

Natchemische bepaling van SO_x in een geleide gasstroom

INHOUD

1	Toepassingsgebied	3
2	Aanvullingen bij de normen	7
3	Validatie	8
4	Bepaling van de meetonzekerheid	8
5	Referenties	9

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure is van toepassing voor de natchemische bepaling van SOx en SO₂ en SO₃ [...] in een geleide gasstroom. De bemonsteringsopstelling wordt bepaald door de emissiegrenswaarde die voor een bepaalde installatie van toepassing is (SOx of SO₂/SO₃ afzonderlijk). In Tabel 1 zijn de verschillende bemonsteringsopstellingen in functie van de geldende emissiewaarden opgenomen. In deze tabel wordt eveneens verwezen naar de continue meetmethode voor SO₂ met NDUV- of NDIR-monitoren. De voorliggende compendiumprocedure heeft enkel betrekking op de natchemische bemonsteringen. De continue meting van SO₂ is beschreven in procedure LUC/II/001. De beslissingsboom voor de selectie van de monsternemingsmethode is eveneens weergegeven in Figuur 1.

Met uitzondering van verschillen in de bemonsteringsopstelling, moet steeds aan de vereisten van de EN 14791 voldaan zijn, tenzij andere of aanvullende eisen in deze compendiumprocedure onder 2 worden opgelegd.

Tabel 1: Toe te passen bemonsteringsmethoden voor SO_x in een gasstroom i.f.v. de geldende EGW

EGW	Te volgen meetprincipe uit norm/procedure	Bemonsteringsopstelling (meetprincipe)	Toegelaten analysemethoden
1) voor SO _x (ook SO ₃ in de gasstroom aanwezig)	<p><u>Procesemissies + emissies van verbrandingsgassen:</u></p> <p>EN 14791 (natchemisch) + nageschakelde glasvezel vlakfilter</p>	<ul style="list-style-type: none"> – Indien risico op condensatie: Verwarmde sonde op minstens 120°C en minstens 20°C hoger dan het zuurdauwpunt van de gassen – Filter (kwarts, PTFE, keramisch) in de schoorsteen (enkel bij afwezigheid van druppels en indien de afgastemperatuur minstens 20°C boven het zuurdauwpunt ligt) of buiten de schoorsteen op minstens 120°C en minstens 20°C hoger dan het zuurdauwpunt (efficiëntie > 99,5% bij een testaërosol met een mediane diameter van 0,3 µm)* – 2 wasflessen/impingers met 0,3 of 3,0% H₂O₂-absorptie-oplossing** – 1 nageschakelde glasvezel vlakfilter die na de bemonstering bij de H₂O₂ oplossing gevoegd wordt. 	Bepaling van sulfaat volgens de methoden uit EN 14791 (IC/Thorin-methode=titratie met bariumperchloraat) Of Discreet analysesysteem (zie §2)
	[...]	[...]	[...]
2) voor SO _x zonder aanwezigheid van SO ₃ in de gasstroom	SO ₂ continu volgens LUC/II/001 Of EN 14791 (natchemisch)***	SO ₂ met NDUV/NDIR monitoren Zie 1) zonder de nageschakelde glasvezel vlakfilter	Zie 1)
3) voor SO ₂	SO ₂ continu volgens LUC/II/001 Of EN 14791 (natchemisch)***	SO ₂ met NDUV/NDIR monitoren Zie 1) zonder de nageschakelde glasvezel vlakfilter	Zie 1)
4) Afzonderlijke EGW voor SO ₂ /SO ₃	[...] <u>Bij verbrandingsgassen:</u> NBN T 95-202	[...] Sonde/filter (voor deeltjes) op minstens 250°C-	[...] Bepaling van sulfaat volgens de

EGW	Te volgen meetprincipe uit norm/procedure	Bemonsteringsopstelling (meetprincipe)	Toegelaten analysemethoden
	(temperatuur gasemissie > 250°C)	condensorvat**** op een temperatuur tussen 70-90°C (voor SO ₃)-2 wasflessen/impingers met 3% H ₂ O ₂ (voor SO ₂)	methoden uit EN 14791 (IC/Thorin-methode=titratie met bariumperchloraat) Of discreet analysesysteem (zie §2)

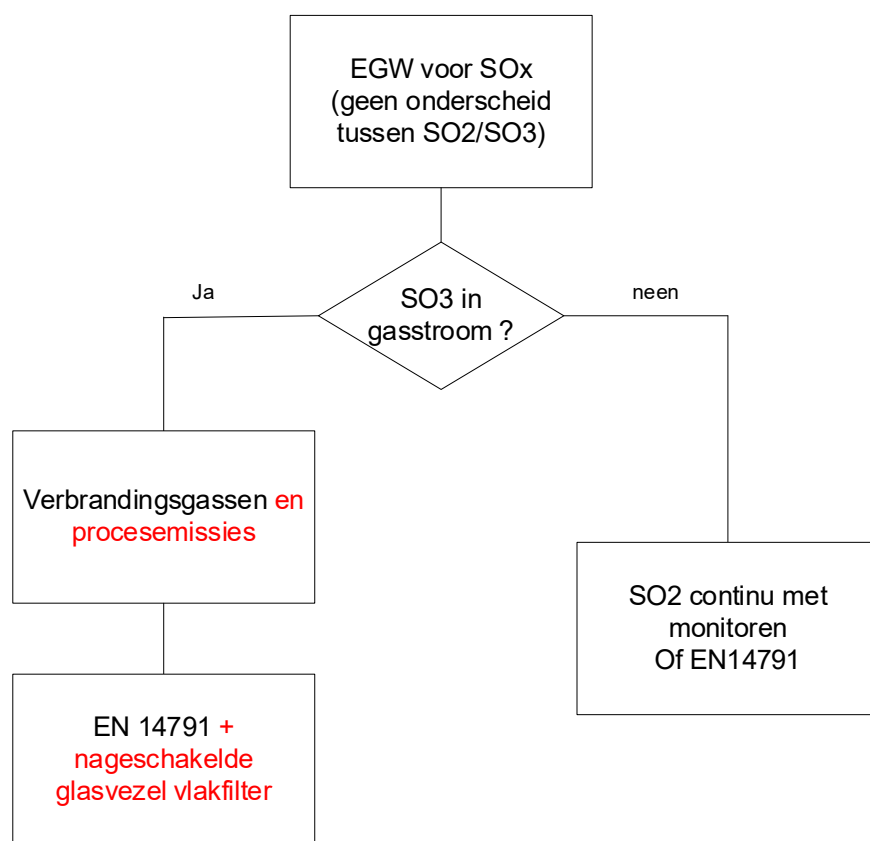
* In plaats van een filter die tot minstens 20°C boven het dauwpunt van zwavelzuur verwarmd wordt kan alternatief standaard geopteerd worden voor een "veilige" temperatuur van 200°C.

**Het gebruik van 0,3% H₂O₂ absorptievloeistof is volgens de Europese norm EN 14791 tot 1 000 mg SO₂/m³ gevalideerd, het gebruik van 3,0% H₂O₂ absorptievloeistof tot 2 000 mg SO₂/m³.

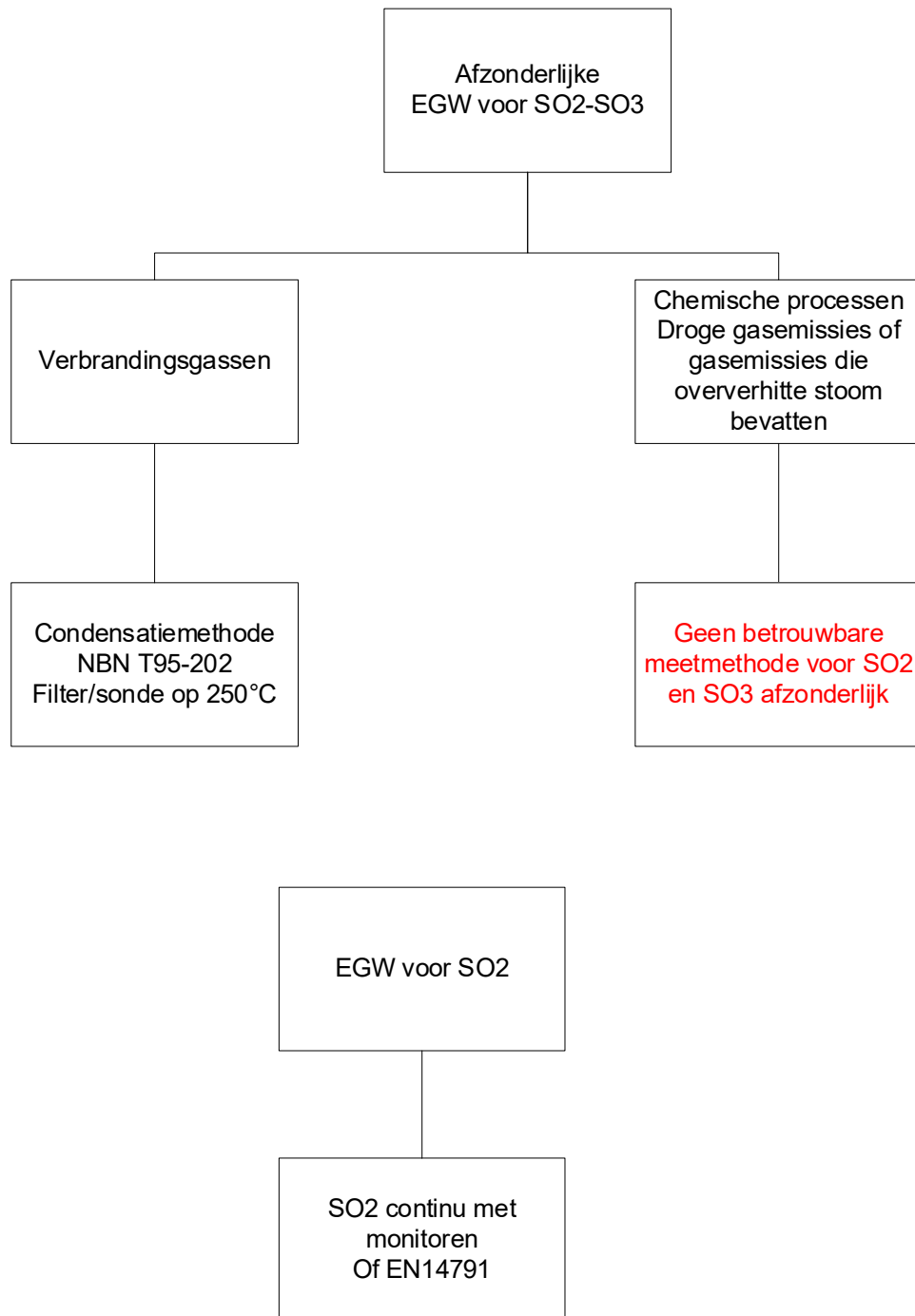
[...]

*** De natchemische SO₂ bepaling conform EN 14791 heeft een beperkte nauwkeurigheid (20%) en trage respons. EN 14791 kan voor de goedkeuring van vast opgestelde meettoestellen alleen worden toegepast indien via validatie of ringtesten werd aangetoond dat aan de strengere nauwkeurigheidsvereiste van 15% kan worden voldaan. [...]

**** Naast het condensorvat conform de NBN T 95-202 is de condensor van de VDI 2462 Part 2 eveneens toegelaten.



Figuur 1: Beslissingsboom bemonstering i.f.v. de geldende EGW (deel 1)



Figuur 1: Beslissingsboom bemonstering i.f.v. de geldende EGW (deel 2)

2 AANVULLINGEN BIJ DE NORMEN

- Alternatief mag SO₂ ook steeds continu (met monitoren) gemeten worden volgens LUC/II/001, voor verbrandingsgassen parallel met een natchemische SO₃-meting volgens [...] de NBN T 95-202 [...].
- Er moet steeds voldaan zijn aan de performantiecriteriën die in de EN 14791 gespecificeerd zijn:
 - het maximale lek in het monsternemingsysteem: ≤ 2,0% van het nominale aanzuigdebiet;
 - de veldblanco: ≤ 10,0% van de EGW;
 - absorptie-efficiëntie (zie verder);
- De maximum toegelaten relatieve uitgebreide onzekerheid van de gasvolumemeter en van de temperatuur- en drukmeting ter hoogte van de gasmeter is opgenomen in procedure LUC/0/005.
- Koude punten tussen het filterhuis en de wasflessen moeten vermeden worden aangezien deze SO₂-verliezen kunnen veroorzaken; delen tussen de filter en de wasflessen die niet verwarmd zijn, moeten na de bemonstering gespoeld worden en deze spoelvloeistof moet dan mee geanalyseerd worden. Bij gebruik van een opstelling met zijstroom dient alles voor het T-stuk en het T-stuk steeds verwarmd te worden om condensatie te vermijden. Indien SO₂ en SO₃ afzonderlijk bepaald moeten worden, dan mogen geen koude punten aanwezig zijn. Het spoelsel kan in dat geval namelijk niet aan de SO₂- of SO₃-fractie toegewezen worden.
- [...]
- Indien SO_x bepaald moet worden in aanwezigheid van SO₃, dan dient het laboratorium te kunnen aantonen dat de temperatuur tijdens de meting minstens 20°C boven het zuurdauwpunt lag of alternatief kan standaard geopteerd worden voor een “veilige” temperatuur van 200°C. [...]
- [...]
- [...]
- De voorwaarden waarbij de gasvormige componenten in niet-verzadigde gasstromen op 1 punt gemeten mogen worden, zijn in de procedure ‘Essentiële kwaliteitsvereisten voor emissiemetingen’ (LUC/0/005) opgenomen. Indien hieraan niet voldaan is, dan moet een rastermeting op de punten van NBN EN 15259 worden uitgevoerd.
- Bij aanwezigheid van druppeltjes is altijd een isokinetische bemonstering en een rastermeting vereist volgens NBN EN 15259.
- Een veldblanco moet steeds genomen, geanalyseerd en gerapporteerd worden.
- De voorwaarden voor uitvoering van de lekttest staan beschreven in de procedure ‘Essentiële kwaliteitsvereisten bij emissiemetingen’ (LUC/0/005).
- Als analysemethode voor de bepaling van sulfaat in de absorptie-oplossing dient één van de methoden uit de norm EN 14791 gevolgd te worden (ionchromatografie/titratie met bariumperchloraat in aanwezigheid van thordin als indicator). De werkwijze, het meetbereik en mogelijke interferenties zijn in deze norm beschreven. Alternatief kan eveneens een discreet analysesysteem met spectrofotometrische detectie toegepast worden (volgens WAC/III/C/002).
- De kalibratiestandaarden bij de analyse moeten steeds worden aangemaakt in eenzelfde medium als waarin de stalen gemeten worden, tenzij kan aangetoond worden dat het

- medium geen invloed heeft. In ieder geval dient bij iedere analysereeks steeds een controlestandaard in het medium van de stalen meegenomen te worden.
- Bij toepassing van een discreet analysesysteem, dient per meetplaats minstens éénmalig en bij elke belangrijke proceswijziging aangetoond te worden dat er geen matrixinterferentie is door:
 - Analyse van het staal met minimum 1 dopering waarvan de bias t.o.v. de theoretische waarde max. 10% mag bedragen.
 - Het uitvoeren van minstens 2 verdunningen van hetzelfde monster waarvan de verdunningsfactor minstens een factor 2 verschilt, resulterend in 2 meetresultaten binnen het meetgebied die max. 10% van elkaar verschillen.
 - De efficiëntie van de wasflessen/impingers moet minstens bij de gekozen bemonsteringsuitrusting en bemonsteringscondities (aanzuigdebiet, tijd) bepaald worden door afzonderlijke analyse van de absorptie-oplossing uit de laatste wasfles/impinger. Het gasdebiet, vulling met vloeistof, de vorm en diameter van de tip, en afstand tot de bodem zijn kritische parameters. De vereisten voor de absorptie-efficiëntie zijn opgenomen in de EN 14791 (paragraaf [...] 6.2.6, 7.2 en 8.9).

3 VALIDATIE

In het algemeen moet een meetmethode in het kader van Vlareem toepasbaar zijn tussen 0,1 keer en 3 keer de emissiegrenswaarde. Voor normmethodes moeten volgende parameters gevalideerd worden:

- (Intra-) reproduceerbaarheid;
- Juistheid, bijvoorbeeld uit ringtestgegevens;
- Werkgebied;
- Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens;
- Meetonzekerheid;

Indien mogelijk dienen deze prestatiekenmerken gevalideerd te worden voor de combinatie van bemonstering en aansluitende analyse. Indien niet mogelijk dient de validatie minimaal op de analysemethode uitgevoerd te worden en dit conform de procedure [...] WAC/VI/A/001. In deze procedure zijn eveneens definities voor de verschillende prestatiekenmerken opgenomen.

4 BEPALING VAN DE MEETONZEKERHEID

Elk erkend laboratorium dient te beschikken over een evaluatie van de meetonzekerheid waarbij rekening moet gehouden worden met de bijdragen van de bemonstering enerzijds en van de analyse anderzijds. EN-14791 [...] bevat een evaluatie van de meetonzekerheid voor de SO₂-concentratie in de gasstroom volgens de "Guide to the expression of uncertainty of measurement" of kortweg GUM die als basis kan gehanteerd worden. Alternatief is een berekening van de meetonzekerheid volgens de "top-down" methode die in procedure [...] WAC/VI/A/002 beschreven wordt, eveneens toegelaten.

5 REFERENTIES

EN 14791: [...] 2017

Stationary source emissions – Determination of mass concentration of sulphur dioxide – Reference method

[...]

NBN T 95-202: 1981

Bepaling van de concentratie aan zwaveltrioxide en van de concentratie aan zwaveldioxide van verbrandingsgassen

VDI 2462 Part 2: 2011

Determination of sulphur trioxide in water vapour containing exhaust gas
Condensation method

[...]

NBN EN 15259: 2007

Luchtkwaliteit - Meting van emissies van stationaire bronnen – Eisen voor meetvlakken en meetlokaties en voor doelstelling, meetplan en rapportage van de meting

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC)
Essentiële kwaliteitsvereisten voor emissiemetingen (LUC/0/005)

<http://www.emis.vito.be/lne-erkenningen-lucht>

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/lucht-gop/compendium-luc>

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC)

Bemonstering voor afgassen en analyse van CO, CO₂, SO₂, NO_x, O₂ en TOC met monitoren (LUC/II/001)

Bepaling van ionen met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie – ammonium, chloride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat

WAC/III/C/002

<http://www.emis.vito.be/lne-erkenningen-water>

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/water-gop/compendium-wac>

Methode WAC/VI/A/001

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC)
Prestatiekenmerken

<https://emis.vito.be/nl/lne-erkenningen-water>

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/water-gop/compendium-wac>

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC)

Methode WAC/VI/A/002

Meetonzekerheid

<https://emis.vito.be/nl/lne-erkenningen-water>

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/water-gop/compendium-wac>

NBN ENV 13005: 2003

Leidraad voor de bepaling en aanduiding van de meetonzekerheid

Guide to the expression of uncertainty in measurement

ISO/IEC Guide 98-3: 2008 Uncertainty of measurement - part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement

Jack Bionda. Flue Gas SO₃ determination- Importance of Accurate Measurements in Light of Recent SCR Market Growth. Conference on SCR and SNCR Reduction NOx control, Pittsburgh, PA, May 15-16, 2002