



12/11/2012

Draft compendiumprocedure: Natchemische bepaling van SO_x in een gaskanaal

W. Swaans, G. Otten, G. Lenaers

Inleiding

- » Algemene EGW voor SO_x in bijlage 4.4.2 van Vlarem II: indien SO₃ aanwezig, dan dient dit ook mee gemeten te worden

stoffen, bij een massastroom per stof van 5 kg/u of meer:			
- SO _x (als SO ₂)	500,0 mg/Nm ³	ISO 7935 (preformantiekarakteristieken van automatische toestellen)	NBN T95-201 en ISO 7934 VDI 2462
NO _x (als NO ₂)	500,0 mg/Nm ³	ISO 7935	NBN T95-201

- » Sectorale bepalingen: EGW voor SO₂ of SO₃ (Vlarem II hoofdstuk 5.7.3 productie H₂SO₄: EGW voor SO₃)

toepassing van het dubbelcontactprocedé.]

§ 5. In afwijking van de bepalingen van hoofdstuk 4.4., gelden volgende emissiegrenswaarden voor:

- 1° zwaveldioxyde: 1.700 mg/Nm³ onverminderd de in artikel 5.7.5.1. voorgeschreven omzettinggraad;
- 2° zwaveltrioxyde:
 - bij constante omstandigheden: 60 mg/Nm³;
 - in de overige gevallen: 120 mg/Nm³;

§ 6. [...]

HCl			
4. gasvormige anorganische fluoriden, uitgedrukt in HF	4	2	1
5. zwaveldioxyde, uitgedrukt in SO ₂	200	50	50
6. stikstofoxiden (NO _x), uitgedrukt in NO ₂			400
- voor bestaande verbrandingsinstallaties met een	-	-	

Inleiding

- » Verbrandingsgassen: weinig SO_3 en typisch veel water (dus hoger zuurdauwpunt → hogere temperatuur vereist om condensatie van SO_3 te vermijden)
- » Chemische processen: weinig of geen water (zoals zwavelzuurproductie bv), meer SO_3

Inleiding

- » EN 14791 (2005): norm voor het meten van SO_2 bij afvalverbranding en grote stookinstallaties (SO_3 is een interferent en wordt meegemeten)
 - Steeds gebruik van een filter - filter in of buiten de schouw; bij gevaar voor condensatie buiten de schouw op 120°C of 20°C hoger dan het (zuur)dauwpunt van de gassen
 - Bij verwarming op 120°C zullen aërosolen die bij een lagere temperatuur van het afgas bestaan gaan vervluchtigen

Inleiding

- » NBN T95-201 (1981): voor de meting van $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ en SO_2 in procesemissies
- Isokinetische monsterneming
 - Filtratie bij de temperatuur van het afgas (stof en het grootste deel van de zwavelzuurdruppels worden op de filter tegengehouden) = filtratie van de zwavelzuuraërosolen bij dezelfde temperatuur van de gasstroom
 - SO_3 (+ eventueel resterend H_2SO_4) wordt geabsorbeerd in 2-propanol; SO_2 in H_2O_2
 - Analyse van sulfaat op de filter en in de oplossingen (titratie met bariumperchloraat)

Inleiding

- » NBN T95-202 (1981): voor de meting van SO_3 en SO_2 in verbrandingsgassen
- Van toepassing op gasemissies met een temperatuur hoger dan 250°C afkomstig van verbrandingsprocessen
 - Verwarmde filter om de deeltjes tegen te houden (rechte sonde die op een temperatuur van tenminste 250°C wordt gehouden en waarin zich vooraan een filterpatroon bevindt)- bij deze hoge temperatuur zal alle H_2SO_4 als SO_3 aanwezig zijn
 - SO_3 wordt gecondenseerd in een condensor die op een temperatuur tussen 70 en 90°C gehouden wordt (uitgerust met een filterpatroon)
 - SO_2 wordt geabsorbeerd in een 3% H_2O_2 -oplossing
 - Analyse van sulfaat in de oplossingen (titratie met bariumperchloraat)

Inleiding

- » VDI 2462 Blatt 7 (2-propanolmethode): is teruggetrokken
 - Gaf overschatting van de SO_3 -meetwaarden
 - Oorzaak niet vermeld
 - Waarschijnlijk ten gevolge van het achterblijven van SO_2 in de 2-propanol (werd ook aangegeven door een labo + in literatuur)

Inleiding

- » VDI 2462 Blatt 2 (2011): voor de meting van SO_3 in rookgassen met waterdamp – condensatiemethode
 - Toepassingsbereik: bepaling van gasvormig SO_3 in vochtige uitlaatgassen van verbrandingsprocessen en andere industriële processen; methode is niet toepasbaar voor droge uitlaatgassen zoals bijvoorbeeld de H_2SO_4 productie
 - SO_3 emissies bij gebruik van sulfer-rijke brandstoffen
 - Verwarmde sonde met filter verwarmd tot ongeveer 250°C ($>$ zuurdauwpunt van het gas zodat SO_3 gasvormig is aan de ingang van de condensor
 - SO_3 wordt als H_2SO_4 in een temperatuurgecontroleerde condensor tussen $80\text{-}95^\circ\text{C}$ afgescheiden
 - De condensor wordt gespoeld en op sulfaat geanalyseerd (titratie of ionchromatografie)

Draft compendiummethode SOx natchemisch

- » Van toepassing voor de natchemische bepaling van SOx, SO₂ en SO₃ en H₂SO₄+SO₃
- » Zowel voor procesemissies als voor emissies van verbrandingsgassen (wel specifieke methoden)
- » Bemonsteringsopstelling wordt bepaald door de EGW die voor een bepaalde installatie van toepassing is (SOx of SO₂/SO₃ afzonderlijk)
- » Met uitzondering van verschillen in de bemonsteringsopstelling, moet steeds aan de vereisten van de EN 14791 voldaan zijn -o.a. de performantiecriteriën die in de EN 14791 gespecificeerd worden voor:
 - Onzekerheid op het bemonsterd volume ($\leq 2\%$), temperatuur ($\leq 2,5K$) en druk aan gasmeter ($\leq 1\%$ van de absolute druk);
 - Maximaal lek ($\leq 2\%$ van het nominaal aanzuigdebiet);
 - Veldblanco ($\leq 10\%$ van de EGW)
 - Absorptie-efficiëntie ($> 95\%$)

Draft compendiummethode SOx natchemisch

» Analysemethoden:

- Methoden uit de EN 14791 (Ionchromatografie; titratie met bariumperchloraat)
- NEN 6604 (discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie)

EGW	Te volgen meetprincipe uit norm/procedure	Bemonsterings-opstelling (meetprincipe)
Procesemissies + emissies van verbrandingsgassen		
1) Voor SO _x (en ook SO ₃ in de gasstroom aanwezig)	EN 14791 (natchemisch)	<p>Indien risico op condensatie: verwarmde sonde op minstens 120°C of 20°C boven het (zuur)dauwpunt v.d. gassen</p> <p>Filter (kwarts, PTFE, keramisch) in de schouw: enkel bij afwezigheid van druppels en indien de rookgastemperatuur 20°C boven het (zuur)dauwpunt Anders filter buiten de schouw op minstens 120°C of 20°C boven het (zuur)dauwpunt Efficiëntie dient te voldoen aan EN 14791</p>

EGW	Te volgen meetprincipe uit norm/procedure	Bemonsterings-opstelling (meetprincipe)
Procesemissies + emissies van verbrandingsgassen		
1) Voor SO _x (en ook SO ₃ in de gasstroom aanwezig)	EN 14791 (natchemisch)	<p>Filter: indien H₂SO₄+SO₃ gemeten dient te worden, dan analyse van de filter op sulfaat</p> <p><u>Of bij aanwezigheid sulfaten</u>: filter verwarmen tot boven het dauwpunt van H₂SO₄ en geen analyse filter (aangewezen temperatuur: zie verder)</p> <p>2 WF/impingers met 0,3 of 3,0% H₂O₂ absorptie-oplossing voor SO_x</p>

EGW	Te volgen meetprincipe uit norm/procedure	Bemonsterings-opstelling (meetprincipe)
Alternatief voor procesemissies		
<p>1) Voor SO_x (en ook SO₃ in de gasstroom aanwezig)</p>	<p>SO₂+SO₃ volgens NBN T95-201 (voor chemische processen)</p> <p>NBN T 95-201: Enkel bij afwezigheid sulfaten (analyse filter)</p>	<p>Sonde met kwartswolfiler in of buiten de schouw op de temperatuur van het afgas (voor de H₂SO₄-aërosolen/stof)</p> <p>Indien H₂SO₄+SO₃-meting: analyse filter of filter weglaten</p> <p>+2 WF/impingers met gekoelde <u>2-propanoloplossing 80%</u> (voor SO₃)</p> <p>+ 2 WF/impingers met 3% <u>H₂O₂ oplossing</u> (voor SO₂)</p> <p>Eventueel weglaten van 2-propanoloplossing</p>

EGW	Te volgen meetprincipe uit norm/procedure	Bemonsterings-opstelling (meetprincipe)
Alternatief voor procesemissies		
<p>1) Voor SO_x (en ook SO₃ in de gasstroom aanwezig)</p>	<p>SO₂ continu volgens LUC/II/001</p> <p>+SO₃ natchemisch volgens NBN T95-201 (voor chemische processen)</p> <p>NBN T 95-201: Enkel bij afwezigheid sulfaten (analyse filter)</p>	<p>SO₂ met NDUV/NDIR-monitoren</p> <p>SO₃: sonde met kwartswolfilter in of buiten de schouw op de temperatuur van het afgas (voor de H₂SO₄-aërosolen/stof)</p> <p>Indien H₂SO₄+SO₃-meting: analyse filter of filter weglaten</p> <p>+2 WF/impingers met <u>gekoelde 2-propanoloplossing 80%</u> (voor SO₃)</p> <p>+ 2 WF/impingers met <u>3% H₂O₂ oplossing</u> (voor SO₂)</p>

EGW	Te volgen meetprincipe uit norm/procedure	Bemonsterings-opstelling (meetprincipe)
Procesemissies + emissies van verbrandingsgassen		
2) Voor SO _x (zonder aanwezigheid van SO ₃ in de gasstroom)	SO ₂ continu volgens LUC/II/001	SO ₂ met NDUV/NDIR monitoren
	Of EN 14791 (natchemisch)*	Zie 1)

* Niet als de voorkeursmethode beschouwd wegens beperkte nauwkeurigheid (20%) en trage respons

EGW	Te volgen meetprincipe uit norm/procedure	Bemonsterings-opstelling (meetprincipe)
Procesemissies + emissies van verbrandingsgassen		
3) Voor SO ₂	SO ₂ continu volgens LUC/II/001	SO ₂ met NDUV/NDIR monitoren
	Of EN 14791 (natchemisch)*	Zie 1)

* Niet als de voorkeursmethode beschouwd wegens beperkte nauwkeurigheid (20%) en trage respons

EGW	Te volgen meetprincipe uit norm/procedure	Bemonsterings-opstelling (meetprincipe)
Procesemissies		
4) Afzonderlijke EGW voor SO ₂ en SO ₃	<p>SO₂/SO₃ natchemisch volgens NBN T95-201 (voor chemische processen)</p> <p>NBN T 95-201: Enkel bij afwezigheid sulfaten (analyse filter)</p>	<p>Sonde met kwartswolfilter in of buiten de schouw op de temperatuur van het afgas (voor de H₂SO₄-aërosolen/stof)</p> <p>Indien H₂SO₄+SO₃-meting: analyse filter of filter weglaten</p> <p>+2 WF/impingers met <u>gekoelde 2-propanoloplossing 80% (voor SO₃)</u></p> <p>+ 2 WF/impingers met <u>H₂O₂ oplossing (voor SO₂)</u></p>

EGW	Te volgen meetprincipe uit norm/procedure	Bemonsterings-opstelling (meetprincipe)
Alternatief voor procesemissies		
<p>4) Afzonderlijke EGW voor SO₂ en SO₃</p>	<p>SO₂ continu volgens LUC/II/001 + SO₃ natchemisch volgens NBN T95-201 (chemische processen)</p> <p>NBN T 95-201: Enkel bij afwezigheid sulfaten (analyse filter)</p>	<p>SO₂: NDUV/NDIR monitoren</p> <p>SO₃: sonde met kwartswolfilter in of buiten de schouw op de temperatuur van het afgas (voor de H₂SO₄-aërosolen/stof)</p> <p>Indien H₂SO₄+SO₃-meting: analyse filter of filter weglaten</p> <p>+2 WF/impingers met <u>gekoelde 2-propanoloplossing 80%</u> (voor SO₃)</p> <p>+ 2 WF/impingers met 3% <u>H₂O₂ oplossing</u> (voor SO₂)</p>

EGW	Te volgen meetprincipe uit norm/procedure	Bemonsterings-opstelling (meetprincipe)
Verbrandingsgassen		
4) Afzonderlijke EGW voor SO ₂ en SO ₃	SO ₂ /SO ₃ natchemisch volgens NBN T95-202 (voor verbrandingsgassen)	<p>Sonde/filter (voor deeltjes bv sulfaten) op minstens 250°C</p> <p>+ condensorvat op een temperatuur tussen 70-90°C (condensatie SO₃)</p> <p>+ 2 WF/impingers met 3% <u>H₂O₂ oplossing</u> (voor SO₂)</p>

Draft compendiummethode SOx natchemisch

» Opmerkingen

- » Weglaten van de filter kan momenteel enkel voor procesemissies waar geen sulfaten aanwezig zijn
- » Analyse van de filter met H_2SO_4 -druppels enkel zinvol indien geen sulfaten op de filter aanwezig; anders overschatting
- » Bij aanwezigheid van sulfaten: filter voldoende verwarmen tot boven het dauwpunt van H_2SO_4 zodat dit in de 2-propanol wordt bemonsterd (en geen analyse van de filter meer)
- » NBN T95-202 voor verbrandingsgassen: voor gasemissies met een temperatuur $> 250^\circ\text{C}$: bij een dergelijke hoge temperatuur zal alle H_2SO_4 als SO_3 aanwezig zijn en dus geen analyse van de filter

Draft compendiummethode SOx natchemisch

» Opmerkingen

- » Niet de bedoeling om veiligheidsinstructies op te nemen in het Compendium Lucht

Draft compendiummethode SO_x natchemisch

» Ter bespreking

- » Temperatuur filter bij aanwezigheid van sulfaten in de gasstroom op 200°C verwarmd in de schouw (ref. document VBG) versus sonde/filter op 250°C volgens NBN T95-202 voor verbrandingsgassen
- » Meten van SO₂/SO₃ afzonderlijk bij procesemissies in aanwezigheid van sulfaten is momenteel niet voorzien: indien dit voorkomt gebruik externe filter (vlakfilter !) op 200 of 250°C (?) + 2 impingers met isopropanol + 2 impingers met H₂O₂ (NBN T95-201)
- » Purgeren van impingers met 2-propanol na de monsterneming om achtergebleven SO₂ te verwijderen ?
- » Gebruik van een extra filter na de impingers met 2-propanol ?
- » Condensatiemethode met interne filter op 200°C altijd als voorkeursmethode (ook bij procesemissies ?)