

Elementsammansättningens betydelse

För bildning och nedbrytning av klorerade aromatiska föreningar i filterstoff

Tomas Öberg

Högskolan i Kalmar

E-post: tomas.oberg@hik.se

Presentation vid Naturvårdsverkets seminarium om oavsiktligt bildade ämnen, 22 januari 2008.

H																	He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub				Uuq																														
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>La</td> <td>Ce</td> <td>Pr</td> <td>Nd</td> <td>Pm</td> <td>Sm</td> <td>Eu</td> <td>Gd</td> <td>Tb</td> <td>Dy</td> <td>Ho</td> <td>Er</td> <td>Tm</td> <td>Yb</td> </tr> <tr> <td>Ac</td> <td>Th</td> <td>Pa</td> <td>U</td> <td>Np</td> <td>Pu</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> </tr> </tbody> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb																																
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No																																

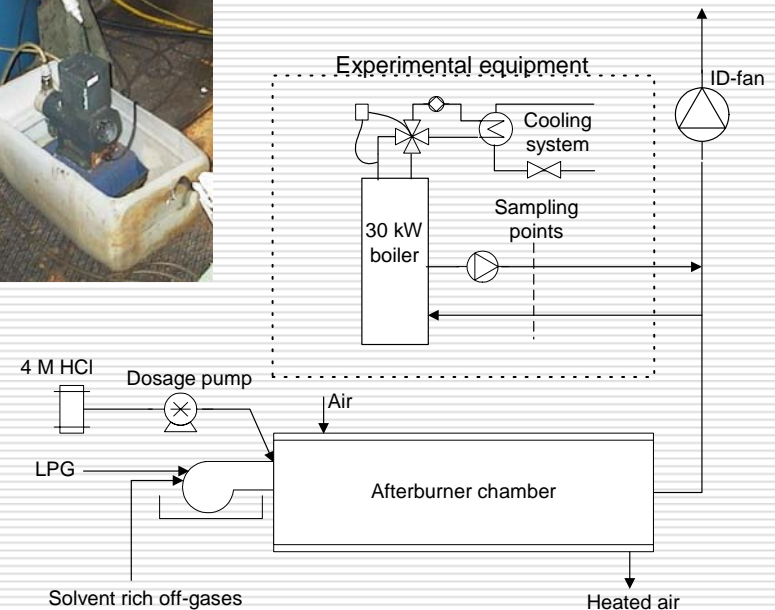
Bildning i termiska processer

Organiskt material + klor $\xrightarrow{\Delta}$ klororganiska föreningar

- Viktiga faktorer
 - Temperatur
 - Klortillgång
 - Katalytisk aktivitet
 - Det
-

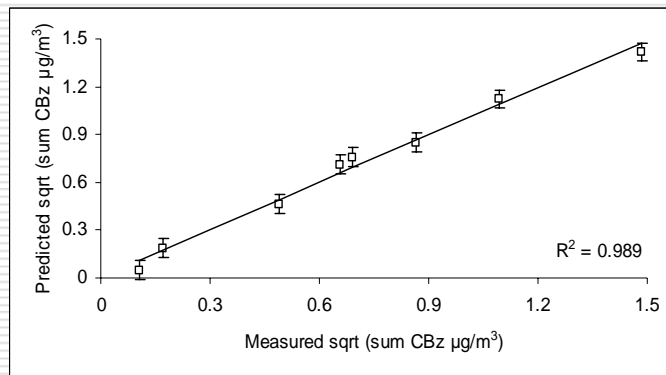
Vilken faktor är viktigast?

- Undersökning i pilotskala i vid SSAB Tunnsplåt i Borlänge (2002)
 - Gasström efter en efterbrännkammare
- Faktorförsök (8 prov)
 - Temp (700- > 750 °C)
 - Tillsats HCl (0- > 30 L/h)
 - Kopparyta (0- > 1)

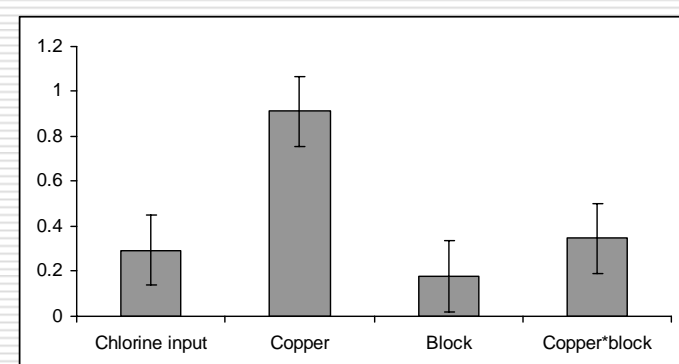
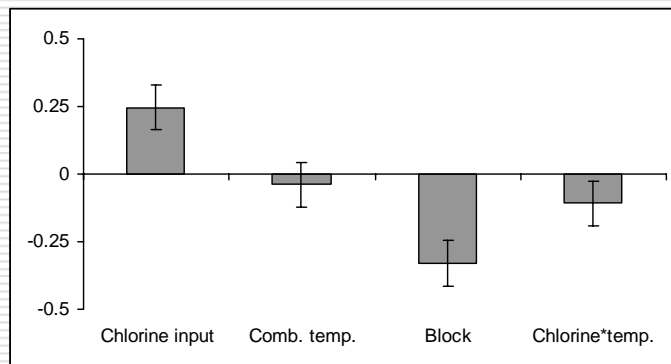
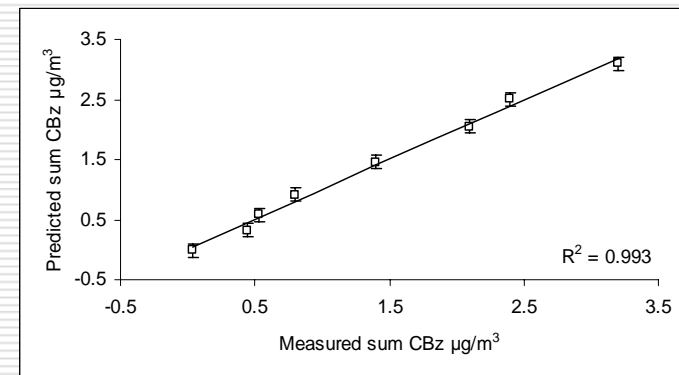


Före och efter experiment- pannan

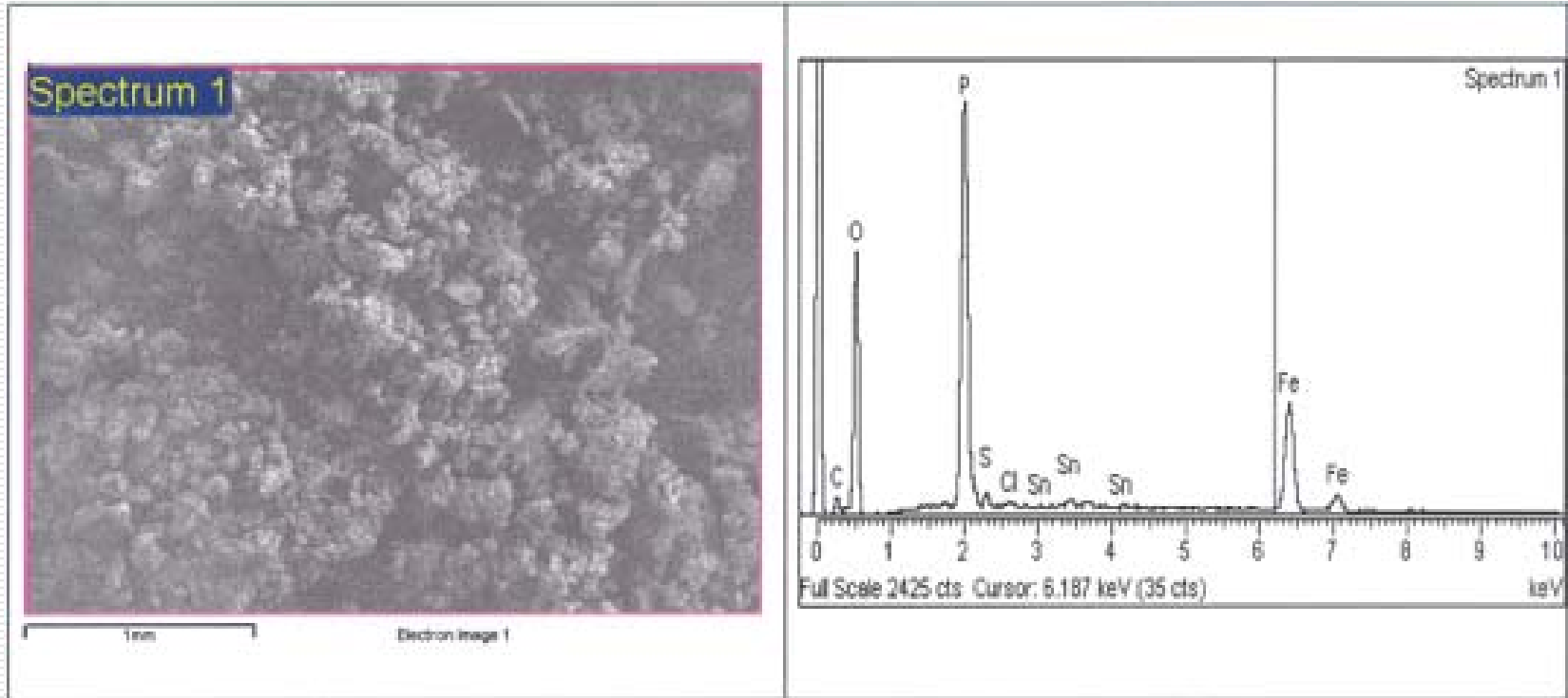
Före



Efter



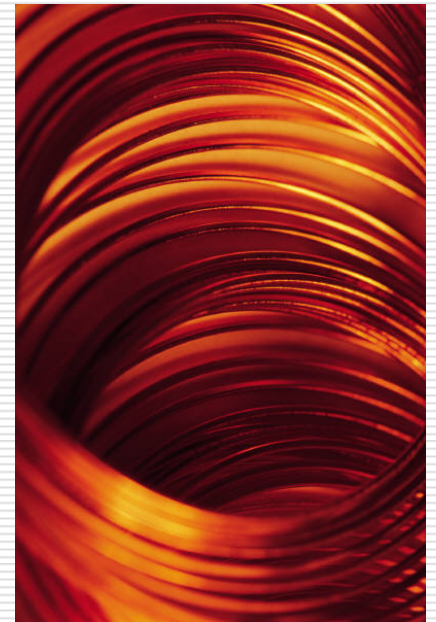
Den katalytiska effekten av koppar



Sannolikt via beläggningar på ytan

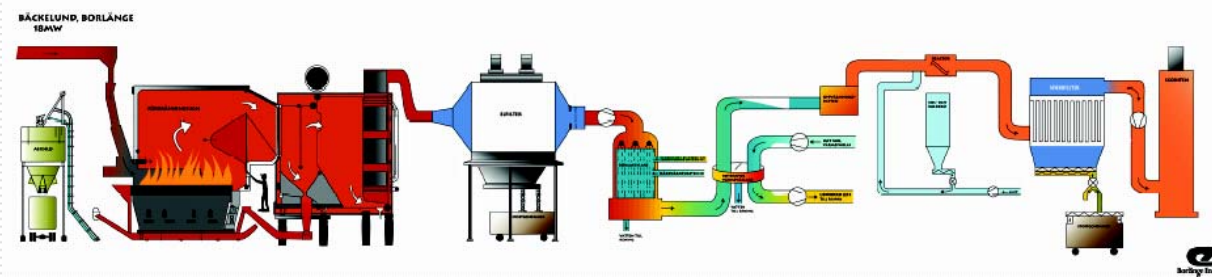
Är det bara koppar som har katalytisk effekt?

- Askförsök tyder på att fler element har effekt, men
 - Svagare effekt än koppar
 - Resultaten är inte statistiskt utvärderingsbara
- Observationer tyder på samma sak, men
 - Resultaten är motsägelsefulla



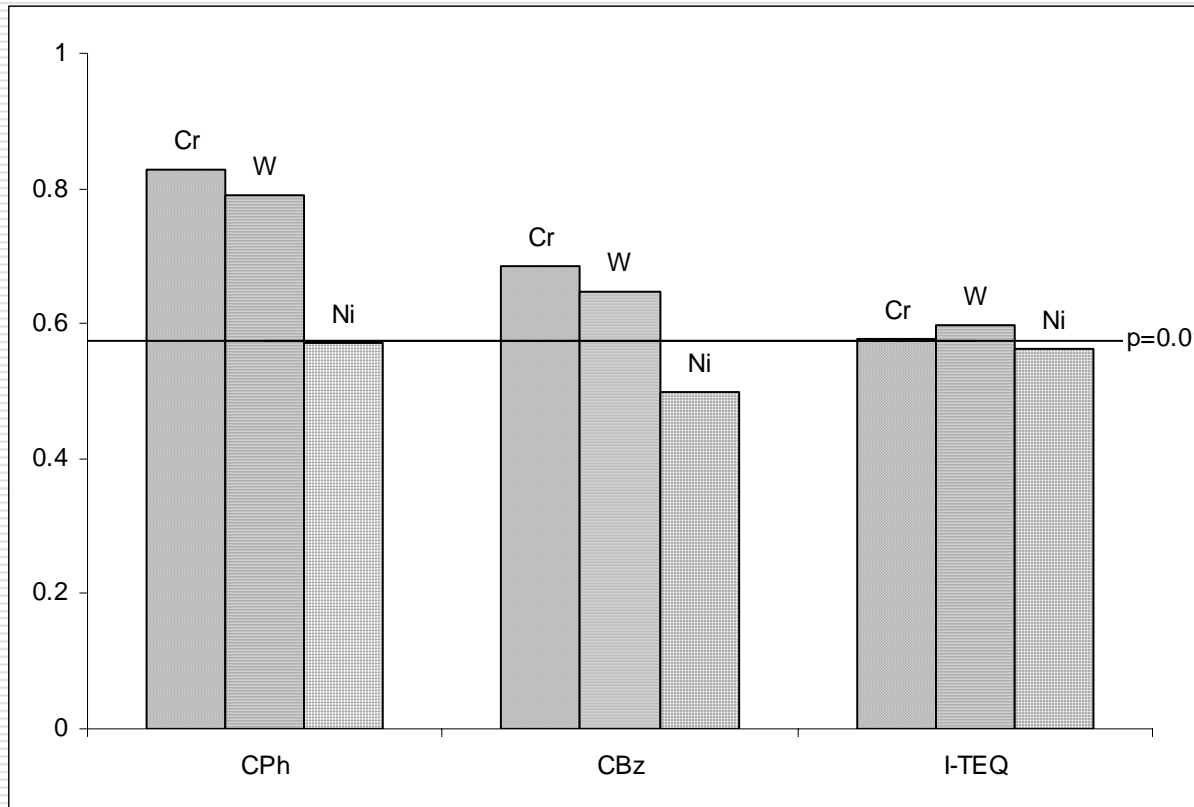
Försök med eldning av olika avfallsfraktioner

- 16 st prov utfördes i en biobränsleeldad panna vid Borlänge Energi



- Askproven analyserades med avseende på
 - Klorerade bensener, fenoler, dioxiner och dibensofuraner
 - 32 st element
- Mätdata har nu (2004-2006) utvärderats med principalkomponentanalys (PCA) och PLS-regression

Signifikanta korrelationer med några element

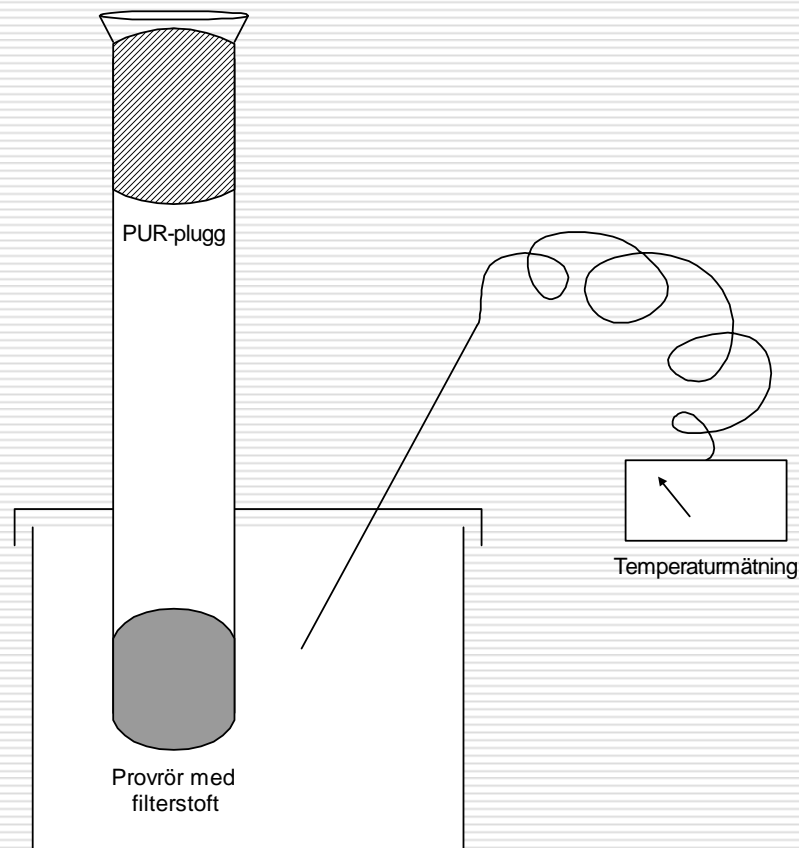


Behövs försök

- Observationsdata kan sällan eller aldrig klarlägga orsakssamband
 - Utifrån resultatet är det dock naturligt att formulera följande hypotes:
 - *Andra metaller än koppar kan ha lika stor betydelse för den katalytiska effekten i filterstoft*
-

Försöksserie 1 (2006)

- Flygaska från Borlänge Energi
- Tillsats av koppar-, krom- och nickel-klorider i ett faktorförsök
 - 10 prov (faktor-försök med centrumpunkt)
- Upphettning, 300 °C i 2 h



Termostatstyrt värmeblock 300 °C

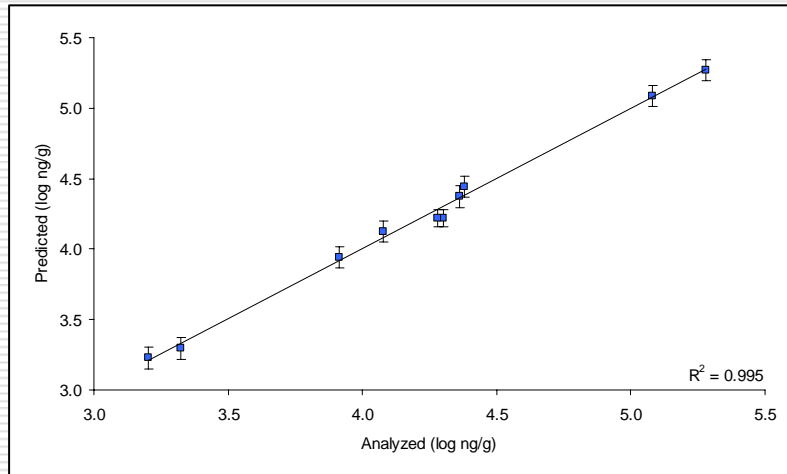
Klorerade bensener i flygaska*

Run / congener	Fly ash	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Addition	-	-	Cr	Ni	Cr/Ni	Cu	Cu/Cr	Cu/Ni	Cu/Cr/Ni	$\frac{1}{2}(\text{Cu/Cr/Ni})$	
13CBz	<10	240	2	170	3.8	580	46	360	46	26	12
14CBz	<10	50	1	52	3.2	150	52	200	86	11	11
12CBz	<10	2600	8.2	1900	12	22000	240	8800	290	66	72
135CBz	<10	130	3.2	76	4.2	200	28	78	22	9.2	7.2
124CBz	60	1800	80	1300	86	8200	340	2600	500	320	170
123CBz	13	2000	32	2400	40	110000	4600	44000	3800	740	380
1235CBz	10	800	84	110	66	1200	400	1600	140	74	130
1245CBz	<10	800	100	110	74	540	62	520	50	88	120
1234CBz	14	1000	100	220	110	3400	880	4200	420	340	460
PeCBz	100	2200	840	1300	1000	15000	2600	19000	2800	4600	4600
HxCBz	72	320	360	540	700	30000	13000	42000	16000	14000	13000
Sum CBz	270	12000	1600	8200	2100	190000	23000	120000	24000	20000	19000

- Redan en snabb granskning av tabellen visar att:
 - Halterna av klorbensener ökar kraftigt vid värmebehandlingen
 - Halterna ökar mest vid tillsats av koppar
 - Halterna ökar minst vid tillsats av krom

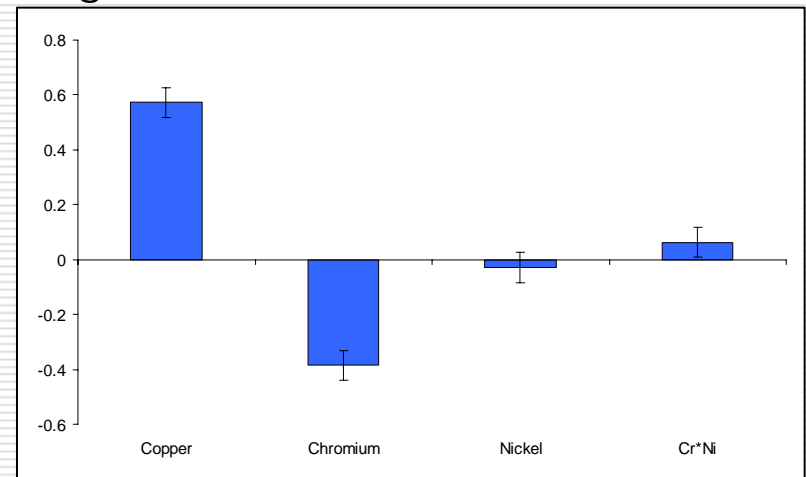
* Halter i ng/g

En linjär modell

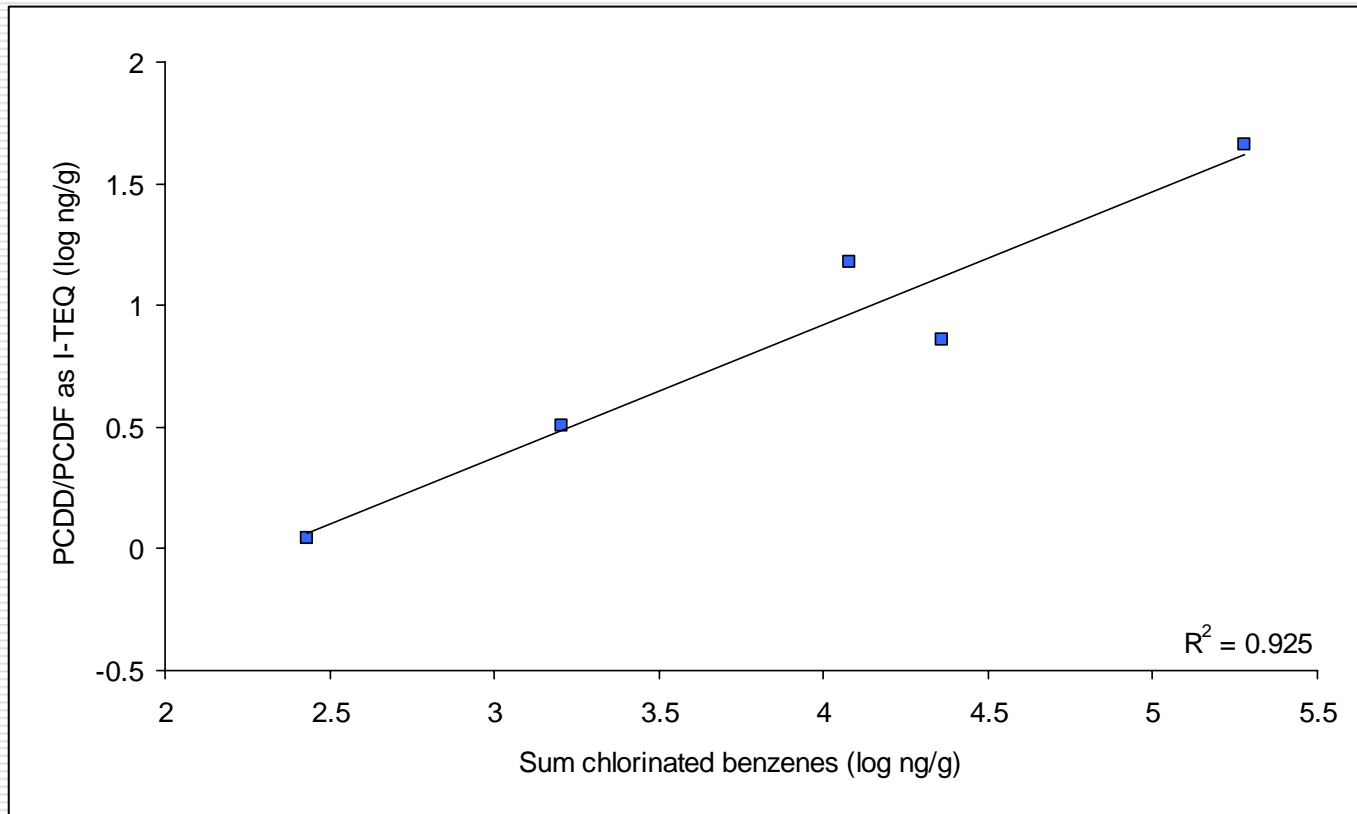


Prediktionsresultat för
klorbensener

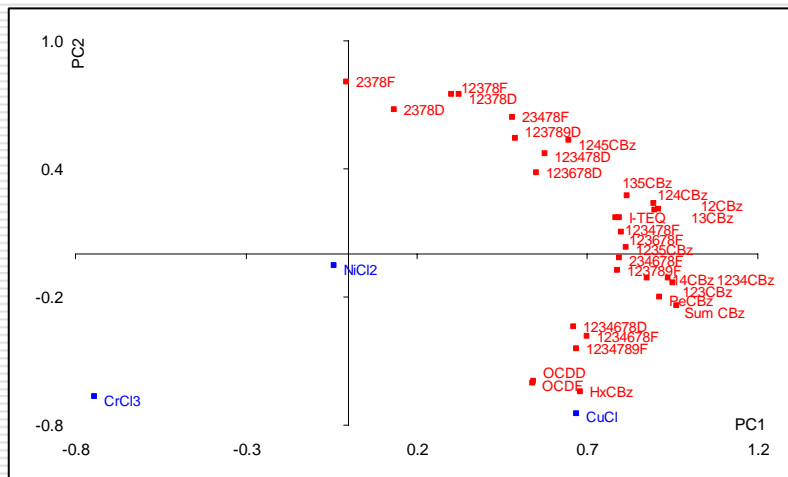
Regressionskoefficienterna



Olika grupper av klorerade aromater samvarierar

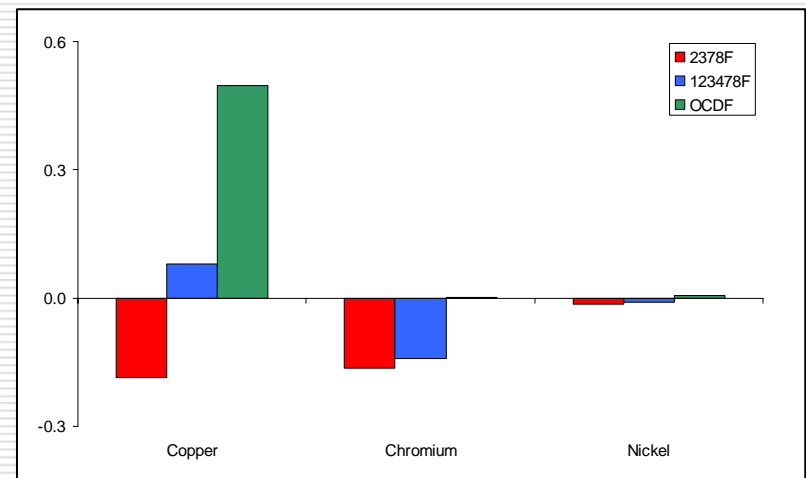


Det samlade variationsmönstret



Laddningsplott från en PLS-analys

Regressionskoefficienter för några av de beroende variablerna



Två katalytiska processer

- PLS-analysen visar att:
 - Koppar katalyserar bildningen av främst högklorerade aromater
 - Krom katalyserar nedbrytningen av främst lågklorerade aromater

 - Det kan tolkas som två konkurrerande processer
 - Klorering, koppar
 - Oxidation, krom
-

Försöksserie 2 (2006)

- Avskiljt stoft från stålverken i
 - Hofors (låglegerat)
 - Sandviken (rostfritt)
 - Luleå (malmbaserat)

- 6 st värmningsförsök, 300 °C i 2 h*
 - Tillsats av koppar-klorid som "positiv" kontroll



*Tappning av råstål från ljusbågsugn till skänk.
 AB Sandvik Materials Technology, Sandviken
 Foto: Stig-Göran Nilsson (2002)*

Resultat – metallurgiskt stoft

	Hofors	Sandviken	Luleå
<u>Innan uppvärmning</u>			
Σ Klorbensener (ng)	1800	1200	1000
PCDD/PCDF som WHO-TEQ (ng)	1.2	0.077	0.55
<u>Efter uppvärmning</u>			
Σ Klorbensener (ng)	4000	810	1600
PCDD/PCDF som WHO-TEQ (ng)	0.28	0.016	0.059
<u>Efter tillsats av kopparklorid och uppvärmning</u>			
Σ Klorbensener (ng)	180000	120000	8200
<u>Efter tillsats av natriumklorid och uppvärmning</u>			
Σ Klorbensener (ng)		740	

Stor skillnad emot avfallsförbränning

- Liten eller ingen nettobildning vid uppvärmning
- Försöksutrustningen svarar "normalt" vid tillsats av koppar
- Ingen effekt av att tillsätta NaCl
- Rimlig tolkning:
 - Stoffets elementsammansättning katalyserar oxidativ nedbrytning



*Utsugsfläktar med rökgasfilter vid Ijusbågsugn.
Fundia Special Bar AB, Smedjebacken
Foto: Stig-Göran Nilsson (2002)*

Försöksserie 3 (2007)

- Flygaska från Borlänge Energi
 - Tillsats av metalloxider i ett reducerat faktorförsök
 - Utökad screening, 15 element (främst övergångsmetaller, grupp 3-12 i periodiska systemet)
 - 36 prov (res IV, 4 replikat)
 - Upphettning, 300 °C i 2 h
 - Analyserat klorbensener i alla prov och PCDD/PCDF i 6 prov
-

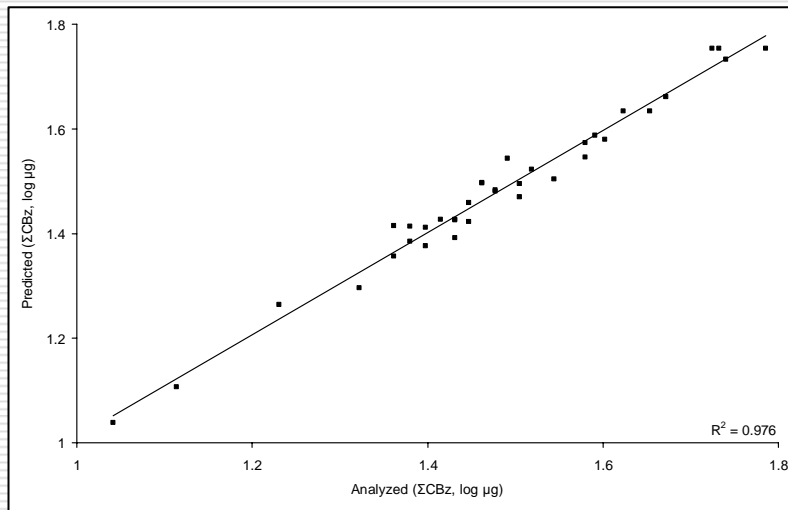
Valda element i försöket

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F			Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At			Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub								
													Uuq						
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb			
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No			

Andra katalysatorer
 "Promoters"

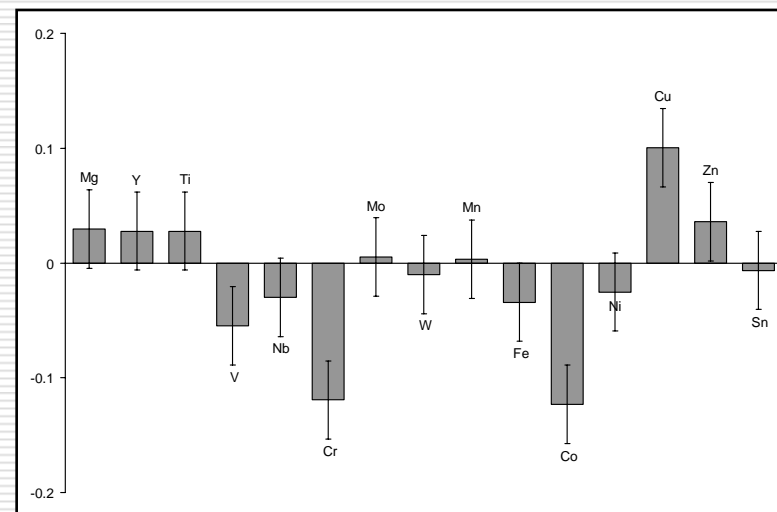
MgO , Y_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Cr_2O_3 , MoO_3 , WO_3 ,
 MnO_2 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO , ZnO och SnO_2

Sex signifikanta faktoreffekter

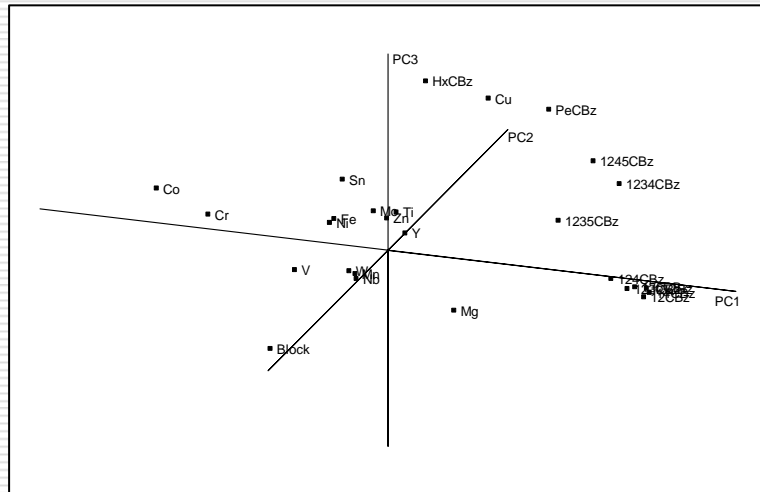


Prediktionsresultat för klorbensener

Faktoreffekterna

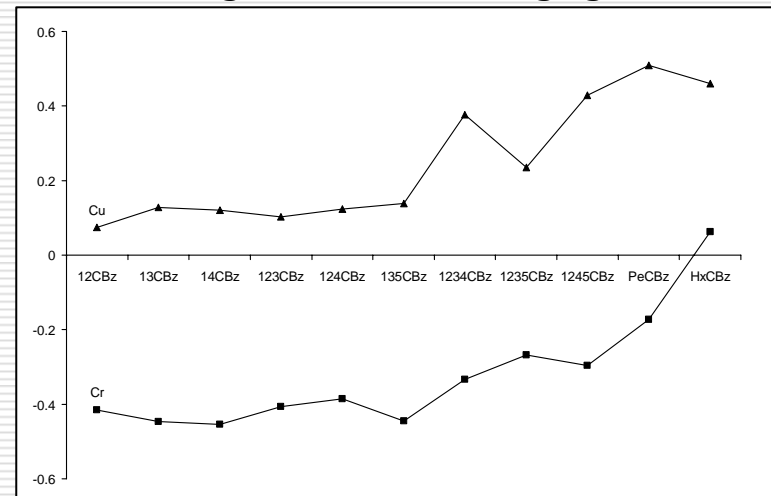


Samma effekt som tidigare på kloreringsmönstret



Laddningsplott från en PLS-analys

Regressionskoefficienternas förändring med kloreringsgraden



Slutsatser

- Elementsammansättningen styr bildning och nedbrytning av klorerade aromater i filterstoff
 - Koppar
 - Det enda elementet med ett tydligt och statistiskt signifikant bidrag till bildning av klorerade aromater
 - Effekten på kloreringsmönstret tyder på klorering
 - Krom, kobolt och vanadin
 - De element som har ett tydligt och statistiskt signifikant bidrag till nedbrytning av klorerade aromater
 - Effekten på kloreringsmönstret tyder på oxidation
-

Slutsatser forts.

- En betydande katalytisk nedbrytning i filterstoft från stålverk
 - Sammansättningen av filterstoft kan komma att påverkas, t.ex. genom
 - Källsortering och konsumtionsvanor (avfall)
 - Tillsatser och råvaror (metallurgisk industri)
 - Det finns därför skäl för att undersöka hur sådana förändringar kan inverka
 - Det finns också anledning att studera om den katalytiska nedbrytningen kan ökas genom aktiva åtgärder
-

