

Stockholm, 2023-03-27

PM om riskbedömning och hantering av förekommande halter av bor och vanadin i kondensat

Bakgrund

Stockholm Exergi producerar fjärrvärme och el på Värtaverket i Stockholm. Bolaget planerar nu att installera bio-CCS (bio energy carbon capture and storage) vid sitt biobränsleeldade kraftvärmeverk 8, KVV8, på Värtaverket. Att avskilja koldioxid från biogena utsläppskällor, så som KVV8, för att skapa så kallade minusutsläpp är ett viktigt steg mot att uppnå klimatmålen och bidra till Parisavtalet. Planerade förändringar går kortfattat ut på att en ny bio-CCS anläggning uppförs på Alexandria 3 i Energihamnen dit rökgaserna från KVV8 leds. Koldioxiden avskiljs där från rökgaserna och förvätskas varefter den leds i vätskeform till ett mellanlager i avvaktan på lastning till särskilda fartyg som transporter koldioxiden till en permanent lagringsplats. En ansökan om ändring av gällande tillstånd för Värtaverket och Energihamnen planeras för ovan beskrivna förändringar.

Den teknik som avses användas i bio CCS anläggningen är Hot Potassium Carbonate (HPC) där kaliumkarbonat (K_2CO_3) nyttjas som absorbent och borsyra (H_3BO_3 , CAS nr 10043-35-3) och vanadinpentoxid (V_2O_5 , CAS nr. 1314-62-1) nyttjas som katalysatorer för koldioxidavskiljningen. Dessa ämnen kommer därmed även att förekomma i kondensatvattnet från anläggningen som efter rening leds till recipienten Lilla Värtan. Syftet med föreliggande PM är att utreda vad dessa tillkommande ämnen har för egenskaper och potentiella miljöeffekter samt vilka nivåer av ämnena som förekommer naturligt i vattenmiljön och vilka halter som sannolikt inte påverkar ekosystemet. Detta kan utgöra underlag för projektering av anläggning och rening samt för förslag till utsläppsvillkor.

Klassificering i enlighet med CLP-förordningen (EG nr 1272/2008)

Borsyra är upptaget på CLP bilaga VI och har således en tvingande ('harmoniserad') klassificering såsom

H360 FD Repr. 1b (reproduktionstoxiskt, 'May damage the fertility', 'may damage the unborn child').

Detta föranleder Stockholm Exergi AB att vidtaga ett antal åtgärder för att säkerställa att hantering av borsyra, ur ett arbetsmiljöperspektiv uppfyller Arbetsmiljöverkets föreskrifter (se AFS 2011:19/2020:7, §38-40)), men klassificeringen som sådan avseende borsyra har ingen inverkan på ansökan om miljötillstånd då borsyran ej är klassificerad som miljöfarlig varför bor lämnas utanför detta PM. I kondensatet kommer bor föreligga som borat/polyborat (Kochkodan et al., 2015). Vid $pH < 5$ föreligger bor som $B(OH)_{3,(aq)}$ och vid $pH > 12,5$ föreligger bor som $B(OH)_4^-$. I pH-intervallet 5 – 12 föreligger bor som en blandning av dessa bägge, tillsammans med olika polyborater såsom $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_5^-$, $B_4O_5(OH)_4^-$ och $B_5O_6(OH)_4^-$.

Vanadinpentoxid är liksom borsyra sedan länge upptaget på CLP bilaga VI och har således en tvingande ('harmoniserad') klassificering som from. juli 2022 skärptes ytterligare (ECHA RAC 2020);

H301	Acute Tox. 3	(<i>'toxic if swallowed'</i>)
H330	Acute Tox. 2	(<i>'fatal if inhaled'</i>)
H335	STOT SE 3 ¹	(<i>'May cause respiratory irritation'</i>)
H350	Carc. 1B	(<i>'May cause cancer'</i>)
H341	Muta. 2	(<i>'Suspected of causing genetic defects'</i>)
H372	STOT RE 1 ² , STOT SE 3	(<i>'Cause damage to organs, respiratory organs'</i>)
H361 fd	Repr.2	(<i>'Suspected of damaging the fertility, suspected of damaging the unborn child'</i>)
H411	Aquatic Chronic 2	(<i>'Toxic to aquatic life with long lasting effects'</i>)

Att ämnet sedan juli 2022 har en harmoniserad klassificering såsom **H350** föranleder Stockholm Exergi AB att vidtaga ett antal åtgärder för att säkerställa att hantering av vanadin pentoxid, ur ett arbetsmiljöperspektiv uppfyller Arbetsmiljöverkets föreskrifter. Att ämnet har en harmoniserad klassificering som miljöfarligt (**H411**) gör också att förekommande halter av vanadin i processvätskan bör utredas och redovisas i miljötillståndsansökan för anläggningen.

Miljööverväganden- miljöriskbedömning

Vanadin

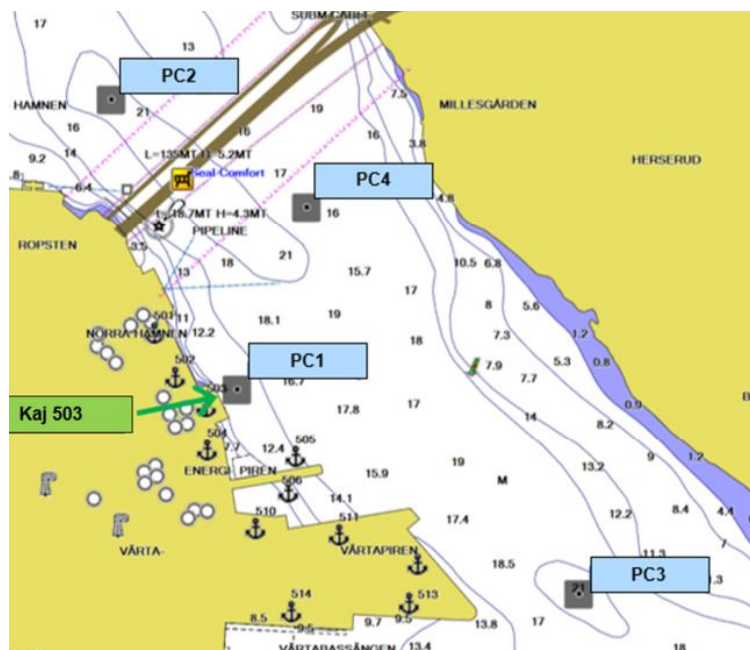
Vanadin i vanadinpentoxid har oxidationstalet V och det är troligt att vanadin löst i processvattnet förblir vid det oxidationstalet då vanadin-salter med oxidationstal III och IV, te x VO₂ och V₂O₃, är olösliga i vatten.

Inom ramen för SLUs mätprogram av bakgrundhalter av tungmetaller i Sveriges 7 limnologiska zoner 2009 redovisades vanadinhalter mellan 0,03 - 0,71 µg/l (SLU, 2009). En typisk vanadinhalt i världshaven förefaller vara ca 5,3 µg/l (Nozaki, 1997). I en studie där vanadin mätts på 5 respektive 40 meters djup vid Landsort (samt i ytterligare 3 provlokaler i Bottniska viken) var vanadinhalten ca 0,153 µg/l (Bauer et al., 2017).

Vandinhalter ifrån Värtans ytvatten finns sammanställda i bilagd rapport från 2023 (se Structor, 2023) men sammanfattningsvis kan konstateras att vid utsläppspunkten (se punkten Kaj 503 i figur 1 nedan) föreligger vanadinhalter om 0,24 µg/l i ytligt vatten, 0,29 µg/l på ca 6 m djup samt 0,18 µg/l på ca 12 m djup (bottenvatten). Provpunkter uppströms och nedströms den tilltänkta utsläppspunkten (se provpunkterna PC2-PC4 i Structor, 2023) redovisar en snarlik koncentrationsprofil avseende vanadin. Dessa halter får betraktas som representativa bakgrundhalter för vanadin i vattenlokalen.

¹ STOT SE 3; Specific organ toxicity, Respiratory tract

² STOT RE 1; Specific organ toxicity, definitely toxic to humans, respiratory tract, lungs



Figur 1. Provtagningspunkter i ytvattnundersökning Värtan (fritt från Structor, 2023).

I tabellen nedan (se tabell 2) har ekotoxikologiska effektnivåer m a p vanadin för tre akvatiska trofinivåer sammanställts. Det framgår tydligt att vanadin framförallt uppvisar hög toxicitet m a p fisk under ägg- yngelstadiet. Att arten *Jordanella floridae* ('Floridatandkarp') inte förekommer naturligt i Värtan eller i Östersjön är av mindre intresse då arten i detta fall nyttjats som modellart för att skatta ekotoxiciteten för vanadin.

Tabell 2. Ekotoxikologiska data avseende vanadin (V), från sammanställning NITE – National Institute of Technology and Evaluation, Japan, PRTR Law Cabinet Order No.: 1-321 (*Vanadium compounds*)

Endpoint	Trofinivå/Art	Halt vanadin [$\mu\text{g/l}$]
72-h EC ₅₀ , tillväxthämning	Grönalg/ <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> ,	17 000
48-h LC ₅₀	Hinnkräfta/ <i>Daphnia magna</i>	1 600
96-h LC ₅₀	Fisk/ <i>Gila elegans</i>	2 200
72-h NOEC, tillväxthämning	Grönalg/ <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> ,	3 100
23-d NOEC, reproduktionshämning	Hinnkräfta/ <i>Daphnia magna</i>	1 900
30-d NOEC, 'post-hatching second-generation growth'	Fisk/ <i>Jordanella floridae</i>	41

PNEC är den koncentration av kemikalien/ämnet i vilken del av miljön som helst under vilken skadliga effekter på det akvatiska ekosystemet och dess organismer med största sannolikhet inte uppstår vid lång- eller kortvarig exponering. Företrädesvis härleds PNEC från uppgifter om toxicitet för organismer som lever i den berörda delen av miljön och som har erhållits genom laboratorie-testning eller genom icke testningsmetoder.

Om inga försöksdata finns för organismerna i en given del av miljön (t.ex. marken) kan dock ett PNEC-värde uppskattas baserat på resultat av tester med vattenorganismer.

Eftersom ekosystemen skiljer sig betydligt åt och endast ett fåtal arter används i laboratoriet anses det mest troligt att ekosystemen är känsligare för kemikalierna än enskilda organismer i laboratoriet. Därför används inte testresultaten direkt för riskbedömningen utan som underlag för extrapolationen av PNEC. Beroende på vilka toxicitetsuppgifter som finns tillgängliga för vattenlevande organismer väljs osäkerhetsfaktorer (*assessment factors*, AF) för extrapolation av toxicitetstester baserade på enskilda arter till en PNEC för att skydda organismer som lever i vattenmiljön (ECHA, 2011).

Följande trofinivåer har urskilts för sötvatten och den marina miljön:

- Alger (primärproducenter).
- Rygggradslösa djur/daphnia (primärkonsumenter).
- Fisk (sekundära konsumenter).
- Andra arter (t.ex. nedbrytare).

De särskilda osäkerhetsfaktorer som ska användas beroende på de tillgängliga uppgifterna om ekotoxicitet kan betraktas som fullständiga eller inte summeras i tabellen nedan (se tabell 3, nedan).


Tabell 3. Rational för etablering av osäkerhetsfaktorer för fastställande av PNEC.

Typ av PNEC-värde	Tillgängliga ekotoxdata	Osäkerhetsfaktor (AF)
För bestämning av PNEC för sötvatten och jord	Åtminstone ett akuttox-värde (L(E)C ₅₀) för tre trofinivåer.	1 000
	Ett kroniskt/subkroniskt toxvärde (EC ₁₀ eller NOEC) för en trofinivå.	100
	Kroniska/subkroniska toxvärden (EC ₁₀ eller NOEC) för två trofinivåer.	50
	Kroniska/subkroniska toxvärden (EC ₁₀ eller NOEC) för tre trofinivåer.	10
	Artkänslighetsfördelning (SSD)	1-5
	Fältdata och eller ekocosm-baserade data	Bestäms från fall till fall.

Utifrån det ekotoxikologiska datamaterialet där det faktiskt föreligger både ett fullt dataset avseende akuttoxicitet såväl som kronisk/subkronisk toxicitet för akvatiska arter kan man således etablera ett PNEC-värde om 4 µg/l (AF = 10). PNEC = *Predicted No Effect Concentration*, dvs den högsta koncentration av vanadin (V) som ej föranleder ekotoxikologiska effekter på ett akvatiskt ekosystem.

För att miljörisken avseende kondensatets halt av vanadin skall vara acceptabel, bör koncentrationen av vanadin i kondensatet, vid utsläppspunkten vara < 4 µg/l över tid (såsom i ett årsmedelvärde) medan temporära överskridanden av denna halt med åtminstone en faktor 10 bedöms kunna vara acceptabla t ex vid periodiskt service- och underhållsarbeten av vattenreningsanläggningen för rökgaskondensatet, givet spädningen i vattenlokalen.

Stockholm 2023-03-27

A handwritten signature in black ink, reading "Andreas Woldegiorgis". The signature is written in a cursive style with a long horizontal stroke at the end.

Andreas Woldegiorgis (*Tekn. Dr.*), på uppdrag av Stockholm Exergi AB

Referenser

“Committee for Risk Assessment RAC Opinion proposing harmonised classification and labelling at EU level of divanadium pentaoxide; vanadium pentoxide” EC Number: 215-239-8 CAS Number: 1314-62-1 CLH-O-000006927-60-01/F Adopted 10 December 2020, ECHA

Bauer S, Blomqvist S, Ingri J, (2017), *“Distribution of dissolved and suspended particulate molybdenum, vanadium, and tungsten in the Baltic Sea”*, Marine Chemistry 196 (2017) 135–147.

Kochkodan V, Darwish N B, Hilal N, (2015), *“The Chemistry of Boron in water”*, kapitel i boken *“Boron Separation Processes”* (ed. Kabay N, Hilal N, Bryjak M), Elsevier verlag, Nederländerna.

ECHA, 2011. *“Vägledning om informationskrav och kemikaliesäkerhetsbedömning. - Del B Farlighetsbedömning”*, Version 2.1, December 2011

“Bakgrundshalter av metaller i Svenska inlands- och kustvatten”, (2009), Rapport 2009:12, Institutionen för vatten och miljö, SLU.

“Test and Evaluation of Potassium Sensors in Fresh and Saltwater”. United States Environment Protection Agency. March 1979.

Kabay N, Güler E, Bryjak M, (2010), *“Boron in seawater and methods for its separation — A review”*, Desalination, Volume 261, Issue 3, 31 October 2010, Pages 212-217.

“Miljöteknisk ytvattenundersökning Energihamnen, Stockholms Stad”, Structor, 2023.