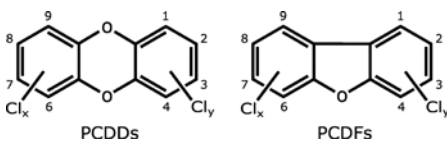


# Feltundersøgelser af katalytisk fjernelse af dioxiner fra røggas

Et kig ned i maskinrummet til, hvordan man kan foretage feltundersøgelser af katalytisk aktivitet til fjernelse af dioxiner ved ekstremt lave reaktantkoncentrationer i røggas.

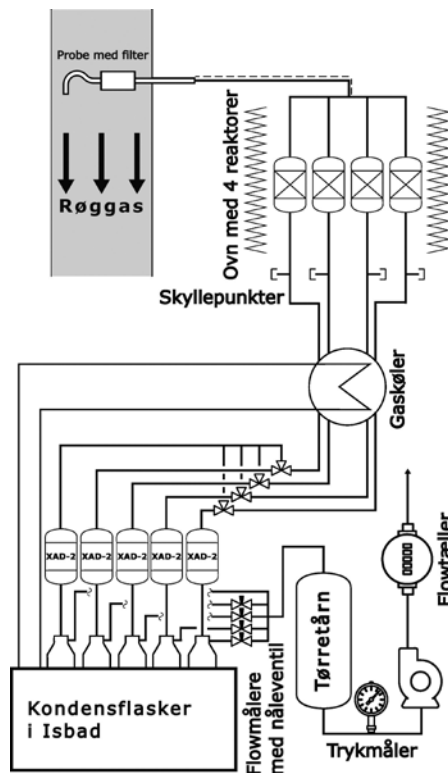
Af William Gundtorp, erhvervs-ph.d.-studerende, Topsoe/DTU Kemiteknik

Dioxiner er en gruppe af kemiske forbindelser, som er ekstremt giftige - måske endda de mest giftige forbindelser, vi overhovedet kender til. Dioxiner er en gruppe af klorerede aromatiske forbindelser, og der findes 210 forskellige kongenerer, hvoraf 17 af dem er reguleret grundet deres meget høje toksicitet. Deres struktur kan ses i figur 1.



Figur 1. Struktur for polyklorerede dibenzodioxiner (PCDDs) og polyklorerede dibenzofuraner (PCDFs), som samlet ofte refereres til som "dioxiner". Tallene referer til positioner, hvor klor kan sidde, og de regulerede dioxiner har alle som minimum klor på positionerne 2, 3, 7 og 8.

Dioxiner kan dannes under forbrændingsprocesser, hvor der er kulstof og klor til stede - herunder ved forbrænding af affald på affaldsforbrændinger. Grundet deres ekstreme giftighed, er de reguleret helt nede i parts per trillion (ppt) niveau, altså i uhyre lave koncentrationer [1]. Dette er grøbund for udfordringer med prøveudtagning samt analyse af dioxiner i røggas, da nuværende teknologi ikke kan måle så lave koncentrationer af dioxiner online. På grund af dette, er forskning inden for katalytisk fjernelse af dioxiner meget begrænset. I det følgende vil både design samt verificering af en on-site opstilling, der er blevet benyttet til at teste katalytisk fjernelse af dioxiner i ppt-niveau, blive fremlagt. Røggas blev



Figur 2. Skitse af forsøgsopstillingen, som blev benyttet til on-site målinger af dioxiner af røggas på REFA affaldskraftværk i Nykøbing Falster.

udtaget ved REFA affaldskraftværk i Nykøbing Falster.

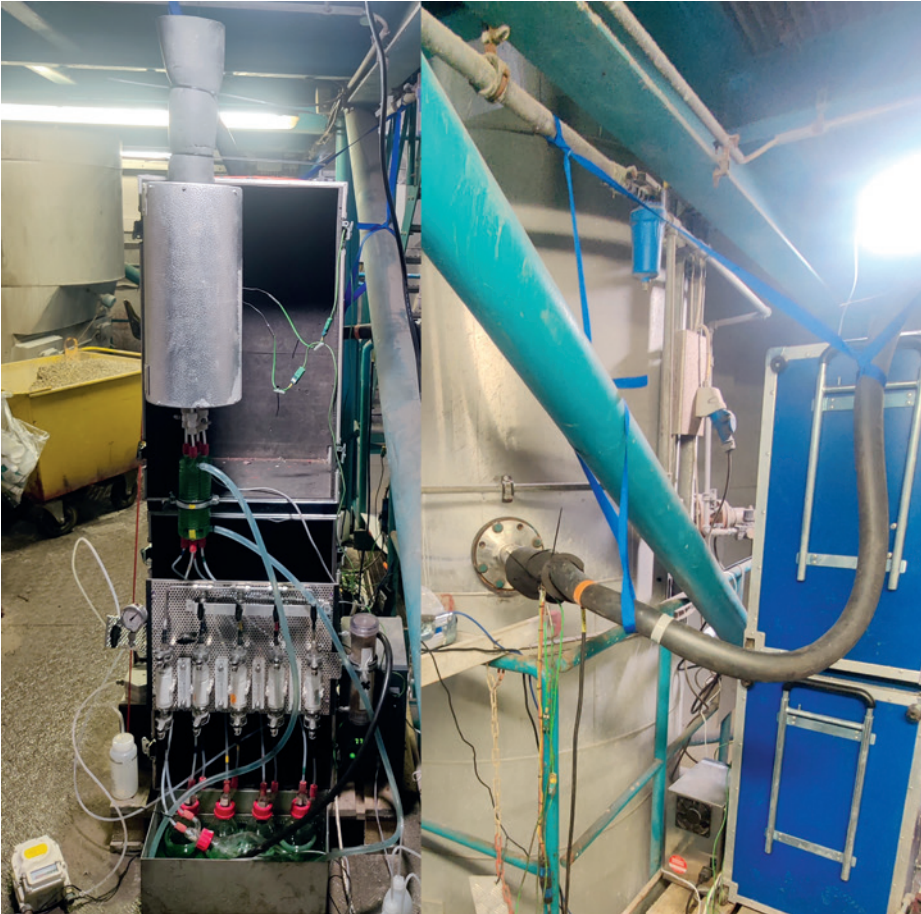
## Målemetode

Når kontrol af dioxinkoncentrationer i røggas skal bestemmes, benyttes standardiserede metoder så som "EN-1948:1" [2] og "EPA Method 23" [3] både til opsamling og efterfølgende analyse af dioxiner, og det er med udgangspunkt i disse, at målemetode i dette studie er blevet udviklet. Det benyttede udstyr er skitseret i figur 2, og kan ses i funktion på figur 3.

Røggassen udtages igennem en opvarmet probe med svanehals samt partikel-filter, hvorefter røggasen føres til fire parallelle reaktorer i en ovn. Dernæst køles gassen, inden gas samt udkondenseret vand ledes igennem beholdere med XAD-2 pulver, der adsorberer dioxinerne, hvorefter vand opsamles i kondensflasker. Der er en XAD-2 beholder tilhørende hver reaktorlinje, hvor flow indstilles ved brug af flowmålere med nålventiler. Derudover er der en femte XAD-2 beholder, forbundet til en bypass-linje, hvor flowet ikke kan styres. Efterfølgende ledes gassen igennem et tørretårn, inden den passerer en trykmåler, en pumpe, og sidst en flowtæller, der måler det totale gasvolumen, der har passeret.

Inden en sampling påbegyndes, skal katalysatoren mættes med dioxiner under en såkaldt konditioneringsperiode. For at dioxinerne, der føres igennem opstillingen i denne transiente periode, ikke får indflydelse på målingerne, dirigeres gassen under konditionering igennem bypass-linjen for alle reaktorlinjerne, og dette gøres typisk over natten, altså i omtrent 16 timer. Efter katalysatoren er færdigkonditioneret, samples der i seks timer ved at lede gassen igennem de fire XAD-2 beholdere tilhørende reaktorlinjerne. Da alle reaktorer er placeret i samme ovn, kan der måles for en temperatur per sampling. Elektronikken i opstillingen er styret via en PLC.

Grundet de ekstremt lave koncentrationer udgør dioxiner adsorberet på indersiden af rørføring en væsentlig del af den totale mængde dioxiner i den samlede gas. Derfor skylles linjerne rene for dioxiner fra reaktorudmundingerne ved skyllepunkterne til XAD-2 beholderne. Dette gøres, lige inden samlinger påbegyndes (kasseres), og



Figur 3. On-site opstilling benyttet til at udtage røggas, samt lave test af katalytisk aktivitet for dioxinfjernelse, benyttet på REFA affaldskraftvarmeværk i Nykøbing Falster, set forfra (venstre) og bagfra (højre).

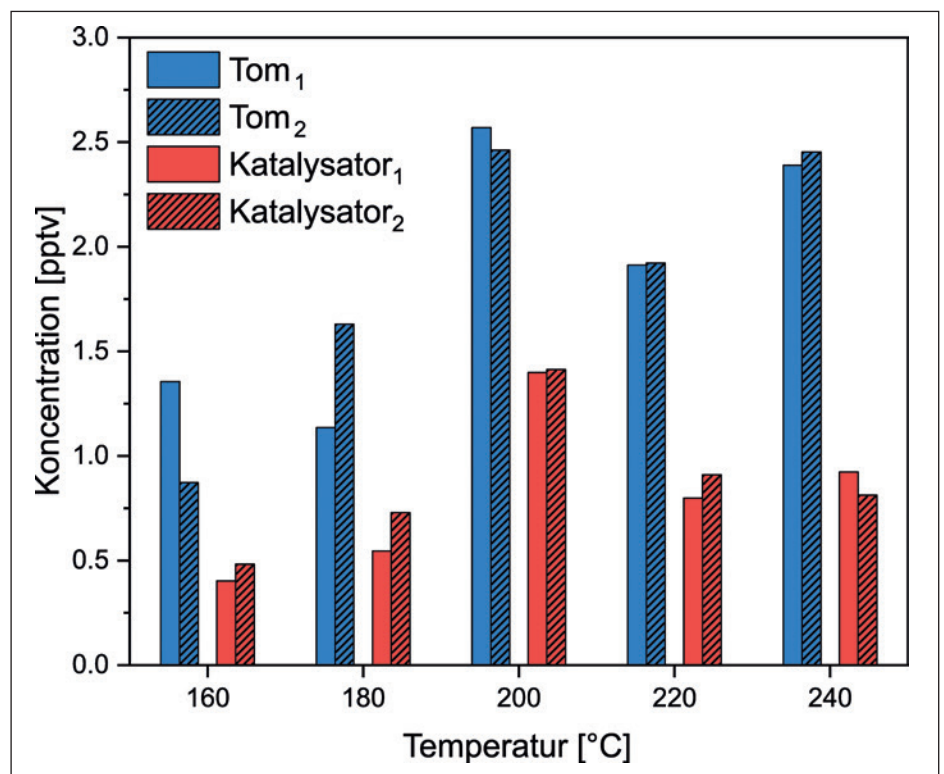
lige efter samlinger afsluttes (opsamles). Linjerne skylles først med acetone, dernæst dichloromethan og til sidst toluen. Den opsamlede skyllevæske sammen med den tilhørende XAD-2 beholder for en given reaktorlinje udgør derved den totale mængde dioxiner i den pågældende prøve. Koncentrationen af dioxiner kan da beregnes ved at sammenholde den totale mængde dioxiner opsamlet, med de totale gasflow igennem den pågældende reaktor, som beregnes ved at sammenholde kondensat mængde i hver af de fire parallelle reaktorlinjer med det totale flow, målt af flowtælleren. For at måle inlet-koncentrationen af dioxiner er det nødvendigt at have mindst én tom reaktor, hvorved konversion af dioxiner i reaktorer indeholdende katalysator, kan beregnes.

Selve analysen af dioxiner, XAD-2 pulver og rensningsvæske er en omstændig procedure, hvor der efter ekstraktion og opkoncentrering udføres højopløsningsgaskromatografi og højopløsningsmassespektrometri for at kvantificere dioxinindhold i prøverne. I dette studie blev Eurofins GmbH i Hamborg benyttet som ekstern leverandør til at udføre disse analyser.

### Verificering og katalytisk aktivitet

Den beskrevne metode blev benyttet til at måle katalytisk aktivitet for dioxinfjernelse fra røggas udtaget på REFA affaldskraftvarmeværk i Nykøbing Falster. Gassen blev udtaget, inden gassen gennemgik røggasrensning for at opnå den højest mulige koncentration af dioxiner og derved reducere usikkerheden for målingerne. Som katalysator blev benyttet en typisk katalysatorformulering til SCR ( $V/TiO_2 - 3 \text{ wt\% V}$ ), og der blev foretaget dobbeltbestemmelse, således at to reaktorer var tomme, og to indeholdt katalysator. Målinger blev foretaget i temperaturintervallet 160-240°C, med 20°C mellem hver måling. Resultaterne kan ses i figur 4.

Ideelt vil de to målinger for hhv. de to tomme reaktorer og de to reaktorer med katalysator være ens, men det ses, at der er nogen spredning - særligt i de to tomme reaktorer ved 160°C og 180°C. Det er svært at kvantificere, hvad dette skyldes, men da Eurofins GmbH rapporterer, at der kan være op til 30 procent måleusikkerhed på deres resultater, kunne dette være en årsag. Derudover er feltundersøgelser også ofte forbundet med større usikkerhed end laboratoriemålinger. For de resterende målinger er der dog væsentligt bedre overensstemmelse, hvilket indikerer, at



Figur 4. Målte dioxinkoncentrationer, dobbeltbestemt for inlet koncentration (Tom<sub>1</sub> og Tom<sub>2</sub>) og reaktorer indeholdende V/TiO<sub>2</sub> katalysator (Katalysator<sub>1</sub> og Katalysator<sub>2</sub>). Hver måling repræsenterer summen af koncentrationer af de 17 regulerede dioxinforbindelser.

den benyttede metode i de fleste tilfælde producerer pålidelige resultater, som kan bruges til kvalitative evalueringer af den katalytiske aktivitet. Grundet de varierende målinger for de tomme reaktorer ved 160°C og 180°C kan disse ikke benyttes til evaluering af katalysatoren. For de resterende målinger er det tydeligt, at den katalytiske aktivitet øges ved højere temperaturer, set som en relativt større forskel mellem koncentrationen målt for de tomme reaktorer og reaktorer med katalysator. I tråd med tidligere resultater rapporteret i litteraturen [4], ses en relativt lille effekt af temperaturændringer, hvor aktiveringsenergien her kan anslås til 29-36 kJ/mol ved antagelse af 1. ordens kinetik.

### Udvikling af kinetiske modeller

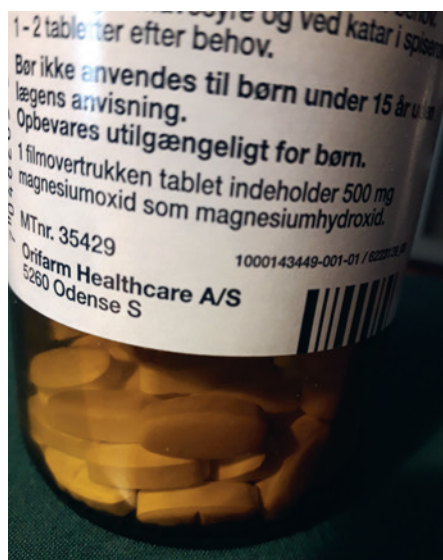
For at få mere præcise og pålidelige data som kan bruges til udvikling af kinetiske modeller for katalytisk oxidering af dioxiner, tyder det på, at denne metode ikke er tilstrækkelig - både grundet usikkerhed forbundet med målemetoden, men særligt også de svingende betingelser, der er på en affaldsforbrænding, hvor både indhold af blandt andet H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> og HCl i gassen varierer meget og kan have stor indflydelse på den katalytiske aktivitet. Derfor har der sideløbende med feltundersøgelserne været arbejdet på at få udviklet en laboratorieopstilling, hvor der kan skabes en simuleret røggas indeholdende dioxiner, og som dermed kan benyttes til at måle katalytisk aktivitet under langt mere kontrollerede forhold.

E-mail:

William Gundtorp: wilgun@kt.dtu.dk

#### Referencer:

1. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control).
2. European Committee for Standardization, "EN 1948-1:2006 - Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs - Part 1: Sampling of PCDDs/PCDFs," 2006.
3. Environmental Protection Agency, "EPA Method 23 - Determination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Stationary Sources," 2017.
4. Gundtorp, W. et al. A review and comparison of the reaction kinetics of the catalytic oxidation of PCDD/Fs and model compounds. *J. Environ. Chem.* 2023, 11(3).



Figur 1. Navnet "magnesia" bruges i dag om produkter, der ifølge etiketterne deklarerer at indeholde "magnesiumoxid" som på glasset her eller "magnesiumhydroxid". DAK-produktet er ifølge en tekst på bagsiden (nederste foto) tabletter "indeholdende 500 mg magnesiumoxid som magnesiumhydroxid" (?). På produktets indlægsseddel på internettet står der: "Aktivt stof: Magnesiumoxid let tilsat som magnesiumhydroxid". På hjemmesiden www.ApoPro.dk (besøgt 4. september 2024) står der ved siden af billedet af dette glas "Aktive stoffer: Magnesium 500 mg" (sic). Tja. Efter mine beregninger er 500 mg Mg = 20,6 mmol Mg, som modsvarer hhv. 830 mg MgO og 1202 mg Mg(OH)<sub>2</sub>. Hvad mon der egentlig er i de tabletter? Og hvor meget?

# Magnesium mangan – et causeri om C

Kemikeren Ole Bostrup (1934-2012) var en flittig skribent i, og en af redaktørerne af, dette blad; måske mest kendt for de godt over 300 bidrag kaldet *Kemiske Småforsøg*, der kom fra 1977 til 2006 [1], men han skrev også 24 rejseberetninger med overskriften *Den rejsende kemiker* og diverse bidrag om kemisk nomenklatur. OB var medforfatter til *Kemisk Ordbog* [2], som historisk var grundlaget for Nomenklaturudvalgets nuværende ressourcested *Dansk Kemisk Nomenklatur* (DKN, [www.kemisknomenklatur.dk/](http://www.kemisknomenklatur.dk/)). Han bidrog også med kemisk indhold til *Den Store Danske Encyklopædi*.

Rejseberetningerne kom fra England (8), Californien (2), Tyskland (8), Frankrig (1), Skotland (3) og Danmark (2). I 1999-historien var han "i Edinburgh med Joseph Black" [3]. Black er en kendt skikkelse i kemihistorien (se for eksempel [4]) og skrev disputats om *magnesia alba*, som OB her med ny nomenklatur formulerer som magnesiumcarbonat—magnesiumhydroxid—vand (bemærk den ekstra lange tankestreg, en pestilens, som IUPAC desværre har fundet på) – dog uden støkiometrispecifikation, sikkert realistisk. OB krediterer Black for opdagelsen af grundstoffet magnesium i 1754 (i Encyklopædien skrev han 1755, ligesom i [4]). Historien om ordet "magnesia" er lang og indviklet; for mange af os foresvæver der nok noget om et findested for mineralet i Lilleasien. Se også figur 1.

I forbindelse med forberedelse af et foredrag om OB [1] studerede undertegnede hans disputats fra 1996 [5], hvori han har en interessant liste *Ordbog over dansk kemisk sprog 1770-1807* med omkring 640 opslagsord. Det er farverige navne, en del baseret på en vis systematik, ingen af dem på støkiometri eller struktur – kemien var, hvad angår disse aspekter, kun i sin vorden. Men altså, man finder for eksempel: "*arsenikholdig Vandstofgas*" (arsan); "*Arsenikkongens Blomster*" [arsen(III)oxid]; "*bladig Blyant*" [molybden(IV)sulfid]; "*Glaubers hemmelige salmiak*" (azaniumsulfat); "*oversyret kogsaltsuurt Planteludsalt*"