

# Slutrapport

Referensnummer: 06-166

Bidrag beviljades för att köpa in utrustning för att provta flygaska i  
förbränningsanläggningar

En sammanfattning av resultat från en provtagning  
redovisas i denna rapport.

Författare:  
Lisa Lundin  
Kemiska Institutionen  
Umeå Universitet

## Bakgrund

Forskning som rör karakterisering av organiska och oorganiska föreningar i flygaska från förbränning av biobränsle och hushållsavfall är relativt utbredd. Det finns dock väldigt få studier där sambandet mellan det organiska och oorganiska tas upp. Provtagning av flygaska med impaktorer där oorganiska föreningar analyserats i oilka storleksfraktioner.

Studier visar att i bottenaska återfinns föreningar med hög smältpunkt och att O, Si, Fe, Ca, Al, Na och K återfinns i både botten- och flygaska. I flygaskan är koncentrationen av vattenlösliga salter och tungmetaller högre än i bottenaskan. I bottenaskan dominerar oxider men i flygaska förekommer klorider, bromider, sulfater och karbonater i ganska stor utsträckning. Studier av olika storleksfraktioner av flygaska finns det ganska gott om, som visar att koppar, kadmium, zink och bly återfinns på och i partiklar som är mindre än 2.5 µm (Yoo et al.) och att kalcium återfinns på partiklar som är mindre än 10 µm (Fermo et al.).

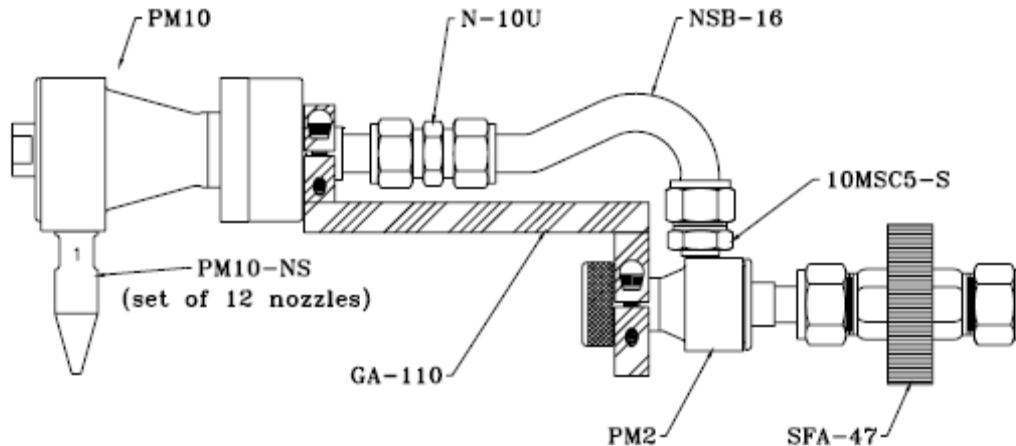
Dioxiner bildas när temperaturen på rökgasen sjunker, vilket vi har visat genom att ta askprov på tre olika ställen i fullskale anläggning (Lundin och Marklund), och som är allmänt vedertaget. Det är också visat att koppar kan agera katalysator vid bildningen av dioxiner (Gullett) men även katalysera avklorering av dioxiner (Weber et al.). Weber, Sakuari och Hagenmaier. har visat att  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hämmar bildningen av dioxiner (Weber, Sakurai, och Hagenmaier) och att metalloxyder som  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  och  $\text{PbO}$  är aktiva vid avklorering och nedbrytning av dioxiner vid termisk behandling (Weber et al.). Vilka metaller som är viktiga förutom koppar råder det dock delade meningar om.

Provtagning av partiklar i rökgaser görs generellt med stoftfilter vilket inte är optimalt om PCDD/F ska analyseras. Då rökgaser dras genom ett filter med partiklar på så är risken stor att PCDD/F bildas om inte temperaturen är tillräckligt låg. Det finns också en stor risk att de lägre klorerade (ett till tre klor) PCDD/F avdunstar från partiklarna om provtagningen sker under en längre tid eftersom de är mer flyktiga än de högre klorerade (fyra till åtta klor) PCDD/F. I en cyklon avskiljs partiklarna från rökgasströmmen och ligger inte i rökgasströmmen under hela provtagningstiden.

Den inköpta utrustningen har använts för att provta flygaska före ett slangfilter och dessa har jämförts med filteraska för att avgöra om det förekommer bildning av dioxiner i textiltfiltret.

## Utrustning

I ansökan skissades det på inköp av en gravimetrisk impaktor med fem steg ( $>2,5 \mu\text{m}$ ,  $2,5 - 1,0 \mu\text{m}$ ,  $1,0 - 0,5 \mu\text{m}$ ,  $0,5 - 0,2 \mu\text{m}$  och  $< 0,2 \mu\text{m}$ ) som används bland annat för att provta partiklar från bilars avgassystem. Vid en grundligare genomgång visade det sig att provtagningsflödet var för stort för att kunna användas i pilotreaktorn som finns på Umeå universitet. Andra impaktorer som hade lägre provtagningsflöde ger för lite material på varje impaktorsteg för att kunna göra dioxinanalyser på (det behövs minst 500 mg aska och för att komma upp i det skulle det behövas göras bort åt hundra provtagningar vilket inte är rimligt). Alternativet blev seriekopplade cykloner. Fördelen med dessa är att mer material fås från varje provtagning och att själva provtagningen är enklare med cyklon jämfört med en impaktor. Det inte lika mycket för- och efterarbete.



**Figur 1.** Cyklonkombination med totalfilter efter för simultan provtagning av PM10 och PM2.5.

Valet hamnade på två seriekopplade cykloner med ett absolutfilter efter av märket APEX Instruments från Pacwill Environmental (figur 1). Den första cyklonen är en PM10 och den andra en PM2.5. Till detta köptes det in ett provtagningspaket för isokinetisk provtagning (The Apex Instruments isokinetic source sampling system) som är en förutsättning för att kunna ta representativa prov. Provtagningspaketet följer USEPA metod nr 5. Provtagningsutrustningen består av fem huvudkomponenter:

- ”Source sampler console”: en basenhet där temperatur på filterbox och prob styrs, flödet genom cyklonen under provtagningen styrs, två manometrar som används för att beräkna diameter på munstycket
- Extern vakumpump
- Prob med fast pitot för att kunna beräkna rätt flöde och storlek på munstycke för att uppnå isokinetiskprovtagning. Cyklonerna fästs på proben istället för ett vanlig munstycke för rökgasprovtagning.
- Utrustning för vanlig rökgasprovtagning: filterbox som kan värmas upp, filterhållare, en box för att kyla impingrar och impingrar.
- Uppvärmd slang mellan proben och baseheten.

Hela cyklonen förs in i rökgasflödet under provtagningen.

## Experimentellt

### Provtagning

De seriekopplade cyklonerna användes vid provtagning av flygaska före ett slangfilter i en anläggning där hushållsavfall förbränns. Isokinetisk provtagning tillämpades för att få representativa prover av flygaskan. Två prover togs under samma dag och varje provtagning varade 2 timmar. Mängden aska som erhöles under de två provtagningarna var 0,83 resp 1,52 g och den provtagna rökgasvolymen var ungefär 2,6 m<sup>3</sup>. Dessutom togs ett prov på filteraskan efter sista provtagningen för att jämföra halter och isomermönster före och efter det att rökgasen passerat textilfiltret.

### Förbränningsparametrar

Under tidsperioden då provtagningen ägde rum var förbränningen stabil och variationen i följande parametrar flöde genom slangfiltret, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HCl och CO i rökgasen var små se tabell 1. Temperaturen i förbränningskammaren låg kring 1100°C.

**Tabell 1.** Variation av några förbränningsparametrar under provtagningstiden.

Parameter	Medel	Min	Max
Flöde genom slangfiltret <sup>a</sup>	38000	36766	38961
O <sub>2</sub> <sup>b</sup>	9,5	8,3	12
H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	18	15	20
SO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	153	51	324
NO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	1,7	0,95	3,1
NH <sub>3</sub> <sup>c</sup>	9,6	2,6	19
HCl <sup>c</sup>	607	356	933
CO <sup>c</sup>	26	3,7	68

<sup>a</sup> Nm<sup>3</sup>/h

<sup>b</sup> %

<sup>c</sup> mg/Nm<sup>3</sup>

### Upprening av aska

Använda upprensings- och analysmetoder överensstämmer med Svensk standard SS-EN 1948:1-3 för PCDD/F-analys.

Före extraktionen av askan tillsattes internstandard bestående av <sup>13</sup>C-kongener. Dessa standarder består av isotopmärkta ämnen med samma egenskaper som de ämnen som analyserats men med annan molekylvikt. Proven extraherades sedan med ett organiskt lösningsmedel. Efter avslutad extraktion delades extrakten i proportionerna 1:1. Halva provet upparbetades för analys av PCDD/F och den andra hälften sparades som reserv.

Uppreningen av PCDD/F utfördes med tre vätskekromatografikolonner, en flerskiktskolonn bestående av kiselgel, svavelsyra- och kaliumhydroxidimpregnerad kiselgel, en aluminium-oxid kolonn samt en aktivt kol-kolonn. På den sistnämnda separeras PCDD/F från andra organiska föreningar såsom PCB. Innan den slutliga analysen tillsattes ytterligare <sup>13</sup>C-kongener, sk. återfinningsstandarder.

Isomerspecifik analys har skett med gaskromatografi (GC) kopplat till masspektrometri (MS). Separationen av ämnena sker på GC:n och detektionen med masspektrometern.

Vid MS-analysen detekterades ämnen med olika masstal selektivt vilket möjliggjorde utnyttjandet av syntetiska <sup>13</sup>C-isotopanrikade ämnen (<sup>13</sup>C-kongener) vilka användes som interna standarder med så kallad isotoputspädningsmetodik. Härvidlag jämfördes responskvoten mellan naturliga kongener och <sup>13</sup>C-kongener i provet med motsvarande kvot i en kvantifieringsstandard innehållande kända mängder av naturliga och tillsatta <sup>13</sup>C-kongener. Detta förfarande medförde att resultaten automatiskt blev kompenserade för uppberedningsförluster. En MS (Waters Autospec Ultima) med hög massupplösning (~10000) har använts. Den använde elektronstötjonisering (EI) där sedan utvalda joner registrerades (SIR).

Koncentrationsbestämningen har utförts enligt ovan nämnda norm, SS-EN 1948:3 och återfinningsgraden av de provtagnings- (PS) och internstandarder (IS) som tillsatts proven beräknas och uttrycks i procent av ursprunglig mängd.

### Beräkning av TCDD-ekvivalenter (TEQ)

Utifrån de enskilda kongenernas koncentration har s.k. TCDD-ekvivalenter (TEQ) beräknats. TCDD-ekvivalenterna relaterar de toxiska kongenerna till den mest toxiska, 2,3,7,8-TeCDD.

$$\text{TEQ} = \text{koncentration} \times \text{TEF}$$

Idag är WHO-TEF-skalan den vedertagna men resultaten kan omräknas enligt den skala som önskas (tabell 1.).

**Tabell 2.** Viktfaktorer (TEF) enligt WHO 2005 för beräkning av toxiska ekvivalenter.

Kongen	PCDD/PCDF	WHO 2005
2,3,7,8	-TeCDD	1
1,2,3,7,8	-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8	-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8	-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9	-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8	-HpCDD	0,01
	OCDD	0,0003
2,3,7,8	-TeCDF	0,1
1,2,3,7,8	-PeCDF	0,03
2,3,4,7,8	-PeCDF	0,3
1,2,3,4,7,8	-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8	-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9	-HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8	-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8	-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9	-HpCDF	0,01
	OCDF	0,0003

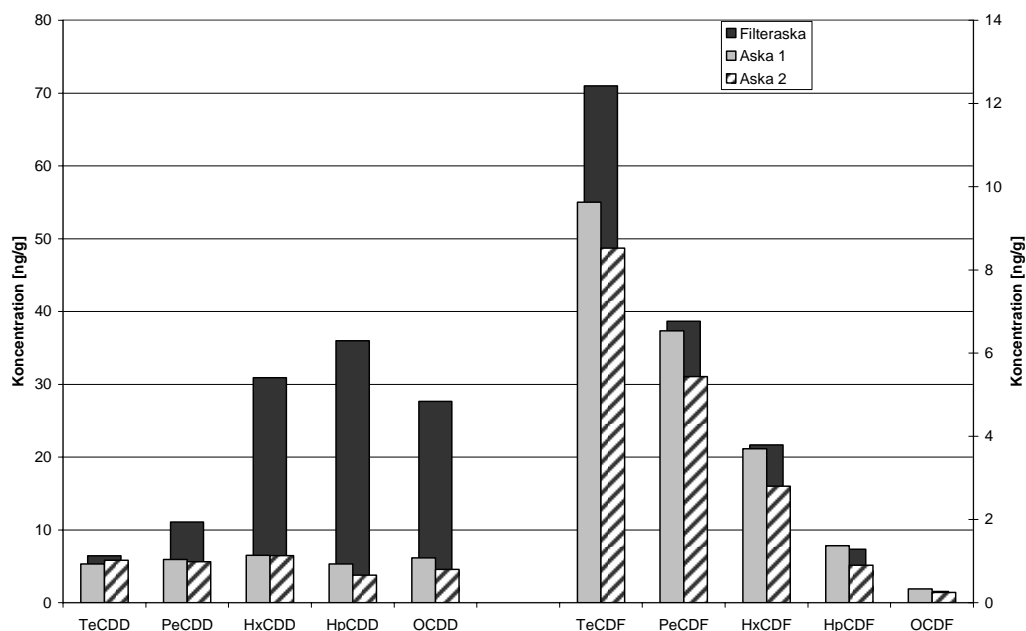
## Resultat

Resultaten visar att det sker en bildning i slangfiltret. I askan som är provtagen före slangfiltret dominerar furanerna över dioxinerna, medan det finns nästan lika mycket furaner och dioxiner i filteraskan (tabell 3).

**Tabell 3.** Koncentrationer i aska taget före slangfiltret och i filteraska [ng/g].

	Aska 1	Aska 2	Filteraska
TeCDD	0,93	1,0	6,4
PeCDD	1,0	0,99	11
HxCDD	1,1	1,1	31
HpCDD	0,93	0,66	36
OCDD	1,1	0,80	28
TeCDF	9,6	8,5	71
PeCDF	6,5	5,4	39
HxCDF	3,7	2,8	22
HpCDF	1,4	0,90	7,4
OCDF	0,33	0,25	1,5
SUM PCDD	5,1	4,6	112
SUM PCDF	22	18	140
Totalhalt PCDD/F	27	23	252
WHO 2005 TEQ	0,56	0,51	3,6

Homologprofilen för dioxinerna ändras när rökgaserna passerar slangfiltret medan profilen för furanerna ser likadan ut (figur 2). Någoting händer som gör att det sker en bildning av dioxiner.



**Figur 2.** Homologprofiler för aska tagen före slangfiltret (den vänstra y-axeln) och filteraska (den högra y-axeln).

Andelen dioxiner av totalhalten PCDD/F ökar markant, men bidraget till WHO-TEQ-värdet ökar inte snarare kan en minskning av dioxinernas bidrag till det totala TEQ-värdet anas (se tabell 4). Kvoten PCDD/PCDF visar också att förhållandet mellan dioxiner och furaner har ändrats.

**Tabell 4.** Dioxiner och furaners bidrag till totalhalten och WHO-TEQ i aska tagen före slangfilter och i filteraska [%].

	Aska 1	Aska 2	Filteraska
<b>Totalhalt</b>			
Andel PCDD	19,2	20,4	44,4
Andel PCDF	80,8	79,6	55,6
<b>WHO-TEQ</b>			
Bidrag från PCDD	51,4	45,1	43,1
Bidrag från PCDF	48,6	54,9	56,9
Kvot PCDD/PCDF	0,23	0,26	0,80

## Diskussion

Anläggningen där provtagningen har skett har problem med för höga halter dioxiner i rena rökgaser och de klarar inte gränsvärdet på 0,1 ng WHO-TEQ/ m<sup>3</sup> för utsläpp till luft. Detta sedan det skett förändringar i förbränningsanläggningen och temperaturen i slangfiltret ökat något. De resultat som redovisas i denna rapport indikerar att någonting sker på askan i slangfiltret trots att temperaturen ligger kring 200°C eller straxt där under. Resultaten visar att 1368-TeCDD isomeren dominerar bland TeCDD isomererna vilket tyder på minneseffekter i slangfiltret som beror på klorfenolkondensation. Liknande observationer har tidigare rapporterats av Neuer-Etscheidt et al. och Aurell. Aurell har också visat att det bara är minneseffekter som påverkar kongenmönstret. Alla andra parametrar som ändras under förbränningen ger bara upphov till olika mycket dioxiner och furaner.

Kvoten PCDD/PCDF som ökar i filteraskan jämfört med askorna tagna före slangfiltret är ytterligare en indikation på att det är minneseffekter som orsakar ökningen av dioxiner och furaner i filteraskan. Förändringen i homologprofil för dioxiner men inte för furanerna är en tydlig indikation på att det är minneseffekter som orsakar bildningen. Eftersom bidraget från dioxinerna till WHO-TEQ värdet är i princip oförändrat mellan aska taget före slangfiltret och filteraskan betyder det att det är andra dioxinkongener än de som är 2,3,7,8 substituerade som ökar i filteraskan jämfört med askan tagen före slangfiltret.

Bildning av dioxiner har under många år rapporterats ske inom temperaturintervallet 250 upp till 450°C och bildning i lägre temperaturer ska inte kunna ske. Vad som orsakar förändringen i det här fallet är omöjligt att avgöra utan att provta fler gånger under en längre tidsperiod och simultant ta prover på rökgaserna före slangfiltret och i skorstenen för att kunna jämföra isomermönstret och få ledtrådar därifrån på vilka bildningsmekanismer som äger rum.

## Referenser

- Aurell, J. Thesis: Formation of PCDD/F under varying combustion conditions. Avhandlingen försvaras den 17 juni 2008 kl 10.00 på Umeå Universitet I KBC-huset sal KB3B1.
- Fermo, P., Cariati, F., Pozzi, A., Tettamanti, M., Collina, E., Pitea, D. Analytical characterization of municipal solid waste incinerator fly ash. 2000 *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 366, 267-272.
- Gullett, B. K. The effect of metal catalyst on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofuran precursors. 1990 *Chemosphere* 20, 1945-1952.
- Lundin, L., Marklund, S. Distribution of mono to octa-chlorinated PCDD/Fs in fly ash from a municipal solid-waste incinerator. 2008 *Environmental Science & Technology* 42, 1245-1250
- Neuer-Etscheidt, K., Nordsieck, H.O., Liu, Y., Kettrup, A., Zimmermann, R. PCDD/F and Other Micropollutants in MSWI Crude Gas and Ashes during Plant Start-Up and Shut-Down Processes 2006 *Environmental Science & Technology* 40, 342-349
- Weber, R., et al. Effects of selected metal oxides on the dechlorination and destruction of PCDD and PCDF. 2002 *Chemosphere* 46, 1247-53.
- Weber, R., Sakurai, T., Hagenmaier, H. Formation and destruction of PCDD/PCDF during heat treatment of fly ash samples from fluidized bed incinerators. 1998 *Chemosphere* 38, 2633-2642.
- Yoo, J.-I., Kim, K.-H., Jang, H.-N., Seo, Y.-C., Seok, K.-S., Hong, J.-H., Jang, M. Emission characteristics of particulate matter and heavy metals from small incinerators and boilers. 2002 *Chemosphere* 36, 5057-5066.