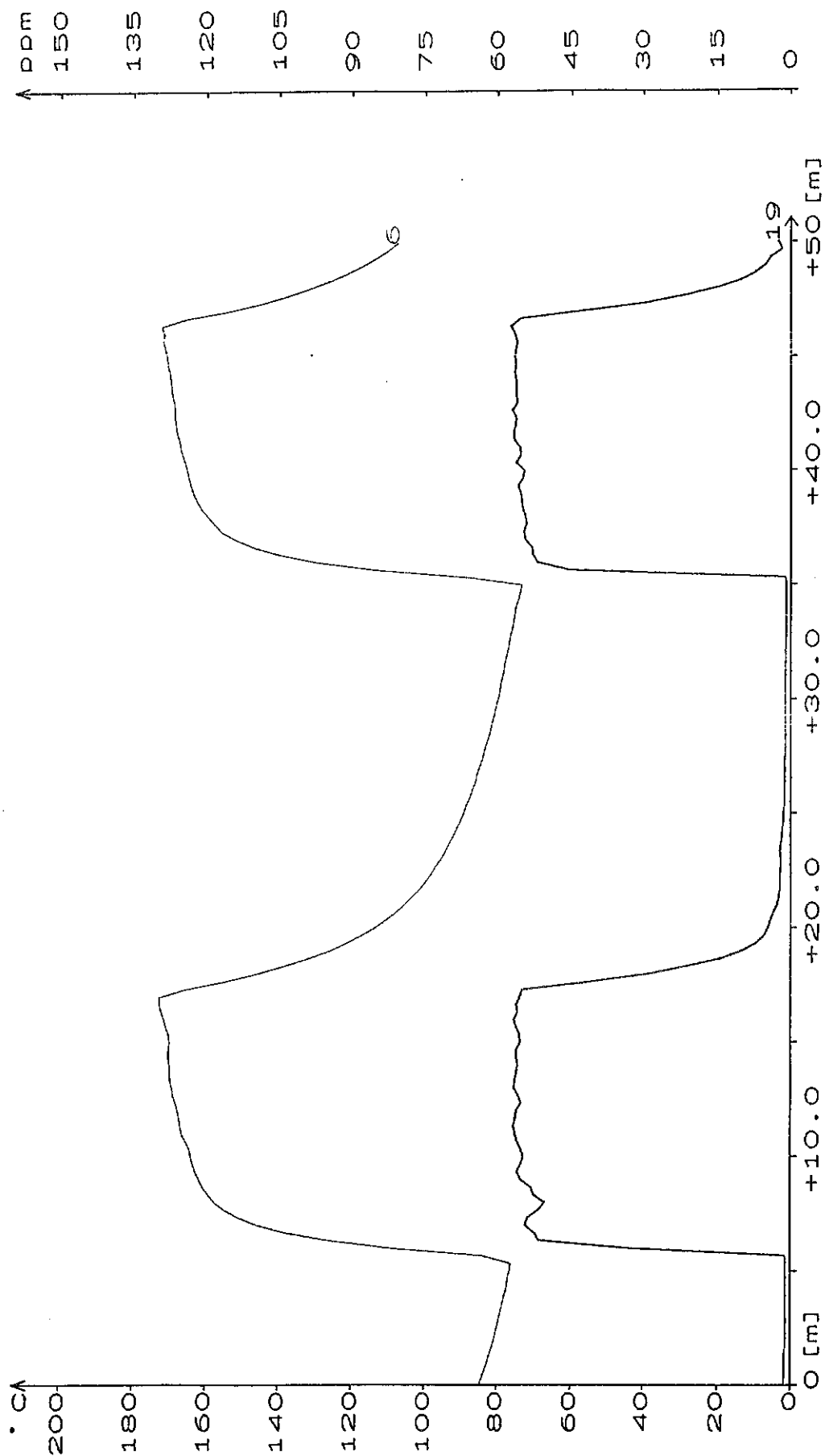


V1D
Start: 911105-14.02.11
dts/dt1: 2s/20s
SPenergi



Modern villabrännare, sotal 9

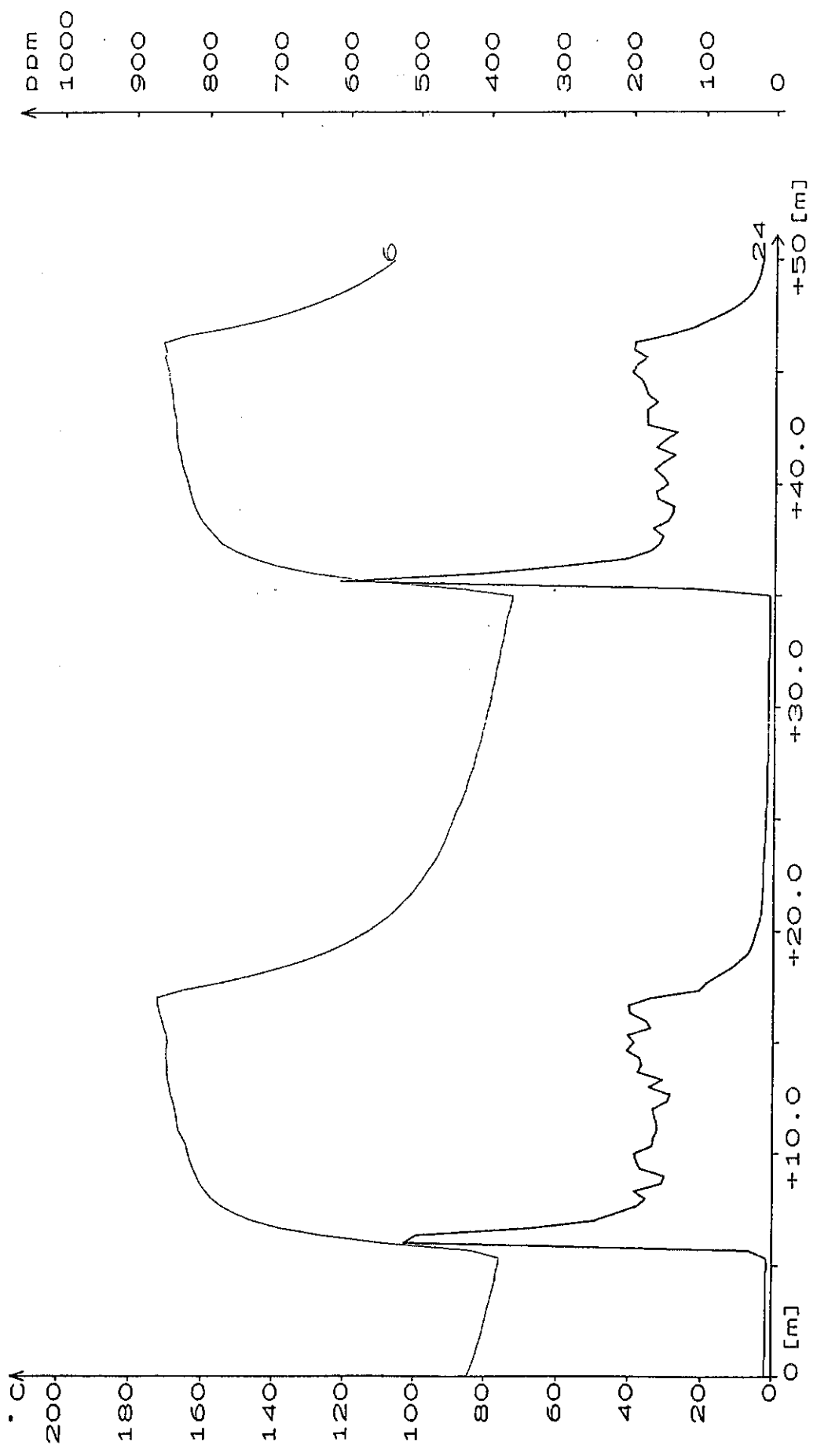
6 : Rgt
19 : NOx



V1D sotal 9
Start: 911105-16.27.05
dts/dt1: 2s/20s
SPenergi

Modern villabrännare, sotal 9

6 : Rgt
24 : CHX



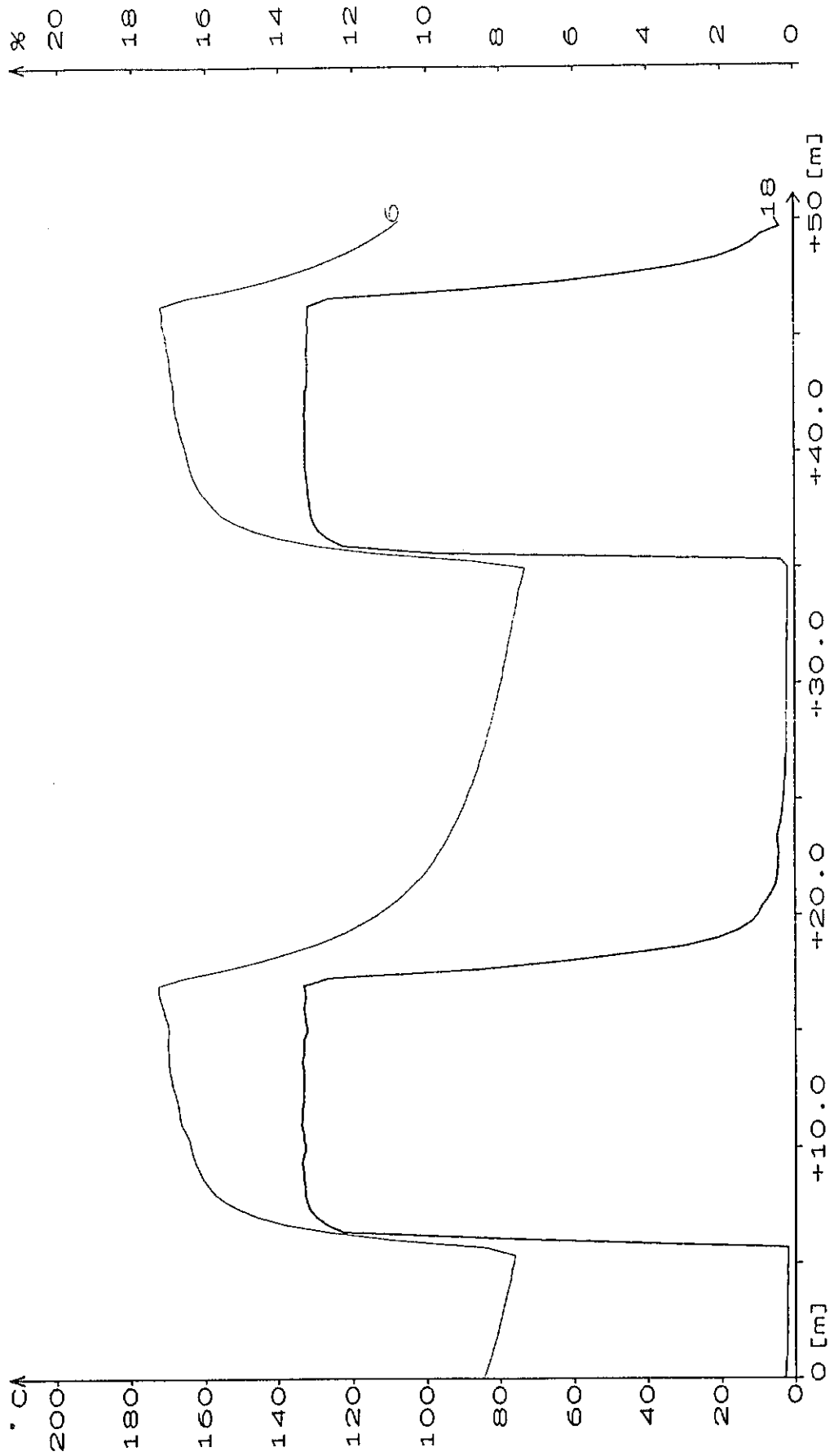
V1D sotal 9

Start: 911105-16.27.05
dts/dt1: 2s/20s

SPenergi

Modern villabrännare, sottal 9

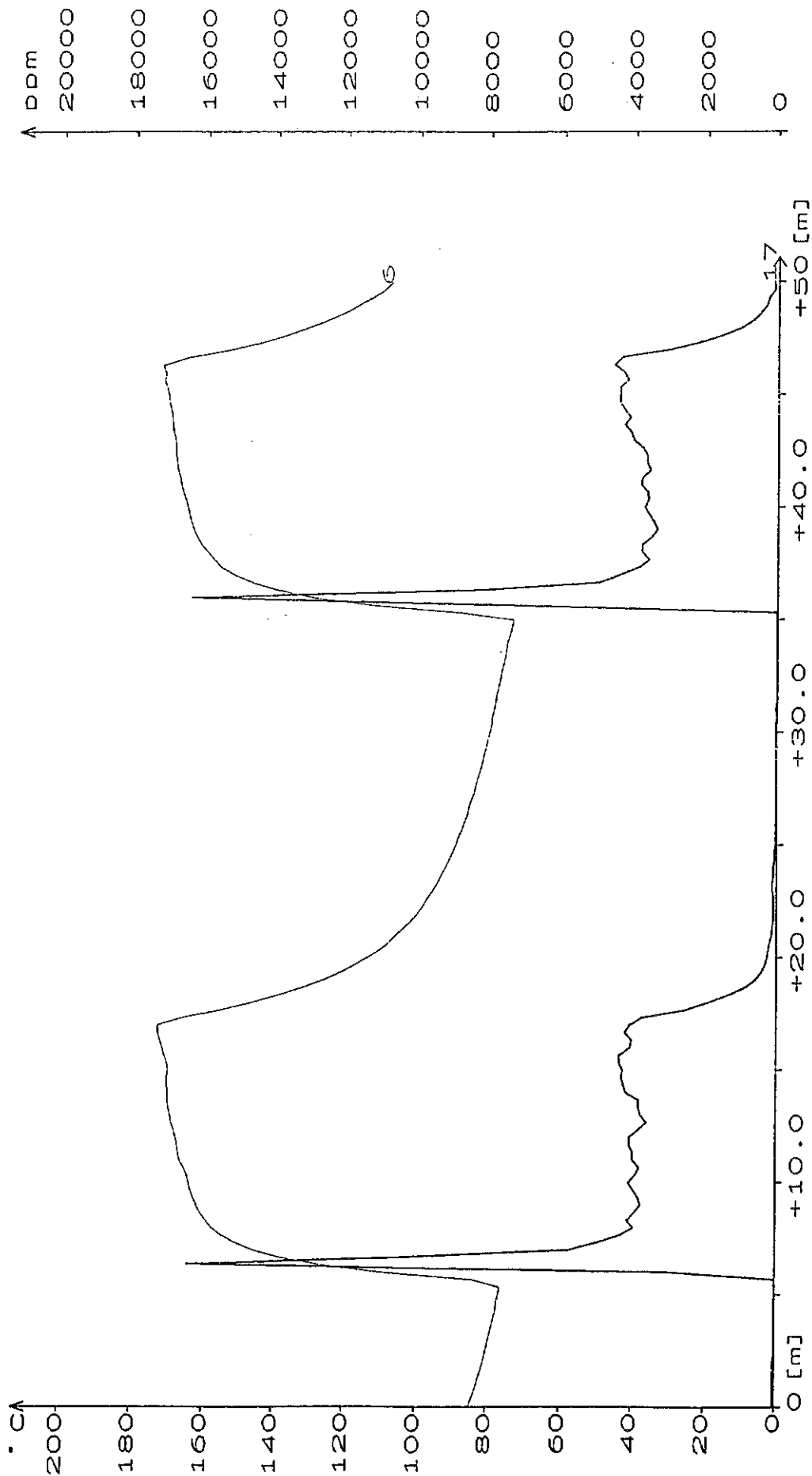
6 : Rgt
18 : CO2



V1D sottal 9
Start: 911105-16.27.05
dts/dt1: 2s/20s
SPenergi

Modern villabrännare, sotal 9

6 : Rgt
17 : CO



V1D sotal 9

Start: 911105-16.27.05
dts/dt1: 2s/20s

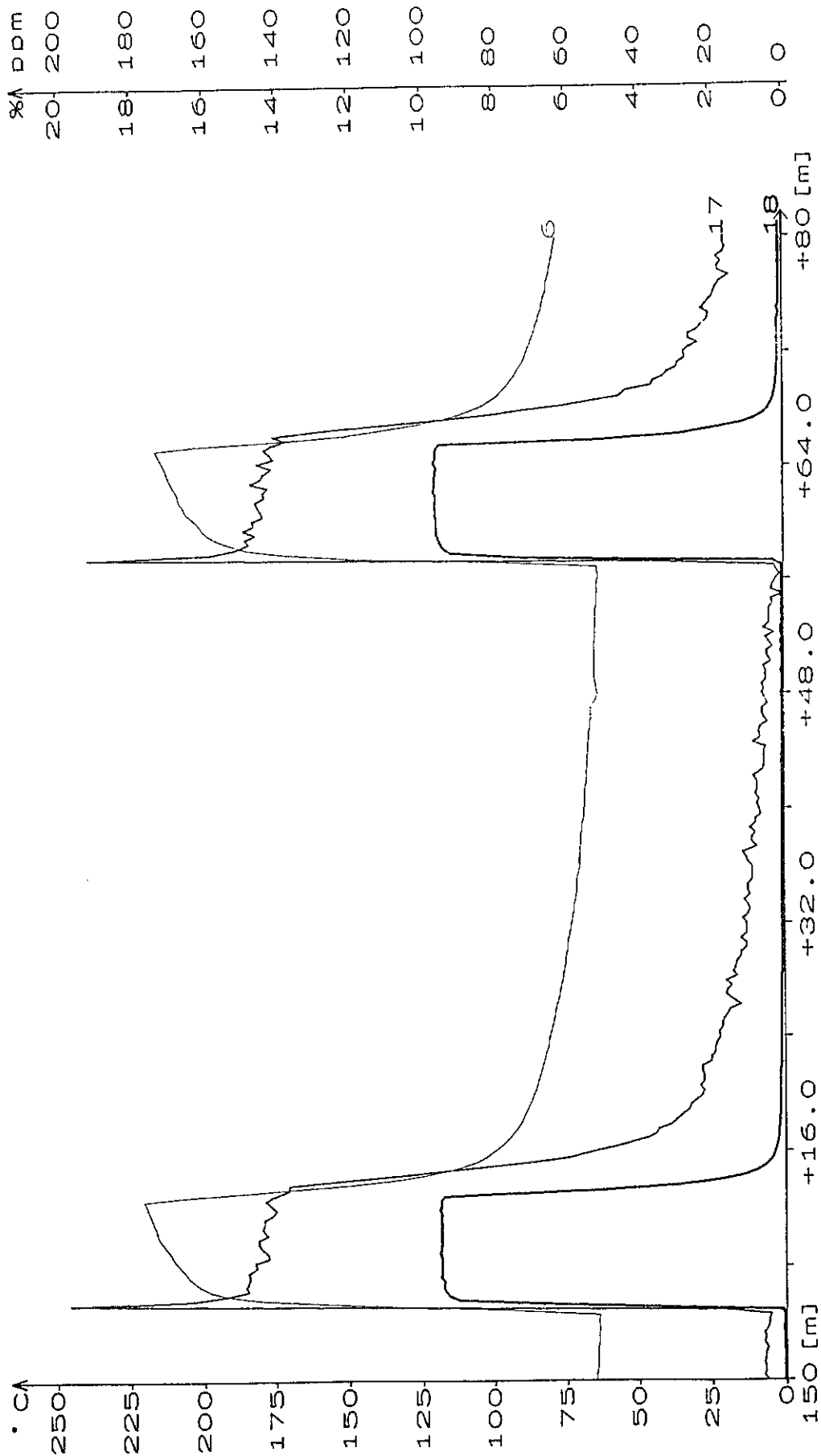
SPenergi

Äldre villabrännare, sotal 0 - 1

16 : CO2

6 : Rgt

17 : CO



Start: 911119-11.35.17
dts/dtl: 2s/20s

V2B

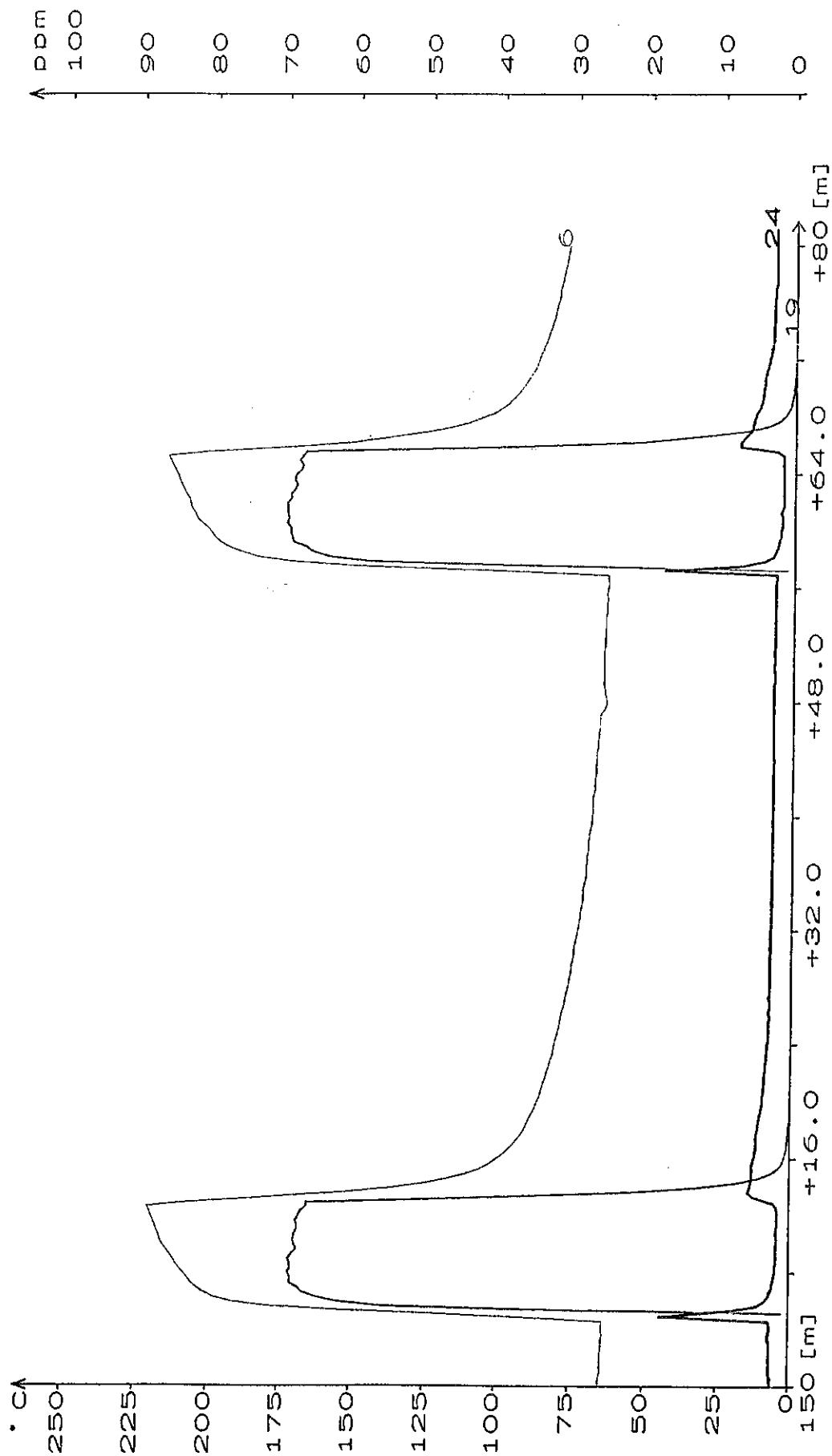
SPenergi

Äldre villabrännare, sotal 0 - 1

24 : CHX

6 : Rgt

19 : NOx



V2B

Start: 911119-11.35.17

dts/dtl: 2s/20s

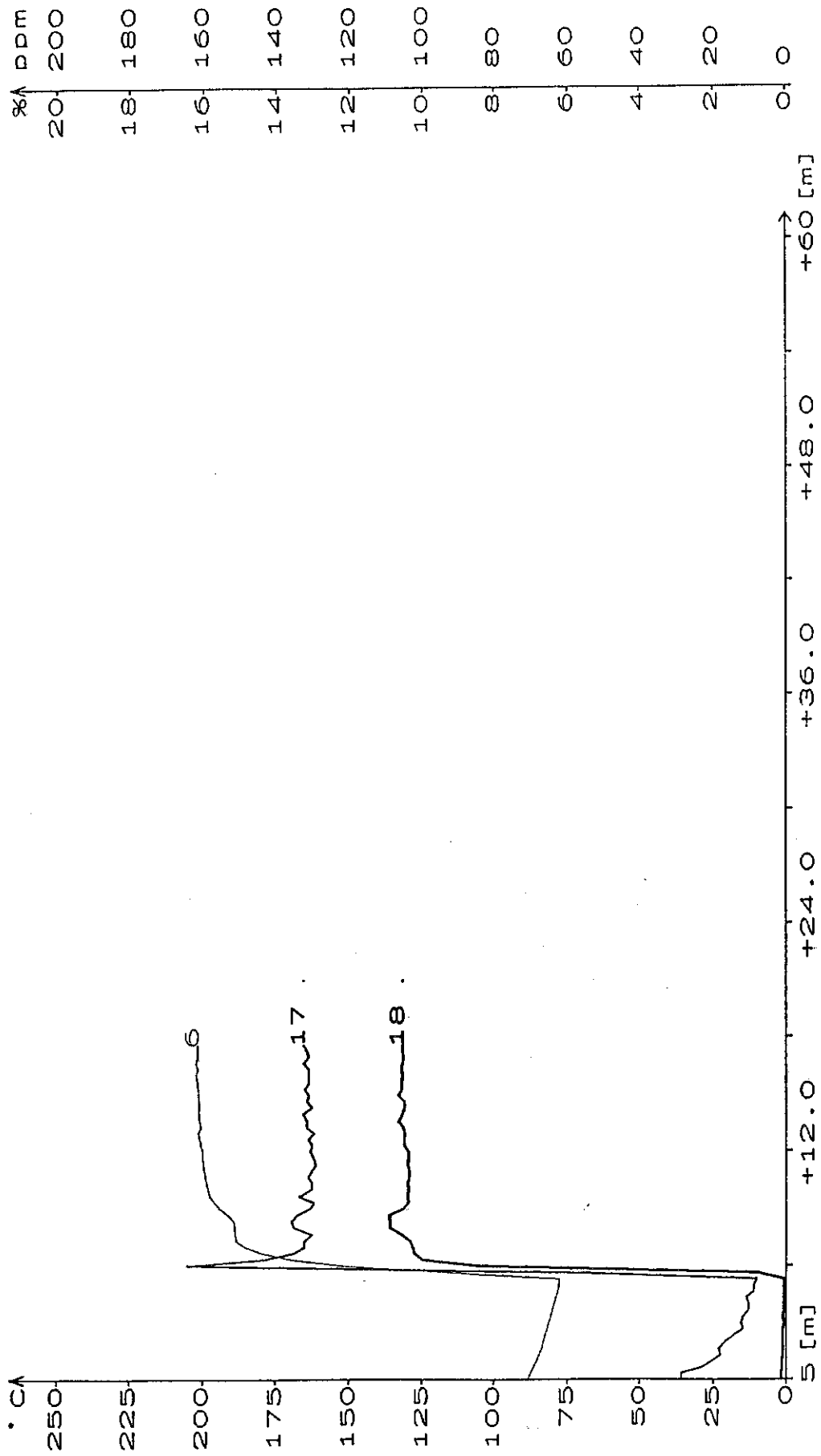
SPenergi

Äldre villabrännare, sotal 5

18 : CO2

6 : Rgt

17 : CO



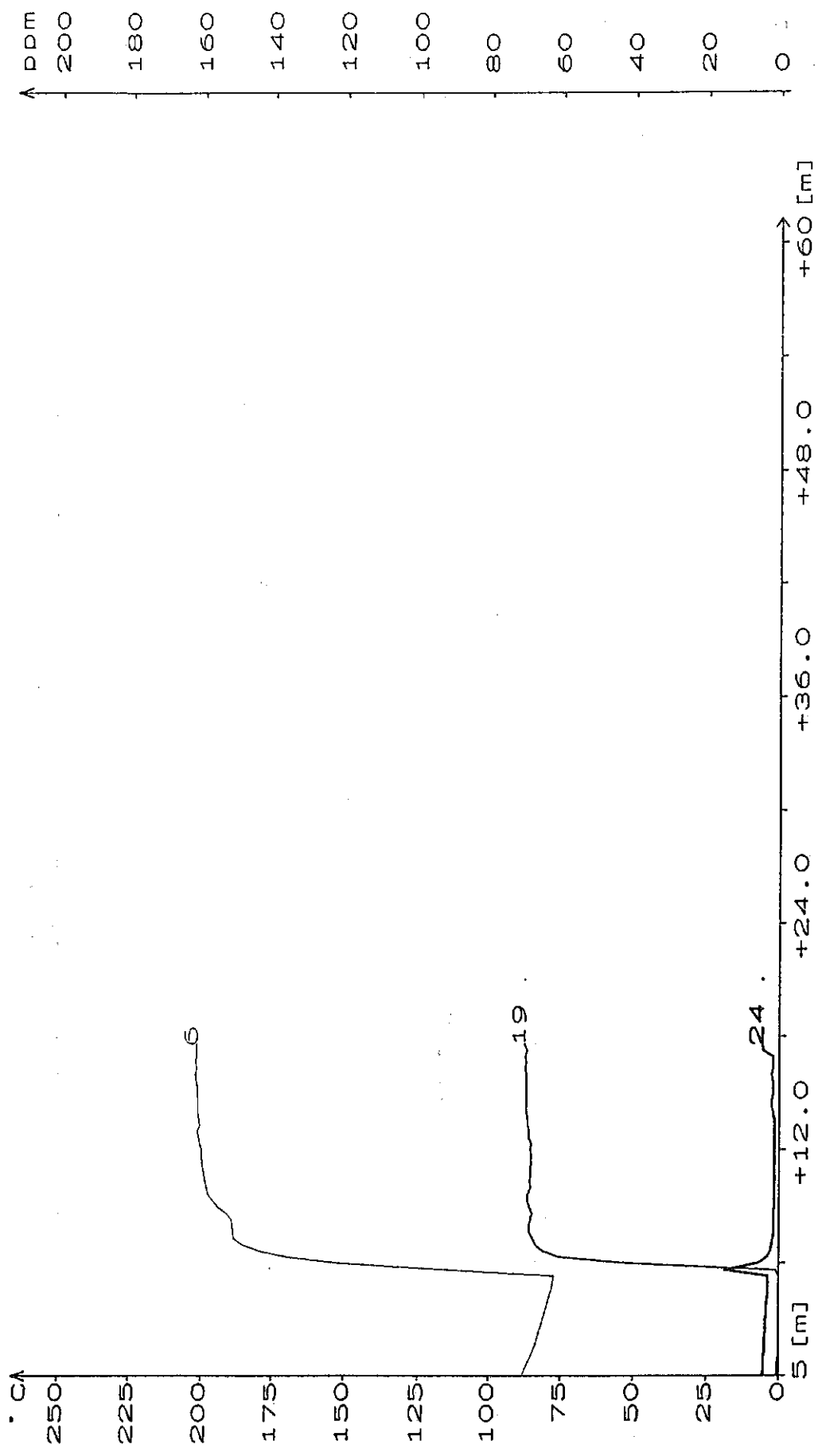
V2 sotal 5

Start: 911119-16.36.03
dts/dt1: 2s/20s

SPenergi

Äldre villabrännare, sotal 5

6 : Rgt
19 : NOx
24 : CHX



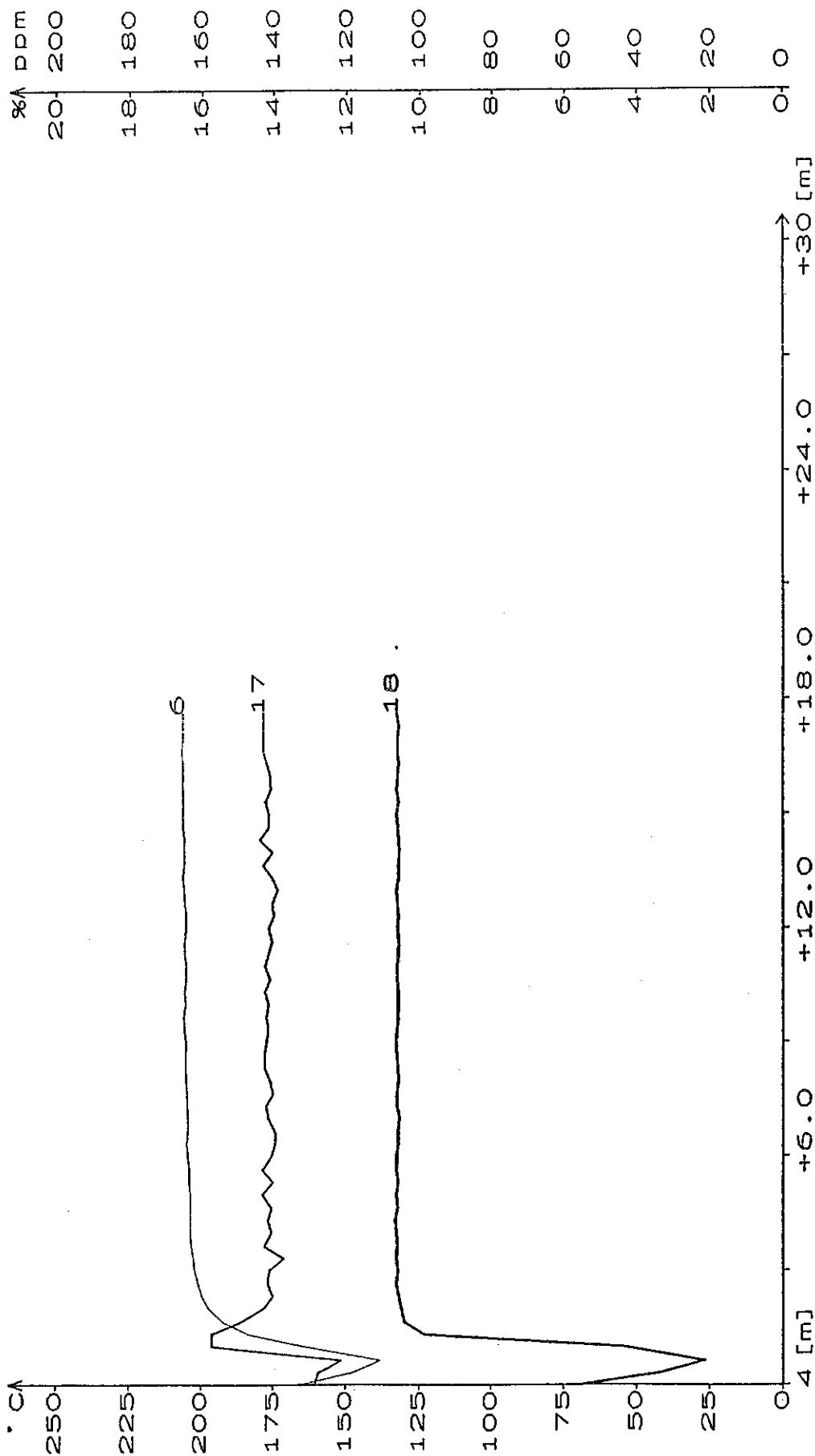
V2 sotal 5
Start: 911119-16.36.03
dts/dt1: 2s/20s
SPenergi

Äldre villabrännare, sotal 9

18 : CO2

6 : Rgt

17 : CO



V2 sotal 9

Start: 911119-17.04.39
dts/dt1: 2s/20s

SPenergi

Analyser av bicykliska ämnen, PAH samt POM

Eldning med Eo 5

Ämne	ug i provet	ug/MJ
Naftalen	66	17.16
2-Metylnaftalen	41	10.66
1-Metylnaftalen	31	8.06
Bifenyl	14	3.64
Summa identifierade bicykliska	152	39.52
Acenaftalen	0	0
Acenaften	0	0
Fluoren	0.5	0.13
2-Metylfluoren	0	0
1-Metylfluoren	0	0
Fenantren	35	9.1
Antracen	0	0
3-Metylfenantren	1	0.26
2-Metylfenantren	1.6	0.416
2-Metylantracen	0	0
4,5-Dimetylfenantren	0.2	0.052
4-och/eller 9-Metylfenantren	0.8	0.208
1-Metylfenantren	1	0.26
Fluoranten	30	7.8
Benz(e)acenaftalen	1.8	0.468
Pyren	15	3.9
Etyl-metyl-fenantren	6	1.56
Benzo(a)fluoren	0	0
Benzo(b)fluoren	0	0
4-Metylpyren	0	0
2-Metylpyren / Metylfluorantren	0	0
1-Metylpyren	0	0
Benzo(ghi)fluoranten	0	0
Benzo(c)fenantren	0	0
Cyclopenteno(cd)pyren	0	0
Benz(a)antracen	0	0
Chrysen och Trifenyl	0	0
Benzo(b)fluoranten	0	0
Benzo(j)fluoranten	0	0
Benzo(k)fluoranten	0	0
Benzo(e)pyren	0	0
Benzo(a)pyren	0	0
Perylen	0	0
Indeno(1,2,3-cd)pyren	0	0
Dibenz(ac/ah)antracener	0	0
Benzo(ghi)perylene	0	0
Antantren	0	0
Coronen	0	0
Summa identifierade PAH	92.9	24.154
Dibenzofuran	0.5	0.13
Dibenzotiofen	0	0
Carbazol	0	0
Benzo(d,e,f)dibenzotiofen	0	0
Benzotionaften	0	0
Benzofenantridin	0	0
Benzo(c,d)pyren-6-on	0	0
Summa identifierade POM	0.5	0.13
Total summa identifierade	245.4	63.804

