

Kulstof-14-bestemmelse af fossilt CO₂ i røggas fra affaldsforbrænding

FORCE Technology har udviklet en metode til at måle biogent og fossilt CO₂ i røggas fra affaldsforbrændingsanlæg. Metoden gør det muligt at opsamle CO₂ over meget lange perioder.

Af Karsten Fuglsang, Henrik Mathiasen og Niels Hald Pedersen, FORCE Technology

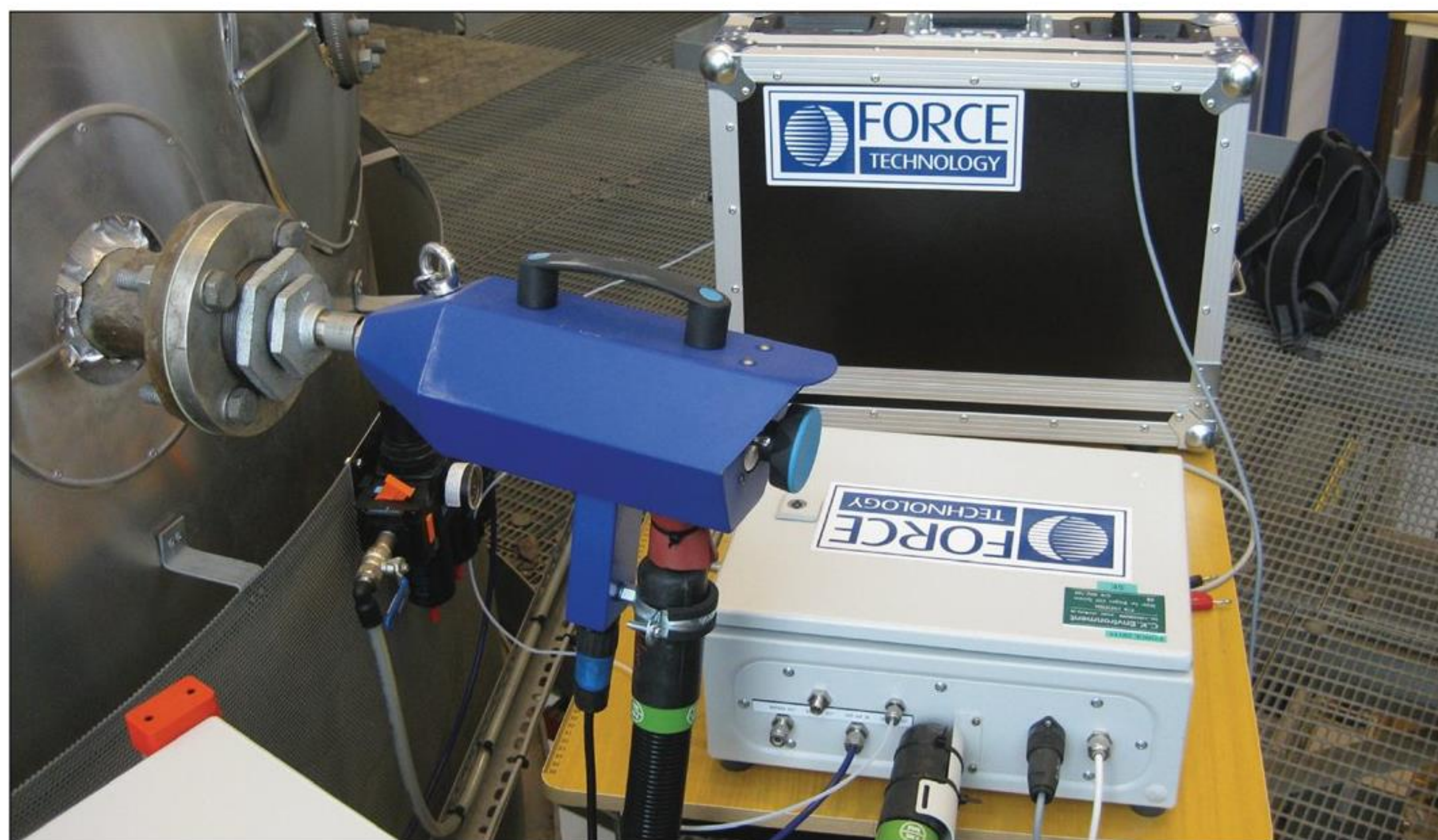
Regeringen bestemte i 2012, at CO₂ kvoteloven fra den 1. januar 2013 også skulle gælde for de danske affaldsforbrændingsanlæg. Det betyder, at de danske affaldsforbrændingsanlæg skal opføre deres årlige emission af fossilt CO₂. Da affaldets

nøjagtige indhold af biogent og fossilt carbon ikke kan forudsiges præcist nok ud fra det kendskab, man har til affaldssammensætningen, iværksatte Energinet.dk i samarbejde med en række danske affaldsforbrændingsanlæg i 2009 et projekt med det formål at undersøge emissionen af fossilt og biogent CO₂ fra typiske danske affaldsforbrændingsanlæg. Projektet blev gennemført af DTU i samarbejde med FORCE Technology og DCE i 2009-2012. Som et led i dette projekt udviklede FORCE Technology en metode til at måle andelen af biogent og fossilt CO₂ i røggas fra affaldsforbrændingsanlæg. Målemetoden, der er baseret på en bestemmelse af kulstof-14-indholdet i røggassens CO₂, er siden 2013 blevet implementeret på fem af de største affaldsforbrændingsanlæg i Danmark. Metoden er nu akkrediteret af DANAK og godkendt af engelske Ofgem (Office of Gas and Electricity Markets) til dokumentation i forbindelse med affaldsanlæggenes salg af "grøn strøm" til England.

Hvordan bestemmes den fossile emission af CO₂?

CO₂ i røggas fra affaldsforbrænding stammer fra den biogene kulstof i affaldet og fra den fossile kulstof i affaldet. Den biogene del af affaldet har et indhold af kulstof-14, der svarer til det aktuelle indhold af CO₂ i atmosfæren på væksttidspunktet,

hvorimod den fossile kulstof ikke indeholder målelige mængder af kulstof-14. Da alt kulstof-14 i en udtaget prøve af CO₂ fra røggassen derfor stammer fra affaldets indhold af biogent kulstof, kan andelen heraf beregnes ud fra resultatet af en kulstof-14-analyse. Andelen af fossilt CO₂ af det totale CO₂ i prøven kan herefter beregnes ud fra, at summen af den biogene og fossile andel giver 100%.

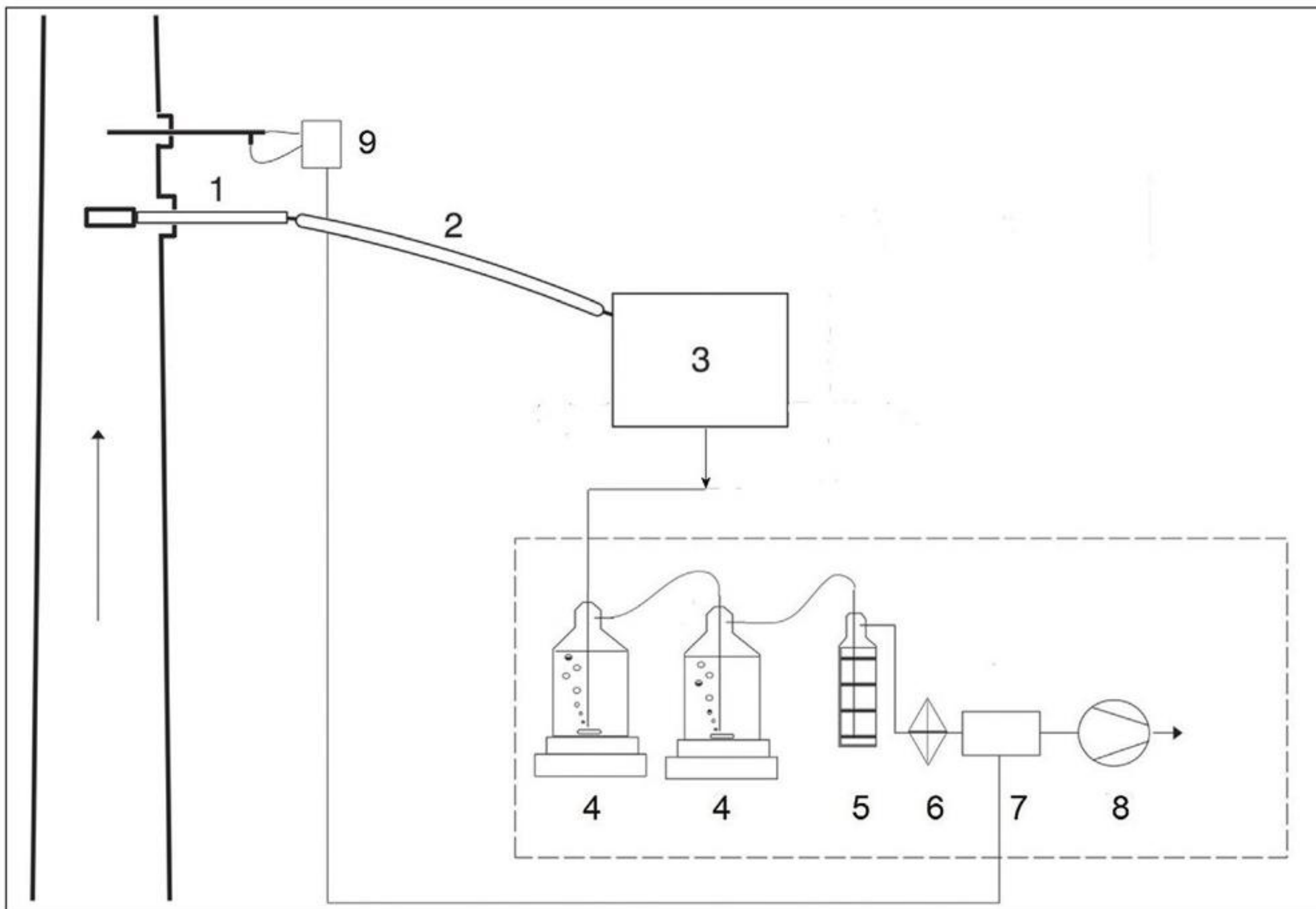


Figur 1. Instrumentering til flowproportional prøvetagning af CO₂ fra affaldsforbrændingsanlæg. 1 = probe med filter til fjernelse af partikler; 2 = opvarmet prøvetagningssslange; 3 = konditioneringsenhed til fjernelse af vand; 4 = flaske med absorptionsvæske indeholdende 4 M KOH; 5 = tørreenhed med silicagel; 6 = partikelfilter; 7 = masseflowcontroller, der regulerer prøvetagningsflowet proportionalt med røggassens hastighed i skorstenen; 8 = pumpe; 9 = anlæggets flowmåler til bestemmelse af røggashastigheden.

En nærmere beskrivelse af målingen af biogent og fossilt CO₂ i røggas er beskrevet i standarden EN ISO 13833 (2013), som FORCE Technology har bidraget aktivt til udarbejdelsen af.

Akkrediteret langtidspåretagning og analyse af kulstof-14

Metoden, som anvendes, er baseret på opsamling af CO₂ i basisk væske (4 M KOH). CO₂ opsamles som carbonat, og indholdet af kulstof-14 i den opsamlede carbonat analyseres efterfølgende i FORCE Technology's laboratorium ved low level



Figur 2. Udstyr som vist på figur 1, anvendt til langtidsprøvetagning af CO₂ i skorstenen på et affaldsforbrændingsanlæg.

liquid scintillation counting. For en nærmere beskrivelse af målemetoden henvises til [1]. FORCE Technology har udviklet en prøvetagningsmetode, der gør det muligt at opsamle CO₂ over meget lange perioder (typisk 1-2 måneder pr. prøve), og dette reducerer antallet af prøver pr. år og dermed omkostningerne til prøveskift og analyse. Prøvetagningen foretages flowproportionalt i henhold til EN ISO 13833.

FORCE Technology blev af DANAK i 2014 akkrediteret til såvel langtidsprøvetagning af CO₂ som analyse af kulstof-14 i henhold til EN ISO 13833.

Figur 1 og 2 viser prøvetagningsudstyret installeret på skorstenen på et affaldsforbrændingsanlæg.

Beregning af den fossile andel af CO₂

Som nævnt beregnes andelen af fossilt CO₂ ud fra en bestemmelse af, hvor stor en andel af den opsamlede kulstof, der er af biogen oprindelse. Den biogene andel udtrykkes ved pmC (percentage of modern Carbon). Andelen af biogent CO₂ i den udtagne røggasprøve beregnes ud fra kulstof-14 indholdet i den carbonat, der opsamles i prøverne. Beregningen fremgår af (I) og (II):
Hvor:

$$fCO_2[\%] = 100 - pmC_{sample}[\%] \quad (I)$$

$$pmC_{sample}[\%] = \frac{(CPM_{sample} - CPM_{background})}{\epsilon \cdot M_{C, sample} [g] \cdot C \left[\frac{dpm}{g} \right]} \cdot \frac{100}{pmC_{ref}} \cdot 100[\%] \quad (II)$$

fCO_2 = andelen af fossilt carbon i prøven i forhold til den totale masse af carbon i prøven [%].

pmC_{sample} = andelen af biogent carbon i prøven i forhold til den totale masse af carbon i prøven [%].

CPM_{sample} = prøvens kulstof-14 indhold målt ved LSC. Kulstof-14 indholdet udtrykkes ved antallet af observerede disintegrationer ("counts") pr. minut for hver prøve [min^{-1}].

$CPM_{background}$ = antallet af observerede "counts" pr. minut målt vha. LSC for en

prøve indeholdende 100% fossilt carbon (dvs. uden biogent carbon) [min^{-1}].

ϵ = den samlede tælleeffektivitet for LSC-detektionen (dvs. forholdet mellem observerede og faktiske disintegrationer). ϵ bestemmes ved, at prøverne spikses med en referenceprøve med kendt ¹⁴C-indhold.

$M_{C, sample}$ = massen af carbon opsamlet i prøven [g].

C = en konstant, der repræsenterer antallet af disintegrationer pr. gram biogent carbon = 13,65 [$min^{-1} \cdot g^{-1}$] [2].

pmC_{ref} = en referenceværdi, der korrigerer for indholdet af ¹⁴C i den aktuelle biomasse. pmC_{ref} angives som et index, der beregnes ud fra ¹⁴C indholdet i atmosfæren før 1950.

Som det fremgår af (II), korrigeres den beregnede biogene andel (pmC) med en referenceværdi pmC_{ref} . Denne korrektion er nødvendig, fordi biomasse, der er vokset især i perioden 1960-1990, indeholdt væsentligt mere kulstof-14 end det indhold, der havde været naturligt indtil 1950.

Det skyldes, at atmosfærens indhold af kulstof-14 øgedes ganske dramatisk i løbet af 1950'erne pga. de overjordiske atombombesprængninger, der

blev udført under den kolde krig. De overjordiske atombombesprængninger blev stoppet i 1963, og kulstof-14-indholdet i atmosfæren faldt herefter markant i 1960'erne og 70'erne. Referenceværdien for kulstof-14 i frisk biomasse (f.eks. halm), der har groet i 2010, defineres til 105 [3]. Imidlertid indeholder den biomasse, der er vokset og er blevet fældet efter 1960'erne, gennemsnitligt en øget mængde kulstof-14, som der skal korrigeres for, når man skal beregne andelen af biogent kulstof ud fra kulstof-14-indholdet.

Den "sande" referenceværdi pmC_{ref} vil for en blanding af biomasse, der indfyres i et affaldsforbrændingsanlæg, derfor afhænge af sammensætningen af f.eks. træ og papir og af de tidspunkter, hvor træmassen er vokset og fældet/høstet. Da man under normale driftsforhold aldrig kender den præcise sammensætning og alder af den biomasse, der modtages til forbrænding, er det ikke muligt at beregne et anlægs aktuelle pmC_{ref} .

I praksis anvendes en gennemsnitlig værdi, der er fundet ud fra en større undersøgelse på schweiziske affaldsforbrændingsanlæg [4]. Denne værdi er fundet anvendelig som referenceværdi for det gennemsnitlige indhold af kulstof-14 i biomassen i danske affaldsforbrændingsanlæg [5].

Referenceværdien justeres hvert år for den reduktion af kulstof-14 indholdet i atmosfærens CO₂, der sker som følge af henfaldet af den ekstra ¹⁴CO₂, der blev tilført ved atombombesprængningerne, og som følge af den "fortynding" af ¹⁴CO₂ i atmosfæren, som de stadigt stigende globale emissioner af fossilt CO₂, forårsager. For 2015 anvendes for affaldsforbrændingsanlæg i Danmark en pmC_{ref} på 109,2.

Hvad er måleusikkerheden?

Da anlæggenes opgørelser over den årlige, fossile emission af CO₂ anvendes til afregning efter CO₂-kvoteloven, stilles der ganske store krav til måleusikkerheden på de målinger, der indgår i beregningen af den årlige emission. Den samlede usikkerhed på det indrapporterede årsgennemsnit for fossilt CO₂ må

højest være 7,5% på 95% konfidensniveau. Det stiller store krav til de målinger, der indgår i beregningen af årsgennemsnittet – herunder målingen af den fossile andel af CO₂.

Den samlede usikkerhed for den årlige emission af fossilt CO₂ fra affaldsanlæggene beregnes efter (III) med udgangspunkt i (IV):

$$U(E, fCO_2) = \sqrt{U(fCO_2)^2 + U(totCO_2)^2 + U(Qrøggas)^2} \quad (III)$$

$$E, fCO_2 = fCO_2[\%] * totCO_2 * Q(røggas) \quad (IV)$$

Hvor:

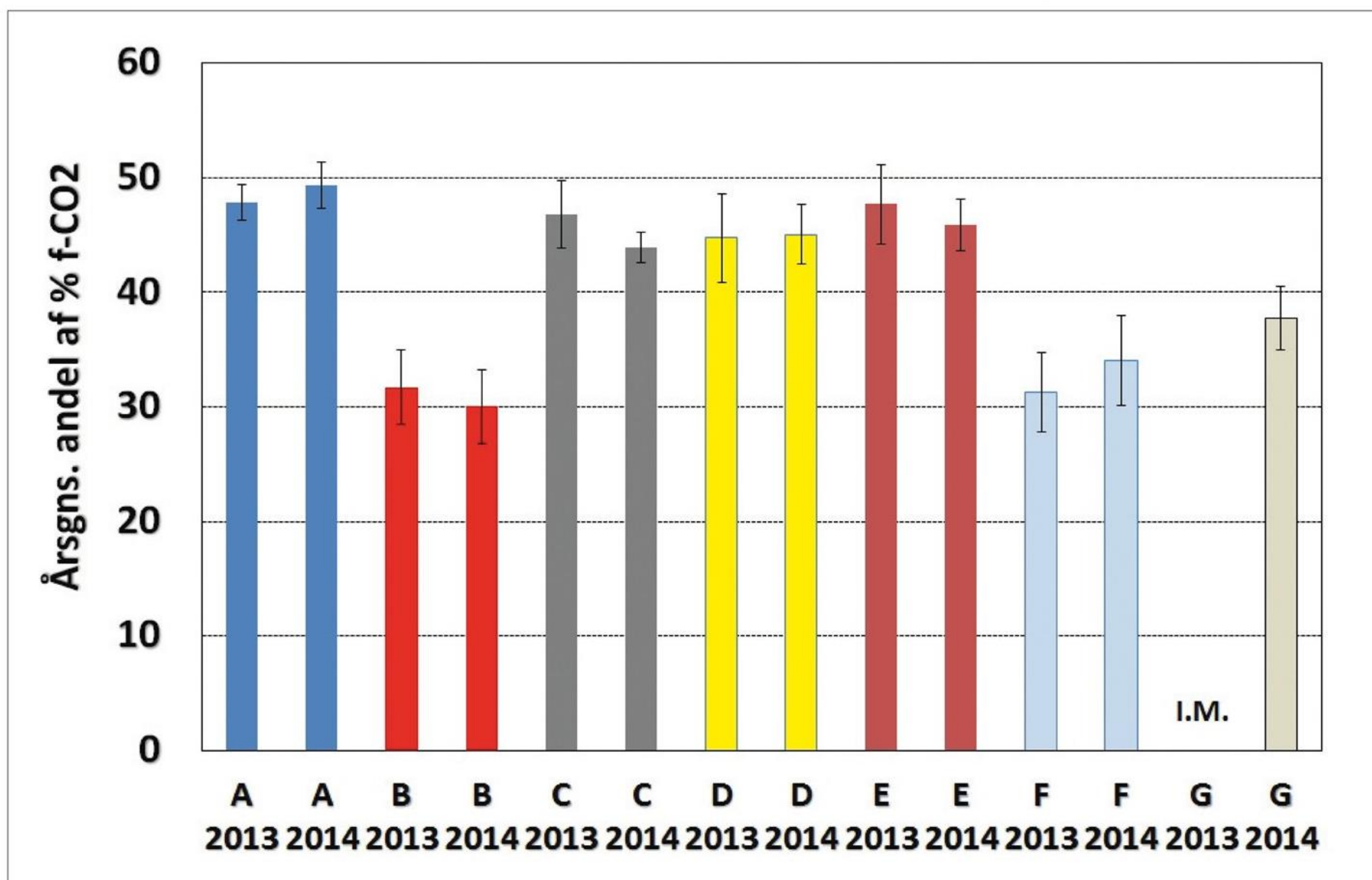
E, fCO₂ = den beregnede, årlige emission af fossilt CO₂
fCO₂ = den gennemsnitlige, fossile andel af CO₂, der emitteres på årsbasis.
totCO₂ = den gennemsnitlige årlige emissionskoncentration CO₂.
Q(røggas) = det samlede røggasvolumen emitteret over året.

referenceværdien pmC_{ref} jf. den usikkerhedsvurdering, der er foretaget af Mohn et al. [4]. Samtidig er der i tabel 1 foretaget et beregningseksempel, der viser den samlede usikkerhed på en årsopgørelse bestemt ved 12 månedsprøver. I denne forbindelse er usikkerheden på bestemmelsen af årsmiddelværdien for *totCO₂* og *Q(røggas)* hver estimeret til at være ±3%.

Regneeksemplet i tabel 1 viser, at det er muligt med kulstof-14 metoden at imødekomme CO₂-kvotelovens krav om max. 7,5% usikkerhed på 95% konfidensniveau på årsgennemsnittet for fossilt CO₂.

Resultater fra danske affaldsforbrændingsanlæg

Metoden har siden januar 2013 været anvendt på en række danske og svenske affaldsforbrændingsanlæg med det formål at måle den årlige emission af fossilt CO₂ i henhold til CO₂-kvoteloven. Fra januar 2015 udfører FORCE² Technology måling vha. kulstof-14-metoden for i alt fem danske og fire svenske affaldsforbrændingsanlæg, hvilket svarer til i alt 17 ovnlinjer. Figur 3 viser de målte årsgennemsnit, beregnet ud fra de månedlige resultater fra syv danske ovnlinjer.



Figur 3. Årsgennemsnit for den målte andel af fossilt CO₂ i 2013 og 2014 for emissionen fra i alt syv ovnlinjer (benævnt A-G) fordelt på fire danske affaldsforbrændingsanlæg. Gennemsnittet er bestemt ud fra månedlige målinger med kulstof-14-metoden på de enkelte ovnlinjer. Årsgennemsnittene for 2014 er foreløbige estimater, idet de er beregnet ud fra resultater fra årets første 10 måneder (januar-oktober 2014). De viste standardafvigelse illustrerer afvigelsen fra måned til måned inden for de enkelte år. "I.M.": Ikke målt i 2013.

Parametrene *totCO₂* og *Q(røggas)* bestemmes typisk af anlæggenes egne målere. I tabel 1 er et usikkerhedsbudget for målemetoden opsummeret. Usikkerhedsbudgettet for bestemmelsen af andelen af biogent hhv. fossilt CO₂ baserer sig på gentagne målinger med kulstof-14-metoden på prøver med et indhold svarende til 38% fossilt CO₂. Den samlede måleusikkerhed på resultatet af én månedsprøve beregnes på denne måde til ±3%. I denne beregning indgår samtlige usikkerheder ved prøvetagning og analyse – herunder også usikkerheden på

Det fremgår af figur 3, at der forekommer ret store variationer i den fossile andel af CO₂. Forskellen er størst fra anlæg til anlæg, hvorimod variationen imellem flere ovnlinjer på samme anlæg typisk er væsentligt mindre. Det antages, at forskellene fra anlæg til anlæg skyldes forskelle i affaldssammensætningen. Indholdet af fossilt materiale i industriaffald kan således variere fra anlæg til anlæg og over tid, og nogle anlæg modtager desuden affald fra udlandet med et varierende indhold af fossilt materiale.

Tabel 1. Beregnet usikkerhed på årsgennemsnittet af 12 månedesprøver, gældende for et niveau af fossilt CO₂ på 38%, svarende til det gennemsnitlige indhold i røggas fra danske affaldsforbrændingsanlæg. Det antages, at den totale CO₂-koncentration i røggassen og røggasflowet, kan måles med en relativ usikkerhed på ±3,0%. Alle usikkerheder er beregnet på 95% konfidensniveau.

	Enhed	Usikkerhed på f-CO ₂ måling med kulstof-14 metoden
U bCO₂ = U fCO₂ (2xSD ved 1 prøve)	pmC	± 3,0
U bCO₂ = U fCO₂ (2xSD ved 12 prøver)	pmC	± 0,9
gældende for b-CO₂ niveau	pmC	61,7
svarende til f-CO₂ niveau	%-fCO₂	38,3
2xRSD f-CO₂ (for gns. af 12 prøver)	% relativ	± 2,3
2xRSD totCO₂ (for gns. af 12 prøver)	% relativ	± 3,0
2xRSD Q(røggas) (for gns. af 12 prøver)	% relativ	± 3,0
U(E,fCO₂) (2xRSD) (for gns. af 12 prøver)	% relativ	± 4,8

Konklusion

Kulstof-14-metoden efter EN ISO 13833 har vist sig at være særdeles driftssikker og pålidelig til måling af fossilt og biogent CO₂ i røggas fra affaldsforbrændingsanlæg. Det er med metoden muligt at imødekomme CO₂-kvotelovens krav om max. 7,5% usikkerhed på 95% konfidensniveau på årsgennemsnittet for fossilt CO₂. Metodens store fordel er, at den er sporbar og kan udføres akkrediteret. Desuden er driften af kulstof-14-målingerne uafhængig af anlæggenes egne målere, og kulstof-14-metoden stiller dermed ingen ekstra krav til driften og kvaliteten af anlægsmålerne.

E-mail:

Karsten Fuglsang: kfu@force.dk

Referencer

1. Fuglsang, K., Pedersen, N.H., Larsen, A.W. og Astrup, T. (2014). Long-term sampling of CO₂ from waste-to-energy plants: 14C determination methodology, data variation and uncertainty. *Waste Management & Research*, Vol. 32(2) 115–123.
2. CEN/TR 15591 (2007). Solid recovered fuels – Determination of the biomass content based on the 14C method.
3. ASTM D6866 - 11 Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis.
4. Mohn J, Szidat S, Fellner J, Rechberger H, Quartier R, Buchman B and Emmenegger L (2008) Determination of biogenic and fossil CO₂ emitted by waste incineration based on 14CO₂ and mass balances. *Biore-source Technology* 99: 6471–6479.
5. Astrup, T. Larsen, A.W., Fuglsang, K. Pedersen, N.H. (2012). Biogent og fossilt kulstof i brændbart affald i Danmark. Rapport PSO-0213 til Energinet.dk.

Nyt om ...

... Mus og kartoffelvand

Når mus holdes på en fedt- og kulhydratrig kost, øger de vægten og bliver overvægtige med tendens til diabetes 2. Når de, samtidig med den fede kost, også får udtræk af kartofler, tager de langt mindre på. Det er modsat forventningerne, da kartofler har et højt kalorieindhold.

I løbet af 10 uger tager 25 g's mus i gennemsnit 16 g på, når de spiser den fedt- og kulhydratrige kost. De 25 g's mus, der

kombineret med denne kost, også får kartoffeludtræk, tager derimod kun 7 g på. Den daglige dosis kartoffeludtræk kommer fra 30 g kartofler, og de aktive komponenter menes at være polyphenoler. Selv om mus og mennesker har sammenligneligt stofskifte, skal kliniske studier afgøre, om metoden også er anvendelig til mennesker.

Carsten Christophersen

Extract of Irish potatoes (*Solanum tuberosum* L.) decreases body weight gain and adiposity and improves glucose control in the mouse model of diet-induced obesity. S. Kubow *et al.* *Molecular Nutrition & Food Research*, November 2014. DOI: 10.1002/mnfr.201400013.

