



Handläggare

Henrik Bjurström

Tel 010 - 505 1028

Fax 08 - 653 3193

henrik.bjurstrom@afconsult.com

RAPPORT

Datum

2008-02-19

Version

1

1 (14)

ÅFORSK

Instrument för snabba mätningar av organiska ämnen i rökgaser

Rapport från Division Process för projekt 06-133 från ÅFORSK.



Innehåll

1	BAKGRUND	5
1.1	Behovet av snabba mätningar i rökgaser	5
1.2	Nyutvecklade instrumentella metoder	6
2	PROJEKTET	8
3	GENOMFÖRT ARBETE PÅ MASSPEKTROMETERN	9
3.1	Instrumentet vid GSF	9
3.2	Modifieringar	10
3.3	Prestanda	11
4	DISKUSSION OCH SLUTSATSER	13
5	LISTA ÖVER FÖRKORTNINGAR OCH AKRONYMER	14

Bilaga 1

Influence of sulphur addition on emissions of organic substances during combustion, rapport till Värmeforsk



Sammanfattning

Moderna masspektrometrar som kan användas för att mäta on-line utsläpp av organiska miljöstörande ämnen i gaser ger möjligheten att undersöka i detalj deras förekomst i rökgaser. Denna information behövs för att utveckla metoder att minska deras utsläpp.

Den REMPI-TOF masspektrometer som utvecklats av GSF i Tyskland har byggts om för att:

- Öka instrumentets selektivitet för PAH-föreningar
- Förkorta samplingstiden till under minuten med en bibehållen känslighet på ppb-nivå för PAH

Instrumentet har sedan använts i ett projekt finansierat av Värmeforsk om beroendet av PAH-halten i rökgaser från en barkpanna på kolmonoxidhalten, med mängden tillsatt svavel som parameter. Prestanda var enligt förväntan



Summary

Modern mass spectrometers that can be used on-line to monitor emissions of gaseous organic pollutants offer the possibility to investigate in more detail their occurrence in flue gases. This information is needed for the development of means to abate these emissions.

The REMPI-TOF mass spectrometer at GSF in Germany has been modified in order to:

- Increase the selectivity of the instrument for PAH compounds
- Shorten the interval between two samplings to lower than a minute, while keeping the sensitivity to PAH at the ppb level

The instrument has then been used in a research project financed by Värmeforsk (The Swedish Thermal Engineering Research Institute) where the relation between PAH and carbon monoxide concentrations was studied. The impact of sulphur additives was the main topic of this project. The performance of the mass spectrometer fulfilled all expectations.



1 Bakgrund

1.1 Behovet av snabba mätningar i rökgaser

Bränslen utgör en mycket stor del av Sveriges energiförsörjning och kommer att fortsätta vara det i framtiden. Deras omvandling till el och/eller värme genom förbränning är samtidigt en stor potentiell källa till föroreningar: utsläpp av försurande gaser som svaveloxider och kväveoxider (NO_x) är välkända och till stor del bemästrade i vältrimmade anläggningar. Det finns krav i dag på högsta utsläpp av svavel, saltsyra eller kväveoxider. Det finns tekniker att mäta on-line deras koncentration i rökgaserna.

Till volymen mindre omfattande utsläpp av föroreningar som flyktiga organiska ämnen, polyaromatiska kolväten (PAH) och de s k dioxinerna och furanerna (PCDD/PCDF) får ofta lägre prioritet, utom vid avfallsförbränning, men får nu större uppmärksamhet. Organiska ämnen är dessvärre många och de kan förekomma i så pass låga koncentrationer att det idag inte går att bestämma dem selektivt med samma noggrannhet och tidsupplösning som t ex NO_x .

Det finns mättekniska lösningar och det finns tillsynstekniska lösningar till detta. En teknik som används idag är att koncentrera de tyngre organiska ämnena som PCDD/F eller PAH under flera timmar och analysera dem i laboratoriet. Det är visserligen tillfredsställande för tillsynsfrågor, men det ger långsam och ofullständig information om förbränningen som sådan. All detaljerad information som kan användas för att styra förbränningen i realtid har dessutom suddats ut i denna medelvärdesbildning.

Man kan välja markörer (surrogates på engelska), t ex kolmonoxid eller TOC^1 , för de ämnen man inte kan idag bestämma med ett mätprogram motsvarande det för NO_x . Resonemanget är följande: om förbränningen är ofullständig bör koncentrationen av alla ämnen som kännetecknar denna ofullständighet vara högre. Ju högre koncentration av alla dessa ämnen är, desto sämre är förbränningen och desto starkare är inverkan på miljön.

Även om principen är korrekt finns det mycket annat som påverkar resultaten från en bestämning av ämnens halter i rökgaserna: okända aspekter av förbränningskemin, strömnings- och spridningsförlopp i stora volymer m m.

I ett uppdrag som ÅF-Process utfört under senare delen av 2005 åt Värmeforsks Skogsindustriella grupp har vi konstaterat att principen gäller i stort över flera dekader, från 0,01 ppm till 100 000 ppm för kolmonoxid i rökgaserna, men för ett och samma värde för koncentrationen av markören kolmonoxid kan

¹ TOC, Total Organic Carbon, men en rättare benämning vore Total Oxidizable Carbon



koncentrationen av det ämne som egentligen är målet för omsorgen om miljön variera med två eller tre dekader, t ex från 1 ppb till 1000 ppb PAH. Uppgifter i litteraturen visar samma breda variation kring denna trend.

En anledning till spridningen är att medelvärden av variabler som inte är linjärt beroende av varandra bildas över flera timmar. Man vet att kortvariga emissionstoppar innehåller det mesta av utsläppen, medan utsläppen är mycket små utanför dessa emissionstoppar. Medelvärdet kommer att påverkas starkt av antalet toppar. Intresset brukar emellertid inte normalt riktas mot fluktuationerna i momentana mätvärden utan mot den generella nivån. Resultatet av mätningar och medelvärdesbildningen får då en spridning i värden som är svårbegriplig. En annan anledning är att förbränningskemin är komplex och att inflytandet av andra variabler på förhållandet mellan PAH och kolmonoxid inte kartlagts.

1.2 Nyutvecklade instrumentella metoder

För att kunna reda ut sambandet i stort mellan halterna av PAH och halterna av kolmonoxid i rökgaserna måste det momentana sambandet redas ut. Hindret för detta har varit att det saknats lämpliga instrument för detta. De skall både ha lämplig upplösning (tid och kemiskt ämne) och kunna användas under fältmässiga förhållanden.

Det senaste årtiondet har metoder att selektivt bestämma organiska ämnen i gaser, bl a luft och rökgaser tagits fram. Principen är masspektrometri: molekyler laddas och separeras efter förhållandet mellan molmassa och laddning i ett elektromagnetiskt fält.

I den klassiska masspektrometrin används på pass mycket energi för laddningen att molekylerna fragmenteras. Det karakteristiska mönster av fragment som genereras används för att identifiera ett rent ämne. Finns det fler ämnen i en blandning är det hårt när omöjligt att identifiera vilka ursprungsämnena till fragmenten var och en kvantitativ bestämning av ingående ämnen i en blandning låter sig inte göras.

I de moderna utvecklingarna av masspektrometrin används mjukare joniseringsmetoder varför molekylerna inte fragmenteras. Då en molekyl ger upphov till endast en topp i spektrogrammet är det lättare att identifiera ämnena.



Vad avser PAH har särskilt Avdelningen för Fysik vid Universität Augsburg och GSF² i samarbete med bl a Technische Universität Munchen utvecklat metoder för provtagning och för analys med ett masspektrometriskt instrument som specifikt detekterar aromatiska föreningar som PAH. Den tidsupplösning som visas i forskargruppens vetenskapliga artiklar är i storleksordningen någon minut. Instrumentet är dessutom flyttbart då det använts för att bestämma on-line organiska ämnen som PAH i rökgaserna från avfallsförbränning.

Nyttan av metodens specificitet och instrumentets prestanda är uppenbar: genom att få fram information om momentana halter av PAH kunde man börja reda ut sambanden mellan dessa ämnen och de markörer som används idag. Det innebär på sikt battare styrning av förbränningen och mer relevanta miljökrav.

² GSF, Forschungszentrum fur Umwelt und Gesundheit in der Helmholtz-Gemeinschaft, Oberschleissheim (Munchen)



2 Projektet

Instrumentet som GSF förfogar över är ett forskningsinstrument som redan modifierats ett antal gånger för att höja prestanda (instrumentteknik, utvärdering, specificitet) eller anpassa till de aktuella problemen. För undersökning av PAH i rökgaserna med en hög ambitionsnivå behövde GSF dels trimma instrumentet så att känsligheten för PAH blev störst, dels förkorta samplingstiden.

Modificeringar görs emellertid inte på vinst och förlust. Det bör finnas ett konkret problem som instrumentet används för i nära anslutning till modifieringarna.

Detta konkreta problem gavs av ett förslag till undersökning som diskuterats med Vattenfalls två bolag Vattenfall Research and Development och Vattenfall Power Consultants. Det var en uppföljning av uppdraget från Värmeforsks skogsindustriella program som nämndes ovan: inverkan av svavel på utsläpp av organiska ämnen. Förslaget gick i stora drag på att upprepa mätningarna men med olika svaveltillsatser och större uppmärksamhet på de organiska ämnena. Tillgång till denna masspektrometer skulle ge ett mycket större utbyte av de försök och mätningar som skulle genomföras i detta projekt.

Ett projekt söktes hos Värmeforsk för en undersökning av svaveldoseringens inverkan på utsläppen av organiska ämnen i ett samarbete mellan ÅF-Process, Vattenfall R&D och tyska GSF. Projektet beviljades av gruppen för anläggnings- och förbränningsteknik som nummer A06-612.

Det projekt som parallellt söktes av ÅF-Process hos ÅFORSK och som redovisas med denna kortfattade rapport avser färdigställandet av GSF:s masspektrometer inför Värmeforskprojektet och planerade uppföljningar. Projektet har diarienummer 06-133 hos Åforsk.

Projektledningen utfördes av Henrik Bjurström vid ÅF-Process. Huvuddelen av arbetet genomfördes vid GSF av Dr Mühlberger under ledning av Professor Zimmermann.



3 Genomfört arbete på masspektrometern

3.1 Instrumentet vid GSF

Det befintliga instrumentet är ett allroundinstrument som byggts för olika forskningsprojekt. Beroende på vilka ämnen som är i fokus har olika tekniker eller komponenter installerats i ett system. Mätssystemet har utrustats med ett system för att ta prover från heta gaser utan att kondenserbara ämnen förloras på vägen.

Diskussioner har förts med instrumenttillverkare om en serieproduktion men de har inte utmynnat i konkreta åtaganden. Instrumentet är fortfarande ett forskningsinstrument, inte ett rutininstrument, men användbart i fält.

Bland de metoder att jonisera skonsamt som finns har GSF och Universitet i Augsburg valt två:

- Belysning med hård UV-strålning som joniserar i ett steg organiska föreningar med molmassor upp till de enklaste PAH-föreningarnas, aromater som alifater (en-fotonprocess eller SPI)
- Belysning med mjukare UV-strålning som i två steg joniserar aromater, bl a de polyaromatiska kolvätena (två-fotonprocess eller REMPI)

En alternativ joniseringsmetod som valts bl a av instrumenttillverkare är att jonisera kemiska ämnen och skjuta jonerna mot strålen av provgas. Österrikiska Ionicons instrument bygger på vätejoner (PTR), egentligen H_3O^+ . Nyzeländska SYFT:s instrument väljer olika joner beroende på tillämpning. Ingen av dessa metoder är specifik för PAH och båda tar ämnen med en molmassa upp till ca 120 g/mol.

För PAH är det REMPI-metoden som lämpar sig bäst: efter att den första fotonen absorberats av molekylén stabiliserar den aromatiska strukturen det exciterade tillståndet genom delokaliseringen av energin. Först när den andra fotonen absorberats är excitationensenergin tillräckligt högt för att en elektron skall avgå och den nu positivt laddade molekylén kan separeras efter molmassa till laddning förhållandet, m/z , i masspektrometerns elektromagnetiska fält.

Skall förlopp följas över tiden med korta samplingstider räcker inte hastigheten i ett instrument som sveper över m/z förhållandet, utan man använder den s k TOF-tekniken, Time-Of-Flight, där pulser av joniserade molekyler från gasprovet skjuts mot detektorn. Ankomsttiden på detektorn är funktion av förhållandet mellan molmassa och laddning. Instrumentet är redan utrustat med en TOF-analysator.



3.2 Modifieringar

Eftersom fokus är PAH skulle instrumentets känslighet och selektivitet för aromater, och inom aromaterna för kolväten som PAH, optimeras. Aromater absorberar UV- ljus med en våglängd på 240 till 270 nm.

Huvudsakliga modifieringarna är:

- En ny laser som ger intensiva UV-pulser
- Två snabbare kretskort installerades i TOF-detektor för att spela in transienter

Lasern är en kompakt Nd:YAG laser (våglängd 266 nm) som ger 2,5 mJ pulser med en frekvens på 10 Hz.

Kretskorten har en frekvens på 250 MHz. Det ena kortet registrerar delen av jonflödet med en spänning under 50 mV och det andra kortet registrerar hela spektrum upp till 5 V. Syften med denna uppdelning är att ge en större dynamisk känslighet.

Spektra från 100 pulser registreras och summeras för att ge ett summaspektrum var 10 s, vilket är nära den vanliga samplingstiden för t ex ett TOC-instrument (5 s).

Instrumentet har därefter kalibrerats på följande sätt:

- För aromaterna bensen, toluen och p-xylen (en enda ring) användes en kalibreringsgas
- Instrumentets svar för PAH kalibrerades för varje PAH mot svaret för toluen
- Därefter kalibrerades instrumentet mot lösningar av PAH och toluen i metanol

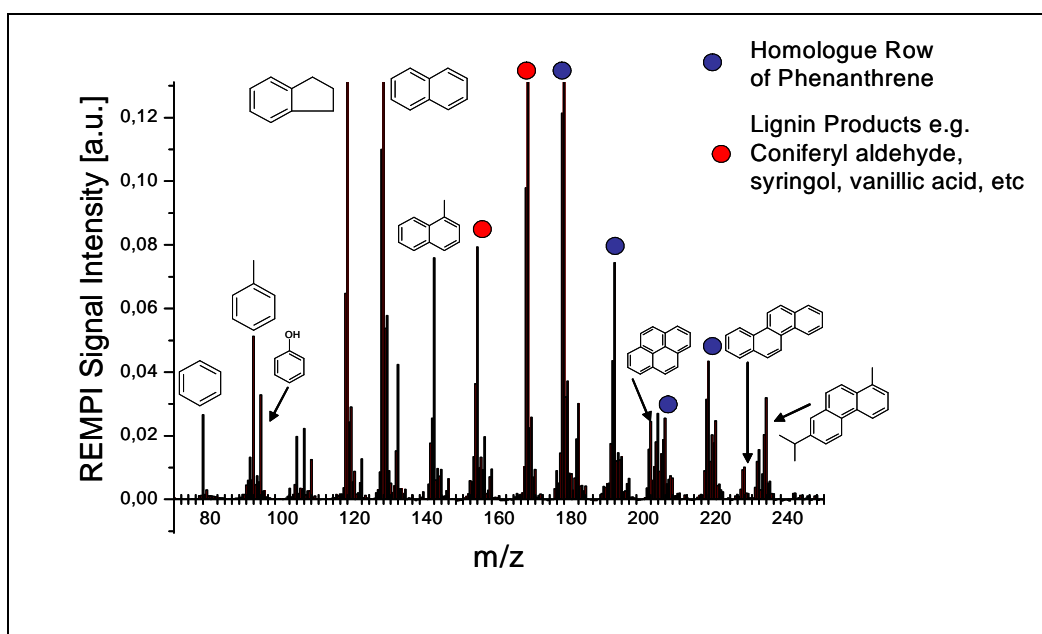
Man kan dock inte skilja mellan föreningar med samma molmassa, t ex antracen och fenantren. Då halten fenantren nästan alltid är en storleksordning större än halten antracen är det i praktiken inte något problem. I tveksamma fall kan gasprover tas och analyseras med konventionell teknik för att i efterskott dela upp summahalten i halten för varje isomer.

Provtagningsystemet och övriga komponenter i instrumentet har inte behövt modifieras, bortsett från att komponenter som är överflödiga för ändamålet monterats bort. I det sammanhanget bör noteras att partiklar filtreras bort för att masspektrometern inte skall sätta igen, vilket innebär att halten i endast gasfasen bestäms.

3.3 Prestanda

Instrumentet har använts under de två veckor som försökskampanjen inom Värmeforskningsprojektet A06-612. Resultaten beskrivs i rapporten för detta projekt, Bilaga 1. En sammanfattning ges här ur synvinkeln instrumentets användbarhet.

Figur 1 visar ett typiskt spektrum som registrerats under försöken i en barkpannas rögskanal. Aromater, däribland PAH-föreningar, upp till fyra bensenringar eller ett m/z förhållande på ca 250 har detekterats.



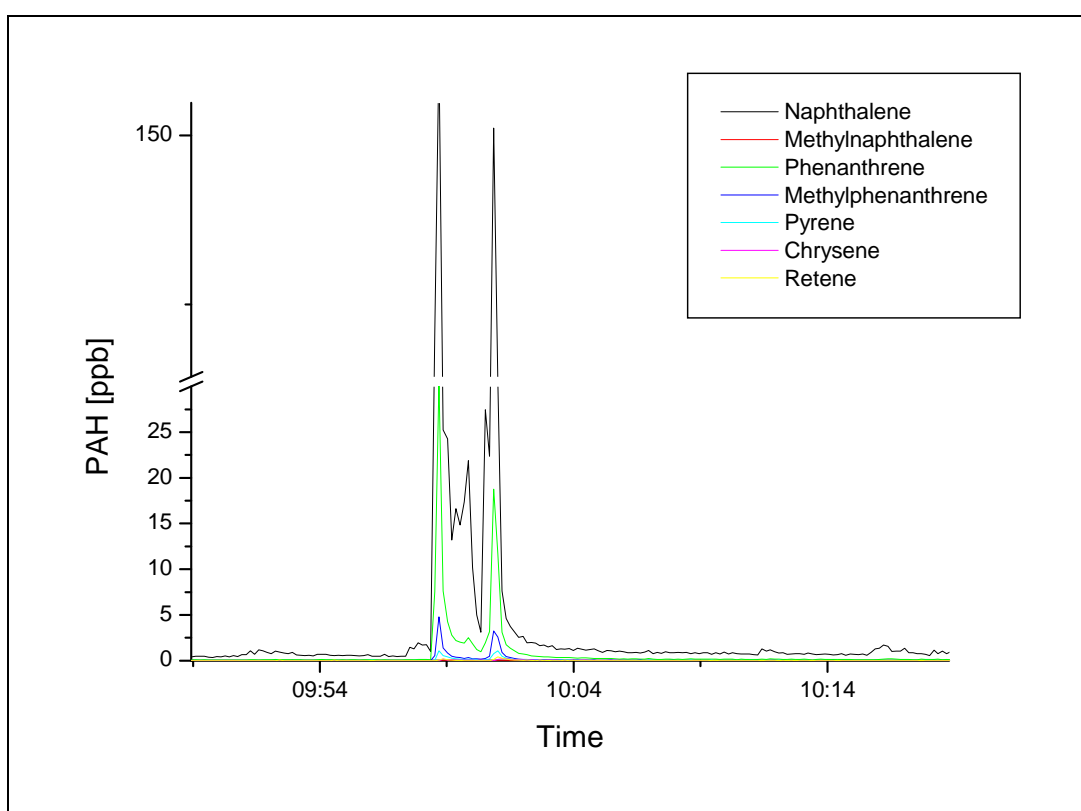
Figur 1. Ett exempel på masspektrum registrerad under försöken i full skala – topparna för m/z=118 (indan), 128 (naftalen) och 178 (fenantren) fortsätter utanför skalan – innan signalintensiteterna räknades om till halter.

Följande kommentarer är på sin plats:

- Genom att välja en våglängd som är optimal för PAH har känsligheten för aromater med en ring, bl a bensen (m/z = 78) minskat drastiskt. Dock kan bensen fortfarande registreras.
- Av samma anledning kan inte klorerade aromater detekteras, t ex monoklorbensen eller klorfenol
- Andra aromater och PAH än de vanliga EPA 16 kan detekteras, bl a reten och vanillinsyra som är karakteristiska för vedförbränning men som instrumentet inte kalibrerats för
- Man kan inte detektera aromater med fler än fyra bensenringar, t ex benzo-(g, h, i)perylen, vilket beror dels på instrumentets begränsningar, dels på att deras halt normalt är mycket lägre än de för PAH med två eller tre bensen ringar

Ett exempel på den tidsupplösning som kunde erhållas under försöken ges i Figur 2. En tidsupplösning på någon minut hade suddat ut förloppet. Det var alltså nödvändigt att komma ner till en samplingsperiod på ca 10 s. Notera även den stora skillnaden i koncentration mellan naftalen och de övriga PAH.

För fullständighetens skull bör nämnas att emissionstopparna är mer långvariga när barkpannan har en överlag dålig förbränning under en längre period. Dessa kortvariga toppar förekommer när förbränningen är tämligen god.



Figur 2. Tidsberoendet hos halten av de lägre PAH-föreningarna. Denna dubbeltopp sammanfaller med toppar i kolmonoxidutsläpp.



4 Diskussion och slutsatser

Denna anpassade masspektrometer har använts med framgång i Värmeforskprojektet A06-612 och bidragit till att projektet skapat ny kunskap om innehållet av PAH-föreningar i rökgaserna och dess beroende på kolmonoxid som är en markör för förbränningens kvalitet. Instrumentet kan användas med lika stort utbyte under liknande omständigheter.

En analys av Värmeforskprojektets resultat ger dock följande kompletterande uppgifter inför en bedömning av instrumentets möjligheter:

- Genom att vi har kunnat isolera gasfasens innehåll av PAH från den totala PAH-halten i rökgaserna har vi bekräftat att en väsentlig andel av PAH är partikelbundet. Det innebär att i framtiden bör större uppmärksamhet ägnas åt partiklarna.
- Resultaten från projektet är så pass klara och definitiva att det inte behövs fler projekt med målsättningen att reda ut förhållandet mellan PAH i gasfas och kolmonoxid, se Bilaga 1. Det som kan behöva utredas är hur förhållandet påverkas av den kemiska miljön, bl a svavelhalten, vilket inte behöver göras i fält eller kräver den snabba tidsupplösningen.
- Den höga samplingshastigheten var nödvändig för försöken då toppar i emissioner av alla organiska ämnen, bl a PAH, är mycket kortvariga, oftast under någon minut. PAH-halten är i normala fall så pass låg (0,5 ppb och lägre) att samplingstiden bör ligga uppskattningsvis över minuten för att få upp känsligheten och noggrannheten då inga toppar i kolmonoxid föreligger.

Slutsatsen är att målet med det projekt som ÅFORSK stödde uppfylldes över förväntan och att instrumentet levererade de nya data som efterlystes. Lite smolk i bägaren är att arbetet varit så framgångsrikt att vi inte omedelbart kan formulera lämpliga uppföljningsprojekt till det Värmeforskfinansierade projektet.



5 Lista över förkortningar och akronymer

PAH	Polycykliska Aromatiska Kolväten
PCDD/F	PolyChlorinated DibenzoDioxins and PolyChlorinated DibenzoFurans, de s k dioxinerna och furanerna
REMPI	Resonance Enhanced Multi-Photon Ionisation
SPI	Single-Photon Ionization
TOC	Totalt Organiskt Kol för rökgaser och Totalt Oxiderbart Kol för askor