

STATENS FORSKNINGSENTER FOR ARBEIDSMEDISIN OG YRKESHYGIENE

Postadresse: P.b. 8149 Dep. 0033 Oslo 1 - Kontoradresse: Gydas vei 8 - Tlf. 02-46 68 50 - Bankgiro 0629.05.81247 - Postgiro 2 00 02 14

Tittel: Prøvetaking av HF og SO₂ i hallatmosfære i Al-industrien.
Testing av gassfiltre.

Forfatter(e): Rolv Bjørgero, Øivind Johansen og Yngvar Thomassen.

Prosjektansvarlig: Yngvar Thomassen

Prosjektmedarbeidere: Ragna Aksnes, Terje Nilsen.

Utgiver (institutt): Statens Forskningscenter for Arbeidsmedisin og
Yrkeshygiene.

Dato: 10/12-1987 Antall sider: 13

ISSN: 0801-7794

Serie

HD 970/87 FOU

Sammendrag: I samarbeid med Høyanger Verk har Forskningscenteret AMY etter ønske fra Aluminiumindustriens Miljøsekretariat utført langtidstesting av prøvetakingsmetoder for svoveldioksid og hydrogenfluorid basert på gassfiltre impregnert med 10% KOH.

Som oppfølging av tidligere undersøkelser av teoretisk beskyttelsesevne er ytterligere to engangsmasker og fem filtre til luftfiltreringsmasker testet for gjennomslag av støv, hydrogenfluorid og svoveldioksid.

Stikkord:

Hydrogenfluorid
Svoveldioksid
Airstreamhjelmer
Luftprøvetaking

Key words:

Air sampling
Hydrogen fluoride
Sulphur dioxide
Airstream Helmets

**PRØVETAKING AV HF OG SO₂ I HALLATMOSFÆRE
I AL-INDUSTRIEN.**

•••

TESTING AV GASSFILTRE.

Rolv Bjørgo
Hydro Aluminium, Høyanger Verk

Øivind Johansen
Hydro Aluminium, Sunndal Verk

Yngvar Thomassen
Forskningscenteret AMY

INNLEDNING

Gassfiltre for oppsamling av hydrogenfluorid har i mange år blitt benyttet for prøvetaking i aluminiumindustrien. De vanligste kjemiske impregneringsmidlene har vært enten natriumformiat eller kaliumhydroksid. Kaliumhydroksid har i den senere tid i større grad blitt benyttet på grunn av antatt større kapasitet for HF og en mulig brukbar oppfangning av svoveldioksid. Kapasiteten til KOH-gassfiltre er lite kjent ved oppsamling av svoveldioksid. Hensikten med denne undersøkelsen var derfor å studere kapasiteten til disse gassfilterne samtidig med testing av beskyttelsesevnen til filtermaterialer benyttet i engangsmasker og "airstreamhjelmer".

METODER

Prøvetaking

AMY's prøvetaker for parallellprøvetaking av 83 luftfiltre ble benyttet i denne undersøkelsen. Den baserer seg på bruk av 25 mm filterholdere og bruk av kritiske dyser på hvert filter som gir tilnærmet identisk luftgjennomstrømning på 2.05 l/min for hvert filter ($< \pm 2\%$). Ved å måle luftvolumet for hvert filter ved start/stopp av prøvetakingen vil total spredning for luftvolumet være $< \pm 1\%$.

Lufthastigheten gjennom filtermediene er noe større ved bruk av denne prøvetakeren sammenliknet med personlig og stasjonær prøvetakingsutstyr hvor 37 mm filterholdere benyttes. Av denne grunn vil prøvetakeren lettere registrere eventuelle gjennomslagsproblemer.

Pakking av filterkassetter

Filterkassetten ble benyttet uten forstykke ved all prøvetaking for å oppnå lik luftgjennomstrømning over hele filterflaten. Dette resulterer i homogen avsetning av de ønskede forurensningskomponentene i luften. Prøvetaking med åpen filterholder er også meget viktig ved uttesting av egenskapene til maske- og filtermaterialene.

Fra maske- og filtermaterialene ble det stanset ut 25mm brede prøveskiver som videre i denne undersøkelsen ble behandlet som luftfiltre.

Maske/filtermaterialer

Følgende materialer inngikk i undersøkelsen;

Maske 1	: Filgrif Gamma	
Maske 2	: 3M 9906	3M Norge A/S
Filter Rød	: Airstream	Racal Safety Ltd.
Filter Gul	: Airstream	Racal safety Ltd.
Filterm/KOH: og NaCOOH	Airstream	Filtre impregnert av Mosjøen Aluminiumverk.
Filter Airhat	: 3M Airhat	3M Norge A/S

Følgende prøvetakingskombinasjoner ble benyttet;

Serie:A : Langtidstest av KOH gassfiltere for
prøvetaking av HF og SO₂.

Kassetinnhold:

----- → PVC-filter, 0.8µm
 ===== → Gassfiltre, 10% KOH
 =====

Serie B : Referanseprøver ved testing av
engangsmasker og filtermateriale.
Fasitverdier.

Kassetttinnhold:

----- → PVC-filter, 0.8µm

----- → Gassfilter, 10% KOH

Serie C - I : Langtidstest av engangsmasker
og filtermateriale.

Kassetttinnhold:

===== → Maske/filtermateriale

----- → Whatman 40, papirfilter

----- → Gassfilter, 10% KOH

Whatman 40 papirfilter ble benyttet bak
maske/filtermaterialet fordi PVC-filtre
kleber til dette og dermed lett revner
ved demontering.

Prøvetakeren ble plassert i midtaksen 1.5 m over gulv i en VS Söderberghall med 148 stk EE kA ovner i fire rekker(C-hallen). Hallen har ikke forsert avsug og bare delvis kjeller med friskluftstilførsel.

Analyse

Støvfiltre, gassfiltre, maske- og filterprøver samt blindprøver ble oppsluttet og analysert på fluorid etter SINTEF's metode basert på anvendelse av SINTALYZER med prøveveksler.

Totalsvovel i ekstraksjonsløsningene ble bestemt ved induktivt koplet plasma atomemisjonsspektroskopi.

Totalsvovel på gassfilterne før og etter oppslutning med kaliumhydroksyd ble bestemt ved røntgenfluorescensspektrometri(XRF).

Alle analysene ble utført ved Høyanger Verk unntatt XRF bestemmelsen av svovel på gassfilterne. Disse ble utført ved Sunndal Verk.

Resultater

Det er vel dokumentert at prøvetakingsprinsippet basert på parallellprøvetakeren gir en meget god reproduserbarhet. Likevel får en av og til verdier som ved statistiske tester viser seg å være uteliggere. Som regel skyldes disse lekkasjer mellom støvfilter og filterkassett.

Presisjonen for fluorid i støv er normalt dårligere enn for hydrogenfluorid. I denne undersøkelsen er presisjonen henholdsvis rundt 10% for Fstøv og rundt 4% for Fgass i serien for langtidstest av prøvetakningsmetoden.

For å undersøke utbyttet for svovel ved ekstraksjon med NaOH som benyttes rutinemessig ved fluoridbestemmelsene ble 13 filterkassetter av A-serien (eksponert for 1.25 m³ hallgass postsendt til Sunndal Verk for svovelanalyse. Tabell 1 viser svovelmengdene på gassfiltrene før og etter behandling med NaOH.

Resultatene viser at svovelbakgrunnen fra cellulose-materialet er høyt i forhold til avsatt svovel på gassfiltrene. Vi kan likevel pga en utmerket presisjon for XRF regne med at mer enn 95% av svovelet som er fanget opp ekstraheres med varm NaOH.

Ved bestemmelse av svoveldioksid varierer presisjonen fra 11% til 5% ved prøvetakningstider fra henholdsvis 2.5-10 timer ved et nivå på ca. $0.3 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$. I figur 1 og 2 er det skissert hvordan konsentrasjonene av HF og SO_2 varierer over prøvetakingsperiodene for metodestudier og maske/filtertester. Tabell 3 og 4 presenterer alle analytiske data for F^- og SO_2 .

Tabell 1: Svovel som kilocounts (kCPS) før og etter behandling med NaOH.

Prøvetype	Antall filtre	Svovel som kCPS
Før vask Gassfilter G_2	13	10.75 ± 0.13
Etter vask Gassfilter G_2	10	10.67 ± 0.11
Før vask Gassfilter G_1	13	12.56 ± 0.32
Før vask Gassfilter G_1	10	10.75 ± 0.16

Diskusjon

Prøvetaking av HF ved et nivå på $0.3 \text{ mgF}^-/\text{m}^3$ i inntil 10 timer fører ikke til gjennomslag av HF. Ved prøvetaking over 29 timer for testing av maske/filtermateriale ble denne kapasiteten overskredet. Av resultatene for totalt oppsamlet F^- tyder resultatene likevel på at 10% KOH gassfiltre fortsatt fungerer utmerket ved en gjennomsnittlig konsentrasjon over 29 timer på $0.56 \text{ mg}/\text{m}^3$. Det er fortsatt nødvendig å få dokumentert hvordan kapasiteten til KOH impregnerte gassfiltre er for prøvetaking av HF, spesielt gjelder dette ved høye konsentrasjoner av HF.

Langtidstesting av filtermaterialer til Airstream hjelmer viser en begrenset kapasitet for de kommersielle filtrene. Filtre som impregneres med KOH eller NaCOOH har en utmerket kapasitet for oppsamling av HF; gjennomslaget etter 29 timers prøvetaking med en luftgjennomstrømning på ca $0.4 \text{ liter}/\text{cm}^2$ er mindre en henholdsvis 7 og 10 %. Gjennomslaget av støv som inneholder fluorider er neglisjerbart for alle testede materialer.

Kapasiteten til de forskjellige testmaterialene for oppsamling av hydrogenfluorid over kortere intervaller er satt opp i følgende tabell;

Tabell 4: Kapasitet for oppsamling av hydrogenfluorid.

Testmateriale	% Oppfangingskapasitet i perioden		
	6 - 12 timer	12 - 23 timer	23 - 29 timer
Filter Rød Airstream		48	15
Filter Gul Airstream	69	15	1
Filter m/KOH Airstream		97	81
Filter m/ NaCOOH Airstream		97	80

Filter 3M Airhat	66	49
Maske nr.1	18	31
Maske nr.2 3M 9906	94	81

Gassfiltre innsatt med KOH synes å være mindre egnet for prøvetaking av svoveldioksid enn for hydrogenfluorid. Ved lave konsentrasjoner av svoveldioksid ($0.2-0.3 \text{ mg/m}^3$) ser det ut til at kapasiteten på gassfilteret er tilnærmet 100 % over en 8-timers periode for så å reduseres noe de neste 2 timer (maks. gjennomslag 36% av svoveldioksidet i denne perioden). Av figur 1 og 2 går det klart fram at det er samvariasjon mellom hydrogenfluorid og svoveldioksid i hallatmosfæren. De relativt lavere konsentrasjonene av svoveldioksid i atmosfæren i facit og materialtestperioden indikerer et betydelig gjennomslag for svoveldioksid. På grunn av analytiske blindverdi-problemer først og fremst for testmaterialene har svovelresultatene en noe høyere spredning enn resultatene for hydrogenfluorid.

Konklusjon

Prøvetakingsmetoder;

- 10% KOH gassfiltre har tilstrekkelig kapasitet for prøvetaking av HF over et arbeidsskift ved konsentrasjoner rundt 0.3 mg F/m^3 . Oppfangningseffektiviteten er større en 99%.

Ved prøvetaking av HF ved høye nivåer anbefales det at et ekstra gassfilter benyttes inntil kapasiteten er nærmere undersøkt.

- 10% KOH gassfiltre har en begrenset kapasitet for oppsamling av SO_2 . Ved nivåer rundt $0.3 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ er filteret effektivt over et arbeidsskift.

Maske-filtermaterialer;

- De testede materialer viser alle meget begrensede egenskaper for oppsamling av SO_2 .
- 3M maske 9906 viser god kapasitet for HF.
- Kommersielle filtermaterialer for Airstream hjelmer er langt mindre effektive ved langtidsoppsamling av HF enn filtre impregnert med KOH og NaCOOH

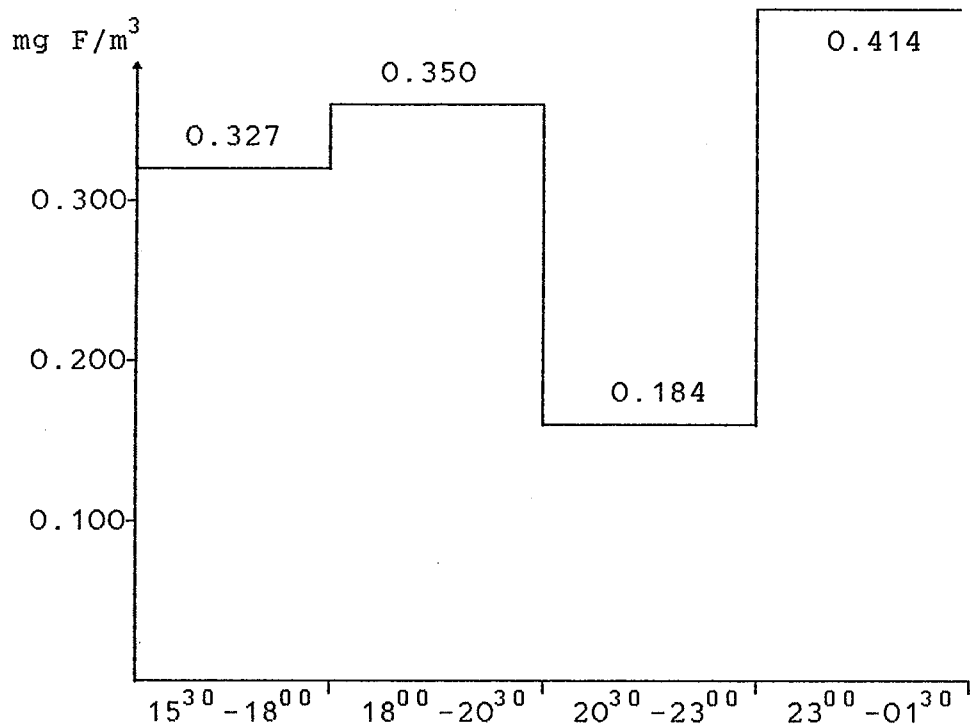
Videre arbeid;

- Det er nødvendig å studere prøvetaking av SO_2 ved bruk av kjemiske gassfiltre nærmere. Resultater framkommet i dette arbeidet tyder på at metoden er foreløpig begrenset til meget lave nivåer av SO_2 .

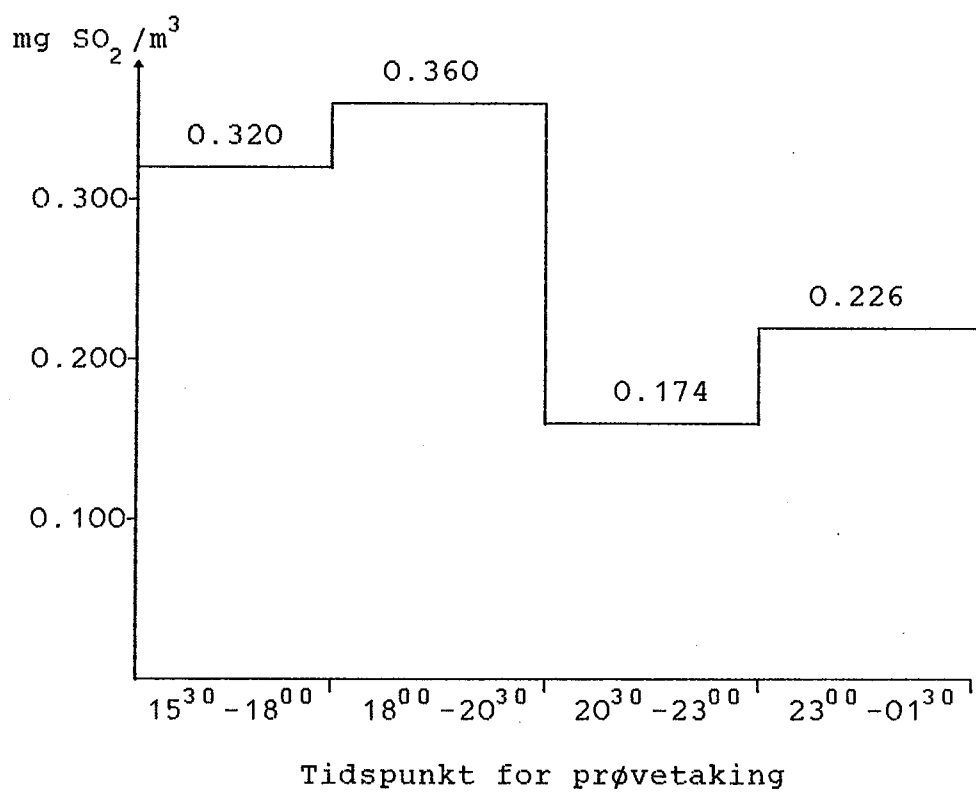
I dette arbeidet bør også effektiviteten av KOH for høye konsentrasjoner av HF studeres nærmere.

FIGUR 1. KONSENTRASJONER AV HF OG SO₂ VED LANGTIDSTESTING.

HYDROGENFLUORID



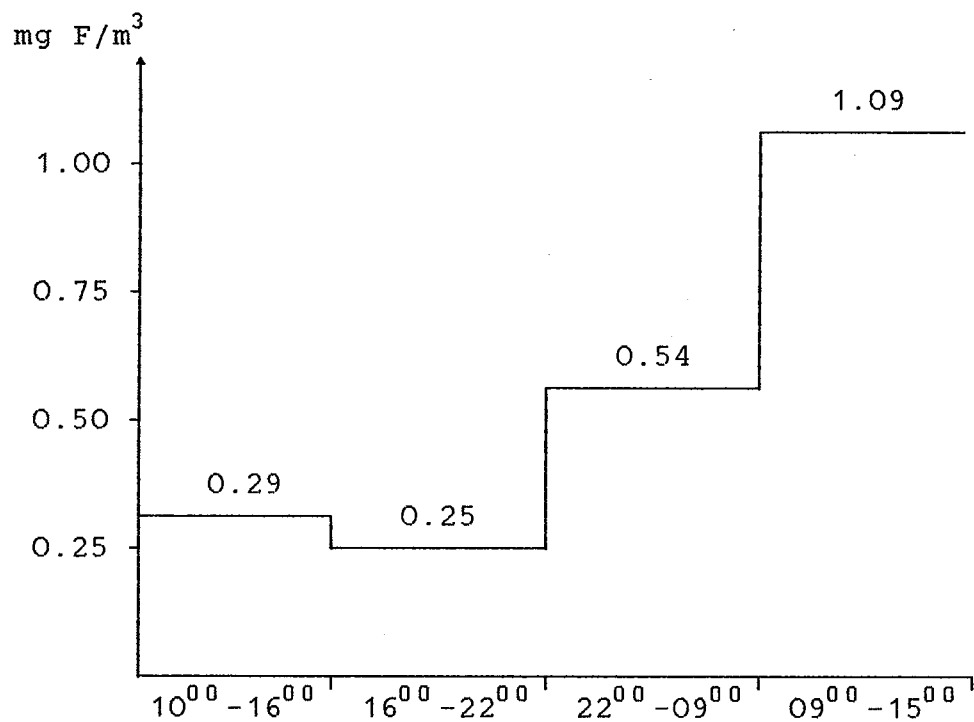
SVOVELDIOKSID



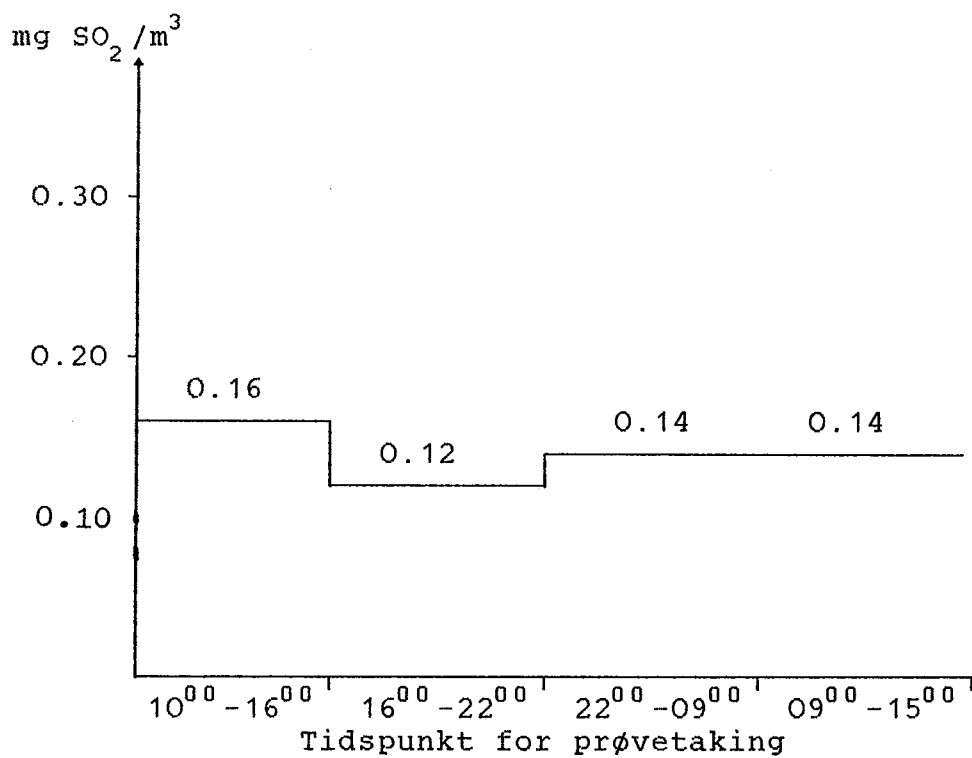
Tidspunkt for prøvetaking

FIGUR 2. KONSENTRASJONER AV HF OG SO₂ VED UTTESTING AV MASKE - OG FILTERMATERIALER.

HYDROGENFLUORID



SVOVELDIOKSID



Tabell 2: Fluoridresultater.

Test	Varighet i timer	Prøvetype M/F=maskefilter S=støvfiltre G ₁ =gassfiltre	Luftvolum i m ³ v=volum n=antall prøver	Oppsamlet F i mg						Konsentrasjon mg/m	% Gjennomsnitt	
				M/F	S	G ₁	G ₂	Total	Fstøv		Fgass	Støv
Langtidstest av prøvetakning med KOH	2.5	S G ₁	0.314	0.023	0.103	0.002	0.128	0.073	0.334	-	2	
	5	S G ₁	0.625	0.061	0.222	0.005	0.288	0.098	0.363	-	2	
	7.5	S G ₁	0.935	0.068	0.279	0.002	0.349	0.073	0.281	-	1	
Facit for maske og filtertester	10	S G ₁	1.244	0.100	0.414	0.006	0.520	0.080	0.338	-	1	
	6	S G ₁	0.75	0.075	0.22		0.29	0.10	0.29			
	12	S G ₁	1.51	0.11	0.41		0.52	0.075	0.27			
Filter Rød Airstream	23	S G ₁	2.85	0.33	1.14		1.47	0.12	0.40			
	29	S G ₁	3.71	0.58	2.08		2.66	0.16	0.56			
	6	M/F S G ₁	0.76	0.31	0.002	0.011	0.31			1	1	
Filter Gul Airstream	12	M/F S G ₁	1.53	0.54	0.002	0.034	0.57			2	8	
	23	M/F S G ₁	2.91	1.06	0.004	0.40	1.46			1	35	
	29	M/F S G ₁	3.75	1.46	0.008	1.20	2.67			1	58	
Filter m/KOH Airstream	6	M/F S G ₁	0.76	0.31	0.006	0.002	0.32			8	1	
	12	M/F S G ₁	1.49	0.50	0.005	0.060	0.56			4	15	
	23	M/F S G ₁	2.86	0.86	0.001	0.68	1.54			<1	60	
Filter m/KOH Airstream	29	M/F S G ₁	3.82	1.23	0.006	1.61	2.85			1	77	
	6	M/F S G ₁	0.65	0.26	0.005	0.001	0.31*			7	0.5	
	12	M/F S G ₁	1.30	0.49	0.006	0.001	0.58*			5	0.2	
Filter m/NaCOOH Airstream	23	M/F S G ₁	2.58	1.33	0.009	0.020	1.50*			3	2	
	29	M/F S G ₁	3.15	2.11	0.012	0.13	2.65*			3	7	
	6	M/F S G ₁	0.67	0.26	0.002	0.001	0.29*			3	0.5	
Filter 3M Airhat	12	M/F S G ₁	1.15	0.35	0.002	0.002	0.47*			2	0.5	
	23	M/F S G ₁	2.48	1.19	0.003	0.020	1.39*			1	2	
	29	M/F S G ₁	3.64	2.05	0.040	0.21	2.34			7	10	
Maske nr.1	6	M/F S G ₁	0.75	0.24	0.009	0.012	0.27			12	5	
	12	M/F S G ₁	1.55	0.45	0.009	0.014	0.47			8	3	
	23	M/F S G ₁	2.93	0.65	0.009	0.26	0.92			3	23	
Maske nr.2 3M 9906	29	M/F S G ₁	3.76	1.14	0.030	0.74	2.91			5	36	
	6	M/F S G ₁	0.76	0.25	0.005	0.022	0.28			7	10	
	12	M/F S G ₁	1.50	0.41	0.010	0.022	0.43			9	5	
Maske nr.2 3M 9906	23	M/F S G ₁	2.90	0.96	0.005	0.62	1.59			2	54	
	29	M/F S G ₁	3.74	1.37	0.008	1.27	2.65			1	61	
	6	M/F S G ₁	0.76	0.37	0.006	0.001	0.38			8	0.5	
Maske nr.2 3M 9906	12	M/F S G ₁	1.55	0.59	0.007	0.001	0.60			6	0.2	
	23	M/F S G ₁	2.92	1.40	0.010	0.047	1.46			3	4	
	29	M/F S G ₁	3.82	2.30	0.012	0.22	2.53			5	11	

* Totalmengde korrigert for lavere luftgjennomstrømning

Tabell 3: Svoveldioksidresultater.

Test	Varighet i timer	Prøvetype M/F=maske-filtre S=støvfiltre G=gassfiltre	Luftvolum i m ³ v=volum n=antall prøver	Oppsamlet SO ₂ i mg						Konsentrasjon mg/m	% Gjennomsnitt
				M	F	S	G ₁	G ₂	Total		
Langtidstest av prøvetaking med KOH	2.5	S G ₁ G ₂	0.314	14	0.100	<0.002	0.100	0.318	<2		
	5	S G ₁ G ₂	0.625	15	0.212	<0.002	0.212	0.339	<1		
	7.5	S G ₁ G ₂	0.934	15	0.266	<0.002	0.266	0.285	<1		
Facit for maske og filtertester	10	S G ₁ G ₂	1.244	9	0.336	0.040	0.376	0.302	11		
	6	S G ₁	0.75	3	0.029	0.13	0.16	0.17			
	12	S G ₁	1.51	3	0.029	0.22	0.25	0.15			
	23	S G ₁	2.85	4	0.048	0.41	0.46	0.14			
	29	S G ₁	3.71	3	0.069	0.53	0.60	0.14			
Filter Rød Airstream	6	M/F S G ₁	0.77	1	0.14	0.05	0.19	0.38			
	12	M/F S G ₁	1.53	2	0.18	0.13	0.31	0.59			
	23	M/F S G ₁	2.91	3	0.28	0.31	0.59	0.76			
Filter Gul Airstream	29	M/F S G ₁	3.75	3	0.33						
	6	M/F S G ₁	0.76	2	0.066	0.094	0.16	0.72			
	12	M/F S G ₁	1.49	2	0.11	0.14	0.25	0.64			
Filter m/KOH Airstream	23	M/F S G ₁	2.86	3	0.21	0.31	0.52	0.76			
	29	M/F S G ₁	3.82	3	0.24	0.39	0.63	0.74			
	6	M/F S G ₁	0.65	2	0.079	0.060	0.16*	0.53 **			
Filter m/NaCO ₃ Airstream	12	M/F S G ₁	1.30	2	0.14	0.078	0.22*	0.40 **			
	23	M/F S G ₁	2.58	3	0.30	0.16	0.46*	0.43 **			
	29	M/F S G ₁	3.15	3	0.38	0.26	0.64*	0.57 **			
Filter 3M Airhat	6	M/F S G ₁	0.58	1	0.023	0.066	0.12*	0.68**			
	12	M/F S G ₁	1.15	2	0.036	0.11	0.20*	0.67**			
	23	M/F S G ₁	2.48	2	0.060	0.34	0.46*	0.95**			
	29	M/F S G ₁	3.64	2	0.072	0.49	0.57*	0.94**			
Maske nr.1	6	M/F S G ₁	0.75	2	0.11	0.034	0.14	0.26			
	12	M/F S G ₁	1.52	2	0.19	0.03	0.22	0.46			
	23	M/F S G ₁	2.94	3	0.31	0.15	0.46	0.70			
	29	M/F S G ₁	3.76	3	0.44	0.26	0.70	0.49			
Maske nr.2 3M 9906	6	M/F S G ₁	0.76	2	0.19	0.088	0.27	0.68			
	12	M/F S G ₁	1.50	2	0.12	0.15	0.27	0.68			
	23	M/F S G ₁	2.91	3	0.20	0.23	0.43	0.56			
	29	M/F S G ₁	3.74	3	0.23	0.25	0.48	0.47			
Totalmengde korrigert for lavere luftgjennomstrømning ** % Gjennomsnitt korrigert for lavere luftgjennomstrømning	6	M/F S G ₁	0.76	2	0.16	0.066	0.23	0.51			
	12	M/F S G ₁	1.55	2	0.18	0.12	0.30	0.55			
	23	M/F S G ₁	2.92	3	0.20	0.20	0.40	0.49			
29	M/F S G ₁	3.82	2	0.31	0.27	0.58	0.51				

* Totalmengde korrigert for lavere luftgjennomstrømning

** % Gjennomsnitt korrigert for lavere luftgjennomstrømning