Eindrapport

Meetproblematiek SO2, SO3 en H2SO4

W. Swaans, G. Lenaers, R. Brabers, B. Baeyens, W. Aerts, J. Daems, N. Moonen, A. Cluyts, C. Vanhoof

Studie uitgevoerd in opdracht van: Departement Omgeving
2023/HEALTH/R/2996
Juli 2023

VITO NV
Boeretang 200 - 2400 MOL - BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 - Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be - www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 375-1117354-90 ING
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB

SAMENVATTING

Voor de bepaling van SOx in emissies is in Vlaanderen compendiumprocedure LUC/III/008 van toepassing. Afhankelijk van welke component(en) dienen bepaald te worden en van de herkomst/samenstelling van de afgassen wordt in deze compendiumprocedure zoveel mogelijk naar relevante normen verwezen.

Er is slechts 1 EN norm nl. EN 14791 voor de bepaling van SO_x beschikbaar. Indien een EGW voor SO_X van toepassing is maar geen SO_3 in de gasstroom aanwezig is, wordt naast deze bepaling die natchemisch verloopt, ook de meting met SO_2-monitoren toegelaten. Deze methode wordt beschreven in LUC/II/001. Hiervoor is sinds 2017 de technical specification CEN/TS 17021 beschikbaar.
Voor de gescheiden bepaling van SO_2 en SO_3 wordt naar oude NBN en EPA normen verwezen. Aan het opstellen van de compendiumprocedure was geen validatie verbonden. Er zijn echter aanwijzingen dat de bestaande normen niet steeds een juist resultaat opleveren. Mogelijk levert de EN 14791 versus monitoren onder bepaalde condities andere SO_2 waarden op en treedt er onderlinge interferentie op bij de gescheiden bepaling van SO_2 en SO_3. Uiteraard is dit geen gewenste situatie in het bijzonder bij de toetsing aan emissiegrenswaarden.

Voorliggend onderzoek is gericht op de problematiek van de correcte bepaling van SO_2, SO_3 en H_2SO_4 in geleide emissies met als doel meer inzicht te verkrijgen zodat de huidige compendiumprocedure kan verbeterd worden waar mogelijk.

Onderzoek naar verliezen van SO_2 in isopropanol 80% (IPA 80%) bij de natchemische bemonstering conform NBN T 95-201
Bij afzonderlijke EGW voor SO_2 en SO_3 in procesgassen dient een gescheiden bepaling van SO_2 en SO_3 uitgevoerd te worden waarbij SO_3 in 80% isopropanol gecapteerd wordt en SO_2 in 3% waterstofperoxide volgens de NBN T 95-201 of alternatief volgens EPA methode 8.
In een eerste deel van een onderzoek naar de juistheid van de natchemische bemonsteringsmethode conform NBN T 95-201 wordt nagegaan of er SO_2 achterblijft in de wasflessen met isopropanol hetgeen mogelijk positief interfereert op de SO_3 bepaling.

Door enkel SO_2 aan te bieden wordt onderzocht of een deel van het eventueel gecapteerde SO_2 naar SO_3 oxideert. Voor aanvang van deze testen werd aangenomen dat dit bijvoorbeeld met ionchromatografie kan via analyse op sulfiet naast sulfaat waarbij sulfiet het achtergebleven SO_2 geeft dat nog niet naar SO_3 geoxideerd is en sulfaat het achtergebleven SO_2 dat al wel naar SO_3 geoxideerd is. Het voorgeschreven purgeren van de isopropanolimpingers met lucht zou die oxidatie in de hand kunnen werken. Bij gescheiden analyse sulfaat/sulfiet was het de opzet om purgeren versus niet purgeren te vergelijken.
Voorafgaand onderzoek van de stabiliteit van sulfiet en sulfaatstandaarden in 70% en 80% isopropanol wees echter uit dat sulfiet in IPA 70% of in IPA 80% niet stabiel is in functie van de tijd waardoor een kwantitatieve analyse met ionchromatografie samen met sulfaat niet mogelijk is. Op basis van deze bevindingen werd beslist om geen sulfiet in de wasflessen met IPA 80% te kwantificeren zoals oorspronkelijk de bedoeling was.

Het onderzoek naar verliezen van SO_2 in IPA 80% bij de natchemische bemonstering conform NBN T 95-201 bestond uit metingen met SO_2-analyzer zonder analysen van de absorptie-oplossingen enerzijds en natchemische monsternemingen volgens NBN T 95-201 inclusief analyse anderzijds. Voor analyse van de stalen in H_2O_2 werd ionchromatografie toegepast conform LUC/III/008, de LUC-methode voor de natchemische bepaling van SOx in een gaskanaal.

Tijdens de metingen met analyzer werd een gasstroom met gekende SO_2-concentratie (resp. 50 en 500 mg/Nm^3 overeenkomend met 0,1 en 1 keer de algemene emissiegrenswaarde voor SO_2) al dan niet in aanwezigheid van NO_2 (30 mg/Nm^3) doorheen een bemonsteringstrein met twee wasflessen met isopropanol 80% gestuurd om na te gaan of er tijdens de bemonstering SO_2 in de absorptievloeistof achterblijft. De SO_2-concentratie na de wasflessen werd continu met een SO_2-NDUV analyzer (NGA-2000) met voorafgaande M&C afgaskoeler ECP opgevolgd. Van zodra de gemeten SO_2-concentratie na de wasflessen een stabiele eindconcentratie gelijk aan de aangeboden SO_2-concentratie bereikte, werd de bemonsteringsopstelling van de gasverdeelleiding losgekoppeld en werd er gedurende minstens 30 minuten omgevingslucht doorheen de wasflessen gezogen om eventueel achtergebleven SO_2 uit de wasflessen te verdrijven. Dit purgeren wordt door de norm NBN T 95-201 voorgeschreven. De referentie SO_2-concentratie in de gasstroom werd bepaald door rechtstreekse meting van de SO_2-concentratie met analyzer in de gasverdeelleiding.
Vanuit de uitgevoerde labo-experimenten met SO_2-analyzer blijkt dat 70% tot 89% van het achtergebleven SO_2 terug wordt vrijgesteld door 30 minuten purgeren met omgevingslucht conform de norm NBN T 95-201. Bij langer purgeren totdat het zerosignaal bereikt wordt, stijgt dit percentage naar 83% tot 101%. Het vanuit de analyzertesten berekende verlies van SO_2 na 30 minuten purgeren met omgevingslucht bedraagt bij 50 mg/Nm maximum 6,9 mg SO_2/Nm^3, bij 500 mg/Nm^3 maximum 23 mg SO_2/Nm^3. De berekende SO_2-recovery op basis van de testen waarbij na de bemonstering 30 minuten gepurgeerd wordt, ligt tussen 88 en 95% voor de laagste aangeboden SO_2-concentratie van 50 mg/Nm^3 en tussen 95% en 98% voor de hoogste aangeboden SO_2-concentratie van 500 mg/Nm^3. Het verlies van SO_2 na purgeren met omgevingslucht totdat het zerosignaal bereikt wordt (duurtijd ongeveer een uur), bedraagt bij 50 mg/Nm maximum 3,3 mg SO_2/Nm^3, bij 500 mg/Nm^3 maximum 17 mg SO_2/Nm^3.

Tijdens een tweede reeks experimenten werden gasstromen met dezelfde combinaties van SO_2- en NO_2 bemonsterd met de natchemische methode conform NBN T 95-201 (2 wasflessen met isopropanol 80% en twee wasflessen met waterstofperoxide 3%). Na bemonstering werd de opstelling gedurende 30 minuten gepurgeerd met omgevingslucht. De twee wasflessen met isopropanol en de twee wasflessen met waterstofperoxide werden vervolgens resp. samengevoegd voor analyse. Tijdens ieder experiment werden 3 parallelle monsternemingen uitgevoerd.

Eventuele verliezen van SO_2 in de wasflessen met isopropanol werden bepaald uit de vergelijking van de in de H_2O_2 gemeten SO_2-concentratie (met IC) ten opzichte van de referentie SO_2-concentratie. Deze absolute SO_2-verliezen bedragen 9,9 en 4,4 mg SO_2/Nm^3 bij een aangeboden gasstroom van 50 mg/Nm^3 resp. zonder en met NO_2 en 9,3 en 6,9 mg SO_2/Nm^3 bij een aangeboden gasstroom van 500 mg/Nm^3 resp. zonder en met NO_2. Bij lage SO_3-concentraties hebben dergelijke SO_2-verliezen een significante impact.
Bijkomend werden ook analysen van sulfaat in de isopropanol absorptie-oplossingen uitgevoerd. De te verwachten sulfaatconcentraties in de IPA 80% oplossingen waren laag waardoor stalen onverdund geanalyseerd dienden te worden. Om eventuele beschadiging van de kolom bij toepassing van ionchromatografie door herhaaldelijke belasting met niet verdunde isopropanol 80% absorptievloeistof te vermijden werd voor analyse van sulfaat in de isopropanol absorptie-oplossingen overgeschakeld naar de titratiemethode vanuit de NBN T 95-201 met bariumperchloraat met thorin als indicator. Vanuit deze rechtstreekse analyse van sulfaat in de wasflessen met IPA 80% wordt maximum 5,6 mg SO_2/Nm^3 en gemiddeld 3 mg SO_2/Nm^3 gemeten, dus minder dan via de indirecte berekeningsmethode. SO_2 dat als gas in de wasflessen met IPA 80% is achtergebleven maar nog niet verder geoxideerd is naar SO_3, wordt mogelijk niet mee gekwantificeerd door analyse van sulfaat in IPA 80% met de titratiemethode. Daardoor is het SO_2-verlies via rechtstreekse analyse van sulfaat in IPA 80% mogelijk onderschat.

De SO_2-verliezen berekend vanuit het verschil tussen de referentie SO_2-concentratie en de SO_2-concentratie gemeten in H_2O_2 (IC) bij de natchemische bemonsteringen conform NBN T95-201 alsook de SO_2-verliezen vanuit de rechtstreekse analysen van sulfaat in de wasflessen met isopropanol 80% zijn meestal kleiner dan de verliezen vanuit de testen met analyzer. De analyseresultaten van de analyzer zijn echter indicatief en dienen vooral om effecten in de tijd op te volgen.

De hoeveelheid sulfaat die in de IPA absorptievloeistoffen werd gemeten is afkomstig van achtergebleven SO_2 dat reeds verder geoxideerd is naar SO_3. Achtergebleven SO_2 dat nog niet verder geoxideerd is en als sulfiet in de oplossingen aanwezig is, werd omwille van de bevindingen vanuit het stabiliteitsonderzoek van standaarden niet bepaald. Na ongeveer 3 weken werden de IPA 80% oplossingen een tweede keer geanalyseerd om na te gaan of er meer sulfaat teruggevonden wordt door verdere oxidatie van achtergebleven SO_2 naar SO_3.
Daaruit blijkt dat er nauwelijks meer sulfaat in de wasflessen met IPA 80% wordt gemeten. Dit betekent dat er ofwel geen SO_2 meer aanwezig was of dat er geen bijkomende omzetting van SO_2 naar SO_3 meer heeft plaatgevonden.

Onderzoek van doorbraak van SO_3 bij de isopropanolmethode bij gebruik van 1 of 2 impingers met isopropanol en analyse van een nageschakelde glasvezel vlakfilter of glaswolprop
LUC/III/008 schrijft in geval van afzonderlijke emissiegrenswaarden voor SO_2 en SO_3 bij procesemissies de norm NBN T 95-201 of EPA method 8 voor. Het verschil tussen beiden bestaat uit het aantal impingers met isopropanol 80% (resp. 2 of 1) en het gebruik van een nageschakelde glaswolfilter bij EPA method 8.

Als tweede deel van het onderzoek van de isopropanolmethode wordt bij gebruik van 1 of 2 impingers met isopropanol 80% en al dan niet met nageschakelde glasvezel vlakfilter of glaswolprop die op sulfaat geanalyseerd wordt, nagegaan of doorbraak van SO_3 plaatsvindt. Hiervoor werd vooraf een generatiemethode voor SO_3 onderzocht en geconstrueerd. De gegenereerde SO_3-concentratie wordt gemeten met FTIR.
Geen enkel van de geteste configuraties volgens deze normen -ook al dan niet met nageschakelde glasvezelfilter of glaswolprop- levert goede SO_3-terugvindingen ten opzichte van de FTIR-meting op. De methode volgens NBN T 95-201 (geen glaswolfilter) geeft de slechtste recoveries waarbij slechts maximum 11,5 % ten opzichte van de SO_3-concentratie met FTIR gemeten wordt. De EPA methode met 1 impinger met isopropanol gevolgd door een glasvezel vlakfilter levert de beste recovery op maar deze bedraagt nog slechts maximum 35% ten opzichte van de SO_3-concentratie gemeten met FTIR.
Bij gebruik van een nageschakelde glasvezel vlakfilter of glaswolprop, wordt het meeste SO_3 op de filter gemeten. De impingers met isopropanol 80% capteren slechts een beperkte fractie SO_3.
Met een opstelling met impingers met H_2O_2 0,3 % gevolgd door een glasvezel vlakfilter die ter vergelijking meegenomen werd, werden veel hogere totale recoveries rond 90% ten opzichte van FTIR bekomen waarbij het meeste SO_3 op de filter gemeten werd.

Uit vergelijkende analysen van een aantal stalen in isopropanol 80% en 3% waterstofperoxide met resp. ionchromatografie en titratie blijkt titratie systematisch hogere sulfaatconcentraties te geven. Verschillen tussen beide analysemethoden van ongeveer 10% voor hoge sulfaatconcentraties boven 100 mg/l tot over het algemeen 20-40% voor sulfaatconcentraties in het gebied 10 à 20 mg/l worden opgetekend.

Vergelijkende SOx-metingen met een SO_2-NDUV analyzer en natchemische monsternemingen volgens de EN 14791

Tijdens vergelijkende SOx-metingen met een SO_2-NDUV analyzer en natchemische monsternemingen volgens de EN 14791 in 2015 bij steenbakkerijen werden systematisch hogere meetwaarden met SO_2 NDUV analyzer bekomen. Als volgende deel van dit onderzoek wordt voor enkele praktijkgerichte gasmatrices nagegaan of de natchemische bepaling van SO_2 en de meting met analyzer afwijkende resultaten opleveren. De focus werd gelegd op representatieve gasmatrices bij steenbakkerijen. De mogelijke interferentie van zowel HCl en HF bij het meten van SO_2 met analyzer en de natchemische bemonsteringsmethode (EN 14791) werd ondermeer getest omdat deze componenten in het afgas van steenbakkerijen in belangrijke concentraties kunnen aanwezig zijn. In EPA method 8 die weliswaar van toepassing is voor het meten van gescheiden zwavelzuur- en SO_2 emissies, wordt fluoride als mogelijke interferent vermeld. De manier waarop fluoride interfereert wordt echter niet verder in deze norm verduidelijkt.

Tijdens de testen met verschillende interferenten (HCl, HF, CO, NO, NO_2) bij de meting met NDUV-analyzer werd geen interferentie op het signaal van de NDUV-analyzer vastgesteld.
In een volgende stap werd de interferentie van HCl en HF bij de natchemische monsternemingsmethode voor SOx volgens de norm EN 14791 getest. Er werd geen significant verschil vastgesteld tussen de SO_2-concentraties gemeten met de natchemische meetmethode en de SO_2-analyzer of tussen de SO_2-concentraties gemeten met de natchemische bemonsteringsmethode resp. met of zonder HCl of HF. HCl en HF zijn dan ook geen interferent bij de natchemische bemonsteringsmethode conform EN 14791.

Volgens compendiumprocedure 'LUC/III/008 Natchemische bepaling van SOx in een gaskanaal' is 200°C de veilige bemonsteringstemperatuur waarbij verondersteld wordt dat er geen zwavelzuur op de filter achterblijft. Dit werd in het labo getest door het aanbrengen van zwavelzuur vanuit Titrisol 1N en 5N waterige oplossingen op 50 mm microkwartsvezel bemonsteringsfilters, de filters vervolgens in een droogstoof op 200°C te verwarmen en daarna door weging te bepalen of alle zwavelzuur verdampt is. Bij 30 minuten blootstelling van de met zwavelzuuroplossing beladen filters aan 200°C in de droogstoof is nagenoeg alle zwavelzuuroplossing van de filter verdampt. Maximum 0,6% van de op de filters gebrachte massa aan zwavelzuuroplossing wordt gemeten na blootstelling van de filter in de droogstoof.

Op basis van deze bevindingen worden noodzakelijke aanpassingen aan LUC/III/008 beschreven, waaronder het schrappen van de isopropanolmethode en het plaatsen van een bijkomende glasvezel vlakfilter na wasflessen met waterstofperoxide bij installaties met een SOx EGW en verwachte aanwezigheid van SO_3.

INHOUD

HOOFDSTUK 1. Inleiding en programma 12

HOOFDSTUK 2. Beknopt literatuuronderzoek 14

HOOFDSTUK 3. Onderzoek van de isopropanolmethode volgens NBN T 95-201 (DEEL I) 18

3.1. Doelstelling 18

3.2. Meetprincipe - Natchemische bepaling van de concentratie aan H_2SO_4+SO_3 en van de concentratie aan SO_2 volgens NBN T 95-201 (methode voor procesgassen) 18

3.3. Voorbereidend analytisch luik aan de ionchromatografische analyse: stabiliteit van sulfiet en sulfaat in isopropanol 19

3.3.1. Proefopzet 19
3.3.2. Resultaten 20
3.3.3. Conclusies 21

3.4. Testen van SO_2-verliezen in de wasflessen met isopropanol door generatie van een gasstroom met SO_2 24

3.4.1. Metingen met SO_2-analyzer na de WF met IPA 80% (zonder analysen) 24
3.4.2. Natchemische bemonsteringen met de volledige trein met IPA 80% + 3% H_2O_2 en IC-analysen van de stalen 40

3.5. Testen van doorbraak van SO_3 bij de isopropanolmethode (verschillende configuraties) 48

3.5.1. SO_3-generatieopstelling 48
3.5.2. Testschema 49
3.5.3. Resultaten 53
3.5.4. Vergelijking ionchromatografie versus titratie 60

HOOFDSTUK 4. Onderzoek naar eventuele verschillen tussen de natchemische bepaling van SO_2 en de meting met analyzer (deel II) 62

4.1. Opzet 62

4.2. Natchemische bepaling van SOx volgens EN 14791 62

4.3. SO_2-Analyzer 63

4.4. Interferentietesten SO_2-analyzer (geen simultane natchemische monsternemingen) 64

4.4.1. Programma 64
4.4.2. Resultaten en conclusies 66

4.5. Interferentietesten natchemische SO_X-meetmethode conform EN 14791 (met H_2O_2 0,3% of 3%) 68

HOOFDSTUK 5. Belading van filters met zwavelzuur(oplossingen) 75

5.1. Programma 75

5.1.1. Preconditionering en weging van blanco filters: 75
5.1.2. Beladen van kwartsvezelvlakfilters met verschillende oplossingen zwavelzuur, blootstelling aan 200°C en naweging 75

HOOFDSTUK 6. Conclusies 80

HOOFDSTUK 7. Implicaties van de resultaten van de studie voor LUC/III/008 84

HOOFDSTUK 8. Referenties 85

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1: Afgascondities en gasmatrix tijdens de equivalentietesten aan de testbank 17
Tabel 2: Ionchromatografische condities tijdens de testen 20
Tabel 3: Omzettingen van sulfiet naar sulfaat gemeten met ionchromatografie tijdens het stabiliteitsonderzoek 23
Tabel 4: Overzicht van de uitgevoerde natchemische monsternemingen van SO_2 en SO_3 volgens NBN T 95-201 (isopropanolmethode voor SO_3) 25
Tabel 5: SO_2-verliezen in de wasflessen met IPA 80% berekend op basis van de SO_2-analyzertesten (integratie oppervlakten curven tijdens bemonstering en purgeren) na 30 minuten purgeren met omgevingslucht 29
Tabel 6: SO_2-verliezen in de wasflessen met IPA 80% berekend op basis van de SO_2-analyzertesten (integratie oppervlakten curven tijdens bemonstering en purgeren) waarbij met omgevingslucht gepurgeerd wordt tot een zerosignaal 30
Tabel 7: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met 50 mg/Nm^3 SO_2 in een matrix N_2/O_2 met 16% O_2 zonder interferenten 31
Tabel 8: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met 500 mg/Nm^3 SO_2 in een matrix N_2/O_2 met 16% O_2 zonder interferenten 33
Tabel 9: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met 50 mg/Nm^3 SO_2 + 30 mg/Nm^3 NO_2 35
Tabel 10: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met 500 mg/Nm^3 SO_2 + 30 mg/Nm^3 NO_2 36
Tabel 11: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met 50 mg/Nm^3 SO_2 in een matrix N_2/lucht met 16% O_2 zonder interferenten 37
Tabel 12: Testen voor onderzoek naar eventuele SO_2-absorptie in IPA 80% bij toepassing van de methode voor procesgassen (NBN T 95-201) 41
Tabel 13: Terugvindingen van SO_2 in WF met resp. IPA 80% en H_2O_2 3% bij natchemische bemonsteringen conform NBN T 95-201 van een gasstroom met SO_2 45
Tabel 14: Vergelijking van de resultaten van de testen met SO_2-analyzer met de resultaten van de natchemische bemonsteringen 46
Tabel 15: Hertitratie van de stalen in isopropanol 80% absorptievloeistof na ongeveer 3 weken om de evolutie van de berekende hoeveelheid H_2SO_4 in functie van tijd na te gaan 47
Tabel 16: Overzicht van de uitgevoerde bemonsteringen van de gegenereerde SO_3-gasstroom 55
Tabel 17: Resultaten doorbraaktesten met SO_3 bij verschillende varianten van de isopropanol- en waterstofperoxidemethode (SO_3-concentraties gemeten in de verschillende fracties) 56
Tabel 18: Resultaten doorbraaktesten met SO_3 bij verschillende varianten van de isopropanol- en waterstofperoxidemethode (% terugvindingen t.o.v. de SO_3-meting met FTIR) 58
Tabel 19: Resultaten doorbraaktesten met SO_3 bij de isopropanolmethode (% terugvindingen tov SO_2+SO_3-meting FTIR) 59
Tabel 20: Vergelijking tussen ionchromatografie en titratie met bariumperchloraat als analysemethoden voor de bepaling van sulfaat in isopropanol en waterstofperoxide 61
Tabel 21: Interferentiematrix aangeboden aan de SO_2-analyzer 65
Tabel 22: Resultaten van de NO-NO_2-CO- en HCl interferentietest bij de SO_2 NGA-2000 NDUV analyzer 66
Tabel 23: Vergelijking van de gemeten SO_2-concentraties in iedere stap tov de matrix-stap zonder interferent 66
Tabel 24: Resultaten van de HF-interferentietest bij de SO_2 NGA-2000 NDUV analyzer 67
Tabel 25: Gesimuleerde afgas-matrix bij de interferentietesten van de natchemische bemonsteringsmethode voor SO_X (EN 14791) 68

Tabel 26: Resultaten van het testen van mogelijke interferentie van HCl bij de natchemische bemonsteringsmethode conform EN 14791 71
Tabel 27: Resultaten van het testen van mogelijke interferentie van HF bij de natchemische bemonsteringsmethode conform EN 14791 73
Tabel 28: Temperatuursverloop in de droogstoof tijdens de herhaalde proef met graduele temperatuursverhoging 77
Tabel 29: Resultaten van belading van filters met zwavelzuur(oplossingen) 79

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1: Monsternemingstrein volgens NBN T 95-201 18
Figuur 2: Ionchromatografische analyse van sulfiet- en sulfaatstandaarden in isopropanol 70 en 80% in functie van tijd (=stabiliteitsonderzoek) 22
Figuur 3: Testopstelling met SO_2-analyzer en afgaskoeler om doorbraak van SO_2 na twee wasflessen met 80% IPA te meten 24
Figuur 4: Verloop van de SO_2-concentratie (y-as in ppm) gemeten met SO_2-analyzer na twee wasflessen met IPA 80% tijdens bemonstering van een gasstroom met SO_2 gevolgd door purgeren met omgevingslucht 28
*Figuur 5: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer (y-as in ppm) na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met **50 mg/Nm³ SO_2** in een matrix N_2/O_2 met 16% O_2 **zonder interferenten*** 32
*Figuur 6: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer (y-as in ppm) na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met **500 mg/Nm³ SO_2** in een matrix N_2/O_2 met 16% O_2 **zonder interferenten*** 33
Figuur 7: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer (y-as in ppm) na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met 50 mg/Nm³ SO_2 + 30 mg/Nm³ NO_2 35
*Figuur 8: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer (y-as in ppm) na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met **500 mg/Nm³ SO_2 met 30 mg/Nm³ NO_2*** 36
*Figuur 9: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer (y-as in ppm) na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met **50 mg/Nm³ SO_2** in een matrix N_2/O_2 met 16% O_2 **zonder interferenten*** 38
*Figuur 10: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer (y-as in ppm) na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met **500 mg/Nm³ SO_2** in een matrix N_2/O_2 met 16% O_2 **zonder interferenten*** 39
Figuur 11: Test van mogelijke SO_2-absorptie in IPA 80% bij toepassing van de natchemische meetmethode volgens NBN T 95-201 40
Figuur 12: Procentuele verdeling van de SO_2-concentratie gemeten in de wasflessen met isopropanol en waterstofperoxide bij de natchemische bemonsteringen volgens NBN T 95-201 44
Figuur 13: Schematische opstelling voor generatie en bemonstering van SO_3 49
Figuur 14: Monsternemingstrein conform NBN T 95-201: 1981 50
Figuur 15: Monsternemingstrein conform EPA method 8 50
Figuur 16: bemonsteringsreeksen 1 en 2 51
Figuur 17: bemonsteringsreeksen 3 en 4 52
Figuur 18: Relatieve verdeling van SO_3 over de verschillende fracties bij de verschillende bemonsteringsconfiguraties 54
Figuur 19: Vergelijking tussen ionchromatografie en titratie met bariumperchloraat met thorin als indicator voor de analyse van sulfaat in IPA 80% oplossingen 60
Figuur 20: NGA-2000 SO_2 NDUV analyzer 63
Figuur 21: Te testen interferenten volgens de EN 15267-4 en CEN/TS 17021 64
Figuur 22: Interferentietest van HCl en HF op de natchemische monsternemingsmethode voor SOx volgens de norm EN 14791 69
Figuur 23: Testen van de mogelijke interferentie van HCl op de natchemische SOx-monsternemingsmethode volgens EN 14791 72
Figuur 24: Testen van de mogelijke interferentie van HF op de natchemische SOx-monsternemingsmethode volgens EN 14791 74
Figuur 25: Kookpunt van zwavelzuur in functie van temperatuur (bron: http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/Properties/properties_acid_boilingpt.htm) 78

Figuur 26: Herhaalde filterbeladingstesten met zwavelzuuroplossingen: graduele verhoging van de temperatuur van de droogstoof bij het blootstellen van met zwavelzuuroplossingen beladen filters _____ *78*

LIJST VAN AFKORTINGEN

EGW	Emissiegrenswaarde
FTIR	Fourier Transform Infrared spectroscopy
IPA	Isopropanol (2-propanol)
LUC	Compendium voor monsterneming, meting en analyse van lucht
NDIR	Non-Dispersive Infrared
P-AMS	Portable Automated Measuring System
RG	Rapporteergrens
SRM	Standard Reference Method
(ND)UV	(Non-Dispersive) Ultraviolet
WF	Wasflessen

HOOFDSTUK 1. INLEIDING EN PROGRAMMA

Dit onderzoek richt zich op de problematiek van de correcte bepaling van SO_2, SO_3 en H_2SO_4 in geleide emissies. Hiervoor is sinds enkele jaren de compendiumprocedure LUC/III/008 van toepassing. Afhankelijk van welke component(en) dienen bepaald te worden en van de herkomst/samenstelling van de afgassen wordt in deze compendiumprocedure zoveel mogelijk naar relevante normen verwezen. Er is slechts 1 EN norm nl. EN 14791 voor de bepaling van SO_x beschikbaar. Naast deze bepaling, die natchemisch verloopt, wordt ook de meting met monitoren toegelaten. Recent is hiervoor CEN/TS 17021 beschikbaar. Voor de gescheiden bepaling van SO_2 en SO_3 wordt naar oude NBN en EPA normen verwezen. Aan het opstellen van de compendiumprocedure was geen validatie verbonden. Er zijn echter aanwijzingen dat de bestaande normen niet steeds een juist resultaat opleveren. Mogelijk levert de EN 14791 versus monitoren onder bepaalde condities andere SO_2 waarden op en treedt er onderlinge interferentie op bij de gescheiden bepaling van SO_2 en SO_3. Uiteraard is dit geen gewenste situatie in het bijzonder bij de toetsing aan emissiegrenswaarden.

Binnen deze referentietaak werd bovenstaande problematiek onderzocht met als doel meer inzicht te verkrijgen zodat de huidige compendiumprocedure waar mogelijk kan verbeterd worden. Het onderzoek bestond uit de volgende delen:

1. Literatuuronderzoek

De literatuur werd beperkt onderzocht met concentratie op de periode van na het opstellen van de compendiumprocedure of op relevantie voor dit onderzoek.

2. SO_2 onderzoek

In dit deel werd het volgende onderzocht:

- Bij de gescheiden bepaling van SO_2 en SO_3 werd voor de isopropanolmethode -die SO_3 bepaald- nagegaan of er SO_2 achterblijft in de isopropanolimpingers hetgeen mogelijk positief interfereert op de SO_3 bepaling. Door enkel SO_2 aan te bieden werd onderzocht of een deel van het eventueel gecapteerde SO_2 naar SO_3 oxideert. Voorafgaand werd onderzocht of dit kan via analyse op sulfiet naast die op sulfaat, bv. via IC. Het voorgeschreven purgeren van de isopropanolimpingers met lucht zou die oxidatie in de hand kunnen werken. Bedoeling is om via gescheiden analyse van sulfaat/sulfiet het wel purgeren versus het niet purgeren te vergelijken.
- Voor enkele praktijkrelevante gasmatrices werd nagegaan of de natchemische bepaling van SO_2 en de meting met monitor afwijkende resultaten opleveren. De gasmatrices werden met gekende samenstelling en reproduceerbaar gegenereerd via de generatie-infrastructuur van het referentielabo.

3. SO_3/H_2SO_4 onderzoek

In dit deel werd het volgende onderzocht:

- H_2SO_4 werd op bemonsteringfilters aangebracht en na verwarmen op 200 °C werd bepaald of alle H_2SO_4 verdampt is. 200 °C is de veilige bemonsteringstemperatuur uit de compendiumprocedure waarbij verondersteld wordt dat er geen H_2SO_4 op de filter achterblijft.

- Een generatiemethode voor SO_3 werd onderzocht en gerealiseerd.
- SO_3 werd gegenereerd en vervolgens werd bij de bemostering in isopropanol de doorbraak onderzocht bij gebruik van één en van twee impingers; tevens werd een nageschakelde glasvezel vlakfilter of glaswolprop geplaatst en op sulfaat geanalyseerd.

4. Rapportering

De resultaten worden in dit voorliggend verslag gerapporteerd en de compendiumprocedure LUC/III/008 dient dienovereenkomstig aangepast te worden.

HOOFDSTUK 2. BEKNOPT LITERATUURONDERZOEK

In Fleig et al (2012) worden de resultaten gepresenteerd van een experimentele studie in een 'Chalmers oxy-fuel' testeenheid waarbij verschillende SO_3-meetmethoden vergeleken werden tijdens oxy-fuel (=zuurstofverbranding) en luchtverbranding:

- De gecontroleerde condensatiemethode (wordt in deze publicatie als referentiemethode genomen);
- De zoutmethode;
- De absorptie in wasflessen met isopropanol;
- Een Pentol SO_3 analyzer.

Er wordt aangegeven dat bij verbranding met zuurstof significant hogere SO_3-concentraties verwacht kunnen worden dan bij verbranding met lucht.

De meest relevante stukken voor voorliggend onderzoek worden hieronder overgenomen.

Tijdens de verbranding van zwavelhoudende brandstoffen worden zwaveldioxide (SO_2) en zwaveltrioxide (SO_3) gevormd:

De gasfase SO_3-vorming is gebaseerd op de oxidatie van SO_2 en $HOSO_2$:

$$SO_2 + O(+M) \rightleftharpoons SO_3(+M)$$

$$SO_2 + OH(+M) \rightleftharpoons HOSO_2(+M)$$

$$HOSO_2 + O_2 \rightleftharpoons SO_3 + HO_2$$

Naarmate het gas afkoelt wordt de vorming van SO_3 thermodynamisch begunstigd. Maar tegelijkertijd wordt deze vorming van SO_3 echter kinetisch gecontroleerd en wordt typisch slechts een kleine hoeveelheid SO_3 gevormd. SO_3 kan ook worden gevormd via katalytische reacties, afhankelijk van de brandstofsamenstelling en de ketelkarakteristieken.

Bij afgastemperaturen onder 500°C, begint het evenwicht van de volgende reactie naar rechts te verschuiven en wordt H_2SO_4 (g) thermodynamisch stabiel:

$$SO_3(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons H_2SO_4(g)$$

Indien bijvoorbeeld een afgas met 8% water naar 200°C afgekoeld wordt, dan zal rond 99% van het SO_3 omgezet worden naar gasvormig H_2SO_4 indien de bovenstaande reactie een evenwicht bereikt. Vandaar dat typisch verwezen wordt naar de meting van gasvormig H_2SO_4 indien SO_3-metingen besproken worden. Indien het afgas verder afgekoeld wordt, dan zal het dauwpunt van zwavelzuur bereikt worden en zal gecondenseerd H_2SO_4 gevormd worden. Het mengsel van vloeibare H_2SO_4 en water vormt een azeotroop. Dit wil zeggen dat de samenstelling van het condensaat verschilt van de samenstelling van de gasfase.
SO_3 is moeilijk te meten aangezien het een zeer reactief gas is. Bovendien kan de bepaling van SO_3 in het afgas worden belemmerd door:

1. relatief lage concentraties SO_3 onder typische omstandigheden
2. hoge SO_2-concentraties die interferentie kunnen geven
3. oppervlaktereacties in de bemonsteringsleiding
4. SO_3 begint gasvormig H_2SO_4 te vormen bij temperaturen onder de 500 °C wanneer H_2O beschikbaar is
5. verliezen van gasvormig SO_3/H_2SO_4 door oppervlaktereacties
6. condensatie vóór de meting.

<u>Specifiek voor de absorptie in isopropanol (= natchemische methode) in Fleig et al (2012)</u>

- SO_2 dat als SO_3^{2-} in de wasflessen met IPA achterblijft, oxideert gedeeltelijk verder naar sulfaat (SO_4^{2-}). Analyse van de IPA-impingers moet zo snel mogelijk na de bemonstering gebeuren.
- Zelfs bij onmiddellijke analyse na de bemonstering zal de fout ten gevolge van oxidatie van het gedeeltelijk geabsorbeerde SO_2 in de wasflessen met isopropanol nog significant zijn indien de verhouding SO_3/SO_2 laag is.
- De methode EPA method 8 dient om SO_X-emissies te meten van een H_2SO_4-fabriek waarbij de verhouding SO_3/SO_2 hoog is.
- Een kortere bemonsteringsduur en het flushen van de wasflessen na de bemonstering met een inert gas (hier Ar) zorgde voor een beperking van de oxidatie van SO_2 dat in de wasflessen met IPA achtergebleven was; het inkorten van de bemonsteringsduur zal echter tot lagere concentraties en dus mogelijk tot een hogere inaccuraatheid in de kwantificatie leiden.
- Als de pH van de isopropanoloplossingen hoog is, bv bij lage SO_3 en NO_X concentraties of door de aanwezigheid van NH_3 in het afgas, dan is het moeilijker om geabsorbeerd SO_2 door luchtdoorborreling na de meting uit de wasflessen met IPA 80% te krijgen.
- Ionchromatografie wordt niet als analysemethode aanbevolen. Indien de IPA 80% oplossingen verder moeten verdund worden, dan wordt de sulfietoxidatie bevorderd, dus als sulfiet achtergebleven SO_2 wordt in de WF met IPA-80% naar sulfaat geoxideerd.

Zuurdauwpuntsmonitor:
De berekening van SO_3-concentraties vanuit zuurdauwpuntstemperaturen is zeer gevoelig. Twee correlaties tussen het zuurdauwpunt en de SO_3-concentratie worden in het artikel besproken. De voorspelling van het zuurdauwpunt vanuit de SO_3-concentratie is afhankelijk van de gebruikte methode. Er wordt geconcludeerd dat de schatting van de SO_3-concentratie op basis van een zuurdauwpuntsmeting niet wordt aanbevolen omwille van de mogelijke onzekerheden:

- In de meting van het zuurdauwpunt
- In de berekening van de SO_3-concentratie

Moeller et al (1980) beschrijven volgende reacties van SO_2 in water. SO_2 lost op in water waarbij een oplossing bekomen wordt die zwaveligzuur (H_2SO_3) bevat. De volgende evenwichten worden tot stand gebracht door zwaveligzuur, een zwak diprotisch zuur dat alleen in oplossing bekend is (Therald Moeller et al, 1980):

$$\mathrm{SO_2}(g) + \mathrm{H_2O}(l) \rightleftharpoons \mathrm{H_2SO_3}(aq)$$
$$\mathrm{H_2SO_3}(aq) \rightleftharpoons \mathrm{HSO_3^-} + \mathrm{H^+} \quad K_{a1} = 1.43 \times 10^{-2}$$
$$\mathrm{HSO_3^-} \rightleftharpoons \mathrm{SO_3^{2-}} + \mathrm{H^+} \quad K_{a2} = 5.0 \times 10^{-8}$$

Volgens deze publicatie reageert een grote hoeveelheid SO_2 niet met water, maar is dit gewoon fysisch in de oplossing aanwezig.

In literatuur worden verder twee pistes beschreven voor de vorming van sulfaat vanuit SO_2 dat in isopropanol 80% geabsorbeerd wordt:

1) Absorptie van SO_2 in de isopropanol oplossing gebeurt samen met partiële oxidatie van het resulterende SO_3^{2-} tot SO_4^{2-} (Fleig et al, 2012)

2) Oxidatie van SO_2 (g) naar SO_3 (g) door de aanwezigheid van O_2 in het afgas of ten gevolge van sporen H_2O_2 in de isopropanol

EN 14791 is de Europese standaard referentiemethode (SRM) voor het meten van SO_2 in emissies. Deze norm beschrijft een natchemische methode waarbij het in het afgas aanwezige SO_2 eerst in een waterstofperoxide (H_2O_2) absorptievloeistof geabsorbeerd wordt en na de monsterneming als sulfaat geanalyseerd wordt. Binnen een project 'Sulfnorm' werden aan een testbank en ten velde vergelijkende SO_2-metingen tussen verschillende P-AMS en de SRM (EN 14791) uitgevoerd (Pellikka et al, 2019). Doel was om equivalentie van alternatieve methoden (AM) ten opzichte van de Europese referentiemethode EN 14791 te testen en om tijdens een veldstudie verschillende conditioneringstechnieken voor draagbare meetsystemen voor SO_2 te vergelijken.

Als technieken voor de alternatieve methoden werden Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, Non-dispersief Infrared (NDIR) en ultraviolet (UV) fluorescence geselecteerd. De geteste analyzers waren:

- Fourier-transform Infrared (FTIR) Spectroscopy analyzer-, Gasmet Dx4000, analyse van hete en natte gassen
- Niet dispersief infrarood analyzer (NDIR), Horiba PG-350 met koeler (M&C, model PSS-5)
- Niet-dispersief infrarood analyzer (NDIR), Horiba PG-250 met permeatiedroger (Perma Pure MiniGASS MG-2812T)
- UV-fluorescence analyzers, Teledyne Monitor Labs ML T100 and Monitor Labs 9850, met verdunningssondes (EPM, model 300)

De testen aan de testbank werden uitgevoerd in een concentratiebereik van 0 tot 200 mg/Nm^3 en van 0 tot 800 mg/Nm^3. De natchemische bemonsteringen werden gedurende 30 minuten uitgevoerd. Sulfaat in de absorptievloeistoffen werd met ionchromatografie geanalyseerd.
De metingen met FTIR-analyzer werden rechtstreeks in hete en natte gassen uitgevoerd zonder voorafgaande afgasconditionering. Bij het gebruik van de niet verwarmde NDIR-analyzer werd een voorafgaande afgasconditionering (koeler) toegepast om het vocht uit de gasstroom te verwijderen. De UV-fluorescentie analyzer werd voorafgegaan door een verdunningssysteem zodat de analyzer niet verwarmd diende te worden.

De equivalentietesten tussen de P-AMS en de SRM (EN 14791) aan de testbank werden uitgevoerd volgens CEN/TS 14793 waarin criteria voor equivalentie zijn opgenomen. De afgascondities en gasmatrix tijdens de equivalentietesten aan de testbank zijn opgenomen in
Tabel 1.

Tabel 1: Afgascondities en gasmatrix tijdens de equivalentietesten aan de testbank

Parameter	Waarde
Temperatuur	200°C
Zuurstofgehalte	6% (droog)
Vochtgehalte	~ 10%
Gasmatrix	CO_2 10,4% (nat)
	NO 400 mg/Nm^3 (nat)
	NO_2 100 mg/Nm^3 (nat)
	CO 2400 mg/Nm^3 (nat)
	CH_4 ~ 4 mg/Nm^3 (nat)
	C_2H_4 ~ 30 mg/Nm^3 (nat)
	SO_2 2 – 800 mg/Nm^3

Aan de criteria voor equivalentie uit de CEN/TS 14793 werd voor alle P-AMS voldaan behalve bij NDIR in het lage meetgebied. In het meetbereik van 0-200 mg/Nm^3 SO_2 lagen de resultaten van de set-up met NDIR en afgaskoeler afhankelijk van het concentratieniveau typisch 5-30 mg/Nm^3 lager dan de resultaten van de andere methoden. De SO_2-concentraties gemeten met NDIR-analyzer met koeler lagen lager dan de concentraties gemeten met NDIR-analyzer met permeatiedroger. Als vermoedelijke oorzaak wordt de absorptie van SO_2 in het condensaat gegeven.

Er werd eveneens een veldcampagne uitgevoerd waarbij SO_2-emissies gemeten werden van een ketel die voornamelijk schors verbrandt. Gedurende de testperiode werd periodiek steenkool door de operator van de installatie aan het proces toegevoegd om variabele SO_2-concentraties te creëren. Tijdens deze veldstudie waarbij verschillende bij P-AMS toegepaste conditioneringssystemen vergeleken werden, werd de bemonstering uitgevoerd met een verwarmde sonde met keramische filter (Paul Göthe) en werd de gasstroom daarna gesplitst naar 3 analyzers: FTIR, NDIR met koeler en NDIR met permeatiedroger. Het staal voor de UV-fluorescentie analyzer werd met een verdunningssonde afzonderlijk genomen. Gemiddelden over de meetperiode waarin alle P-AMS simultaan gemeten hebben werden berekend en bedroegen 53 mg/Nm^3 voor NDIR met koeler, 85 mg/Nm^3 voor NDIR met permeatiedroger, 103 mg/Nm^3 voor FTIR en 111 mg/Nm^3 voor UV-fluorescentie met verdunningssonde. NDIR met koeler leverde opmerkelijk lagere resultaten op dan analyzers met andere conditioneringstechnieken. FTIR (analyse heet en nat) of UV-fluorescentie met verdunningssonde leverden de hoogste concentraties op waarbij hun verhouding afhankelijk is van de concentratie.
De studie toont aan dat de geteste alternatieve methoden (FTIR, UV-fluorescentie en NDIR) toegepast kunnen worden in plaats van de referentiemethode EN 14791 zodat real-time kalibratie van automatische meetsystemen mogelijk is. Wel wordt benadrukt dat de keuze van een geschikte conditioneringstechniek kritisch is bij het meten van wateroplosbare gassen zoals SO_2 om verliezen in het condensaat te vermijden.

VITO (Swaans et al, 2018) heeft in 2018 eveneens verschillende meetgaskoelers type Peltier en compressorkoeler vergeleken. Tijdens dit onderzoek traden veel kleinere SO_2-verliezen in de koelers op dan tijdens de eerder vermelde studie (Pellikka et al, 2019) werd vastgesteld.

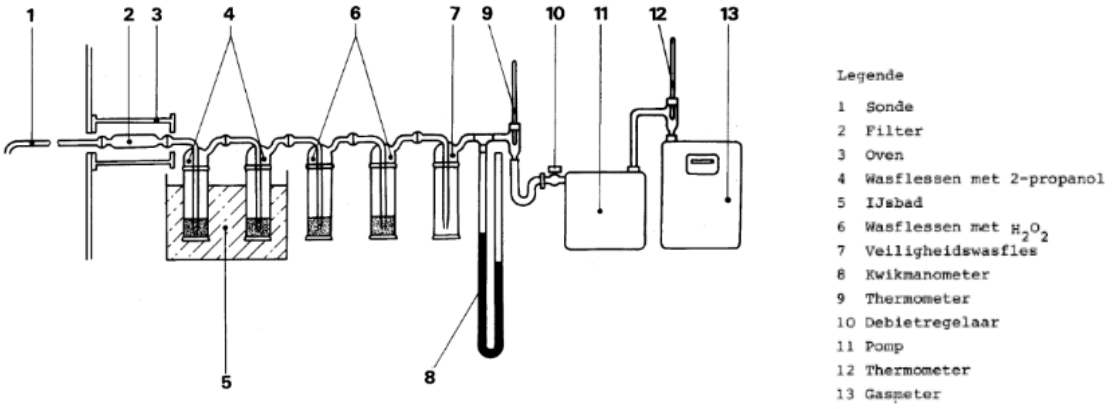
HOOFDSTUK 3. ONDERZOEK VAN DE ISOPROPANOLMETHODE VOLGENS NBN T 95-201 (DEEL I)

3.1. DOELSTELLING

Bij de gescheiden bepaling van SO_2 en SO_3 werd voor de isopropanolmethode -die SO_3 bepaald- nagegaan of er SO_2 achterblijft in de impingers met isopropanol hetgeen mogelijk positief interfereert op de SO_3 bepaling. Door enkel SO_2 aan te bieden werd onderzocht of een deel van het eventueel gecapteerde SO_2 naar SO_3 oxideert. Voorafgaand werd onderzocht of dit kan via analyse op sulfiet naast die op sulfaat, bv. via IC. Het voorgeschreven purgeren van de isopropanolimpingers met lucht zou die oxidatie in de hand kunnen werken. Bedoeling is om via gescheiden analyse van sulfaat/sulfiet het wel purgeren versus het niet purgeren te vergelijken.

3.2. MEETPRINCIPE - NATCHEMISCHE BEPALING VAN DE CONCENTRATIE AAN H_2SO_4+SO_3 EN VAN DE CONCENTRATIE AAN SO_2 VOLGENS NBN T 95-201 (METHODE VOOR PROCESGASSEN)

In Figuur 1 is de bemonsteringsopstelling conform de norm NBN T 95-201 opgenomen. Het gas wordt isokinetisch aangezogen over een filter die dezelfde temperatuur heeft als de gasstroom en waarop het stof en het grootste deel van de zwavelzuurdruppels tegengehouden worden. Het zwaveltrioxide wordt vervolgens geabsorbeerd in een gekoelde 2-propanol oplossing en het zwaveldioxide in een waterstofperoxide-oplossing. Het sulfaat op de filter en in de absorptie-oplossingen wordt bepaald door titratie met bariumperchloraat in aanwezigheid van thorin als indicator of door potentiometrische dosering met natriumhydroxide. De potentiometrische dosering kan niet worden toegepast in aanwezigheid van andere zure componenten. De dosering met thorin kan niet worden toegepast in aanwezigheid van sulfaatdeeltjes.



Figuur 1: Monsternemingstrein volgens NBN T 95-201

De norm schrijft twee wasflessen met gesinterde glasfilter (porositeit nr 0 of grotere poriën) of twee impingers met een inhoud van ongeveer 300 ml, die elk 50 ml 2-propanol van 80% (V/V) bevatten voor gevolgd door twee wasflessen met een inhoud van ongeveer 300 ml, die elk 50 ml waterstofperoxide van 3% (m/m) bevatten. Er wordt gedurende 60 minuten gas doorheen de wasflessen gezogen met een debiet kleiner dan 5 l/min zodanig dat de snelheid bij de intree van de sonde dezelfde is als de snelheid in de leiding (isokinetisch). Onmiddellijk na de monsterneming moet gedurende 30 minuten omgevingslucht met een debiet van 1 tot 2 l/min door de wasflessen gezogen worden (=purgeren).

3.3. VOORBEREIDEND ANALYTISCH LUIK AAN DE IONCHROMATOGRAFISCHE ANALYSE: STABILITEIT VAN SULFIET EN SULFAAT IN ISOPROPANOL

3.3.1. PROEFOPZET

Bij de NBN T 95-201 wordt het gas isokinetisch aangezogen over een filter die dezelfde temperatuur heeft als de gasstroom en waarop het stof en het grootste deel van de zwavelzuurdruppels tegengehouden worden. Het zwaveltrioxide wordt vervolgens geabsorbeerd in 2 wasflessen met een gekoelde 80% isopropanoloplossing. Bedoeling is dat SO_2 dat eveneens in het afgas aanwezig is, doorheen de isopropanol-absorptieoplossing gaat en in de nageplaatste wasflessen met H_2O_2 wordt geabsorbeerd. In de literatuur (Bionda, 2002) wordt echter aangegeven dat een deel van het SO_2 in de wasflessen met isopropanol achterblijft.

Zwaveltrioxide dat aanwezig is in de gasstroom, gaat als **sulfaat-ionen SO_4^{2-}** in de wasflessen met IPA 80% gemeten worden:

$$\mathbf{SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4\,(aq) \rightarrow SO_4^{2-}\,(aq) + 2H^+\,(aq)} \qquad \mathbf{[1]}$$

Het evenwicht van deze reactie ligt naar rechts.

Onder HOOFDSTUK 2 worden de mogelijke pistes voor vorming van sulfaat vanuit in IPA 80% geabsorbeerd SO_2 beschreven:

1) Een deel van het achtergebleven SO_2 vormt SO_3^{2-} en wordt vervolgens naar SO_4^{2-} geoxideerd
2) Door onzuiverheden die aanwezig zijn in de isopropanol absorptievloeistof en/of contact met zuurstof kan achtergebleven SO_2 (g) verder naar SO_3 (g) oxideren waarbij sulfaationen gevormd worden via reactie [1].

In beide gevallen wordt het SO_3-gehalte in de gasstroom overschat aangezien het totaal in de IPA 80% aanwezige sulfaat als SO_3 gekwantificeerd wordt.

Bij hogere pH van de absorptie-oplossing door absorptie van andere polluenten aanwezig in de gasstroom (bv. NH_3) zal meer SO_3^{2-} (sulfiet) gevormd worden en zal minder achtergebleven SO_2 door purgeren kunnen verwijderd worden.

Om voorgaande besproken mechanismen in kaart te brengen is een afzonderlijke bepaling van sulfiet en sulfaat vereist. Om na te gaan of het sulfiet- en sulfaation in de IPA 80% absorptievloeistof met ionchromatografie gescheiden bepaald kunnen worden, dient in eerste instantie nagegaan te worden of sulfiet al dan niet steeds verder naar sulfaat omzet in functie van tijd.

Sulfiet (SO_3^{2-}) en sulfaat (SO_4^{2-}) standaarden worden in IPA 80% aangemaakt en de stabiliteit in functie van tijd wordt onderzocht. Volgende standaarden werden aangemaakt:

1) een standaard van 10 mg/l SO_3^{2-} (bereid vanuit Na_2SO_3) in IPA 80%
2) een standaard van 10 mg/l SO_4^{2-} (bereid vanuit een Merck standaard met 1000 mg/l SO_4^{2-}) in IPA 80%
3) een mengstandaard van 10 mg/l SO_3^{2-} / 10 mg/l SO_4^{2-} in IPA 80%

Deze 3 standaarden worden gedurende drie verschillende dagen met ionchromatografie gemeten om het signaal voor beide ionen op te volgen in functie van tijd.

Hetzelfde onderzoek wordt uitgevoerd met 3 dezelfde standaarden in IPA 70% om het effect na te gaan van verdunning van IPA 80% met vocht dat tijdens de monsterneming bij in de wasflessen met IPA 80% komt:

4) Aanmaak van een standaard van 10 mg/l SO_3^{2-} (bereid vanuit Na_2SO_3) in IPA 70%
5) Aanmaak van een standaard van 10 mg/l SO_4^{2-} (bereid vanuit een Merck standaard met 1000 mg/l SO_4^{2-}) in IPA 70%
6) Aanmaak van een mengstandaard van 10 mg/l SO_3^{2-} / 10 mg/l SO_4^{2-} in IPA 70%

Deze 3 standaarden worden eveneens met ionchromatografie gedurende verschillende dagen gemeten om het signaal voor beide ionen op te volgen in functie van tijd. De ionchromatografische condities zijn opgenomen in Tabel 2.

Tabel 2: Ionchromatografische condities tijdens de testen

Ionchromatograaf	Metrohm type 850 professional IC
	RP-2 guard kolom (houdt organische contaminatie en Fe tegen)
Voorkolom	Metrosep A Supp 10 Guard HC/4.0
Scheidingskolom	Metrosep A Supp 7-250/4
Suppressor regenerant	Supressor met chemische supressie 250 mM H_2SO_4/ 50 mM oxaalzuur
Eluens	3,2 mM Na_2CO_3/1,0 mM $NaHCO_3$
Flow	0,7 ml/min
Injectievolume	50 µl

3.3.2. RESULTATEN

In Figuur 2 zijn chromatogrammen van de analysen van de sulfiet- en sulfaatstandaarden (afzonderlijke en mengstandaarden) in resp. IPA 70% en IPA 80% op verschillende dagen opgenomen.
In Tabel 3 zijn volgende data opgenomen van de analyse van afzonderlijke sulfiet- en sulfaatstandaarden en mengstandaarden in resp. IPA 70% en IPA 80% over verschillende dagen:

- De gemeten oppervlakten van de SO_3^{2-}-piek ('SO_3-area') op de verschillende dagen;
- De gemeten concentraties van de SO_4^{2-}-piek in mg/l op de verschillende dagen; voor berekening van deze concentraties werd de ijklijn voor standaarden in water die in het toestel aanwezig was gebruikt;
- De afname van de oppervlakte van de SO_3^{2-}-piek bij analyse op de verschillende dagen;
- De omzetting van SO_3^{2-} naar SO_4^{2-} uitgedrukt in mg/l. De afname van de sulfietpiek werd berekend aan de hand van de responsfactor die bij onmiddellijke analyse van de 10 mg/l standaard bekomen werd.

Vanuit Figuur 2 en Tabel 3 is duidelijk dat bij aanmaak van een standaard van sulfiet in IPA 70% of IPA80% reeds onmiddellijk na aanmaak een deel als sulfaat gemeten wordt. Bij een standaard van 10 mg/l sulfiet in IPA 80% wordt bijvoorbeeld op de eerste dag (27/10) 1,4 mg/l sulfaat gemeten. De dag nadien wordt 2,38 mg/l als sulfaat gemeten. Zowel in IPA 70% als IPA 80% vinden omzettingen van sulfiet naar sulfaat in functie van de tijd plaats. In een mengstandaard met 10 mg/l sulfiet en 10 mg/l sulfaat in IPA 70% wordt op de derde dag 1,1 mg/l meer sulfaat gemeten ten opzichte van de eerste dag en in eenzelfde mengstandaard in IPA 80%, 1,0 mg/l meer sulfaat op de tweede dag ten opzichte van de eerste.

De stabiliteit van sulfaat in zowel IPA 70% als IPA 80% is in orde. In IPA 70% wordt bijvoorbeeld over de drie verschillende analysedagen telkens eenzelfde sulfaatconcentratie van 9,8 mg/l gemeten, in IPA 80% wordt 10,3 en 9,97 mg/l op resp. dag 1 en dag 2 gemeten, fluctuaties die binnen de analytische onzekerheid liggen.

3.3.3. CONCLUSIES

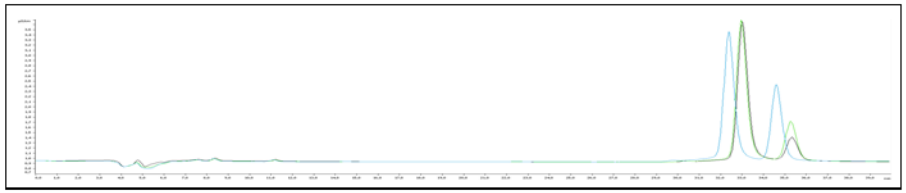
Vanuit de stabiliteitstesten blijkt dat bij aanmaak van een standaard sulfiet in IPA 70% of IPA 80% reeds onmiddellijk een gedeelte als sulfaat aanwezig is. Het aandeel sulfaat stijgt in functie van de tijd. Sulfiet is dus niet stabiel in functie van de tijd in IPA 70% of in IPA 80% waardoor een kwantitatieve analyse met ionchromatografie samen met sulfaat niet mogelijk is. Op basis van deze bevindingen werd beslist om geen sulfiet in de wasflessen met IPA 80% te kwantificeren zoals oorspronkelijk de bedoeling was.

Bij verdere laboratorium validatietesten binnen dit onderzoek wordt enkel SO_2 aan de bemonsteringstrein met wasflessen met IPA en H_2O_2 aangeboden. Eventuele verliezen van SO_2 in de wasflessen met isopropanol 80% kunnen bepaald worden vanuit het verschil tussen de SO_2-concentratie die aan de bemonsteringstrein aangeboden wordt en de SO_2-concentratie gemeten in de wasflessen met H_2O_2.

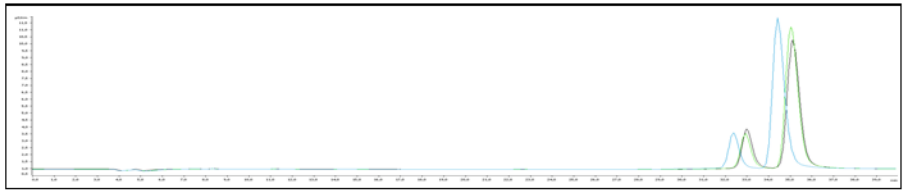
Analyse van sulfaat met ionchromatografie in de wasflessen met isopropanol is mogelijk, maar om beschadiging van de IC-kolom door herhaaldelijke belasting met niet verdunde isopropanol-absorptievloeistof (lage te verwachte concentraties) te vermijden werd beslist om voor kwantificatie van sulfaat in de isopropanol-absorptievloeistoffen de titratiemethode met bariumperchloraat in aanwezigheid van thorin als indicator toe te passen.

De norm NBN T 95-201 is van toepassing voor het bepalen van concentraties groter dan 5 mg/m^3 (droog gas bij 0°C en bij 101,3 kPa).

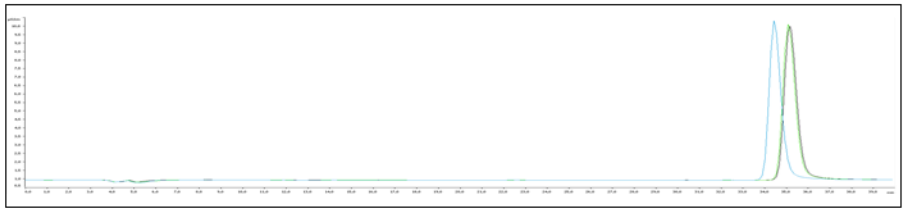
70 % isopropanol



sample	SO3 area			SO4 mg/l				
	26-Oct	27-Oct	28-Oct	26-Oct	27-Oct	28-Oct	zwart	26-Oct
							groen	27-Oct
10 mg/l SO3 in 70 % isopropanol	1,66	1,67	1,55	0,68	0,95	1,58	blauw	28-Oct

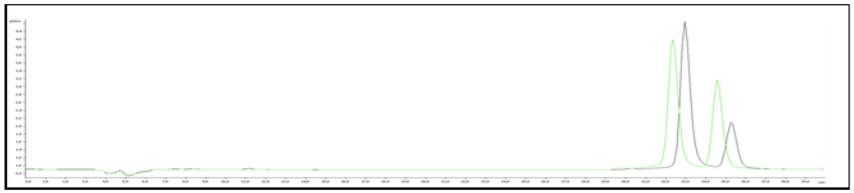


sample	SO3 area			SO4 mg/l				
	26-Oct	27-Oct	28-Oct	26-Oct	27-Oct	28-Oct	zwart	26-Oct
							groen	27-Oct
10 mg/l SO3 + 10 mg/l SO4 in 70 % isopropanol	1,75	1,55	1,50	10,2	11,1	11,3	blauw	28-Oct

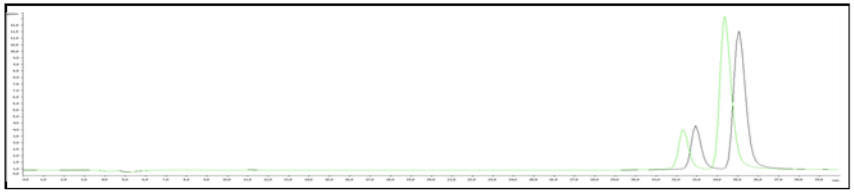


sample	SO3 area			SO4 mg/l				
	26-Oct	27-Oct	28-Oct	26-Oct	27-Oct	28-Oct	zwart	26-Oct
							groen	27-Oct
10 mg/l SO4 in 70 % isopropanol				9,8	9,8	9,8	blauw	28-Oct

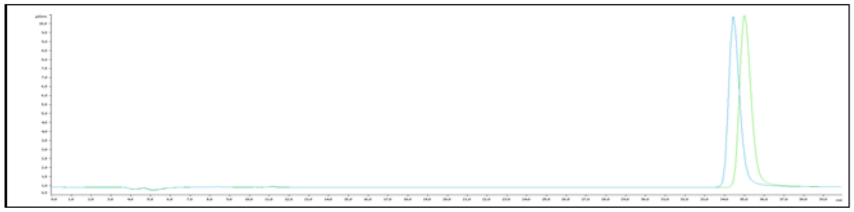
80 % isopropanol



sample	SO3 area		SO4 mg/l			
	27-Oct	28-Oct	27-Oct	28-Oct	zwart	27-Oct
					groen	28-Oct
10 mg/l SO3 in 80 % isopropanol	2,39	2,12	1,40	2,38		



sample	SO3 area		SO4 mg/l				
	27-Oct	28-Oct	27-Oct	28-Oct	dag 3	zwart	27-Oct
						groen	28-Oct
10 mg/l SO3 + 10 mg/l SO4 in 80 % isopropanol	2,09	1,89	11,7	12,7			



sample	SO3 area				SO4 mg/l			
					27-Oct	28-Oct	groen	27-Oct
10 mg/l SO4 in 80 % isopropanol					10,3	9,97	blauw	28-Oct

Figuur 2: Ionchromatografische analyse van sulfiet- en sulfaatstandaarden in isopropanol 70 en 80% in functie van tijd (=stabiliteitsonderzoek)

Tabel 3: Omzettingen van sulfiet naar sulfaat gemeten met ionchromatografie tijdens het stabiliteitsonderzoek

sample	SO3 area			SO4 mg/l				Omzetting SO3 --> SO4 (in area)		
								SO3 area tov dag 1		
	dag 1	dag 2	dag 3	dag1	dag 2	dag 3		dag 1	dag 2	dag 3
10 mg/l SO3 + 10 mg/l SO4 in 70 % isopropanol (1)	1,77	1,55	1,50	10,2	11,1	11,3	Area		-0,21	-0,27
10 mg/l SO3 + 10 mg/l SO4 in 70 % isopropanol (2)	1,75			10,1						
10 mg/l SO3 in 70 % isopropanol	1,66	1,67	1,55	0,68	0,95	1,58			0,01	-0,11
10 mg/l SO4 in 70 % isopropanol				9,8	9,8	9,8				
70 % isopropanol	0,00			0,19						

sample	SO3 area			SO4 mg/l				Omzetting SO3 --> SO4 (in area)		
								SO3 area tov dag 1		
	dag 1	dag 2		dag1	dag 2	dag 3		dag 1	dag 2	
10 mg/l SO3 + 10 mg/l SO4 in 80 % isopropanol	2,09	1,89		11,7	12,7		Area		-0,20	
10 mg/l SO3 in 80 % isopropanol	2,39	2,12		1,40	2,38				-0,27	
10 mg/l SO4 in 80 % isopropanol				10,3	9,97					
80 % isopropanol				0,20						

3.4. TESTEN VAN SO_2-VERLIEZEN IN DE WASFLESSEN MET ISOPROPANOL DOOR GENERATIE VAN EEN GASSTROOM MET SO_2

3.4.1. METINGEN MET SO_2-ANALYZER NA DE WF MET IPA 80% (ZONDER ANALYSEN)

→ **Proefopzet**

Een SO_2 gasstroom met resp. 50 en 500 mg/Nm^3 (resp. 0,1 en 1 keer de algemene emissiegrenswaarde voor SO_2) in een matrix met 16% O_2 wordt doorheen twee wasflessen (=impingers met insteekstuk; geen frit) met elk ongeveer 100 ml isopropanol 80% gestuurd. De SO_2-concentratie na de wasflessen wordt continu met een SO_2-NDUV analyzer (NGA-2000) met voorafgaande M&C afgaskoeler ECP opgevolgd om na te gaan of SO_2 in de wasflessen geabsorbeerd wordt. Van zodra de gemeten SO_2-concentratie na de wasflessen een stabiele eindconcentratie bereikt heeft, wordt de bemonsteringsopstelling van de gasverdeelleiding losgekoppeld en wordt er gedurende minstens 30 minuten omgevingslucht doorheen de wasflessen gezogen om eventueel achtergebleven SO_2 uit de wasflessen te verdrijven. Dit purgeren wordt door de norm NBN T 95-201 voorgeschreven.
Bij bepaalde experimenten wordt NO_2 aan de gasstroom toegevoegd om na te gaan of een pH-verandering van de IPA absorptie-oplossing door absorptie van NO_2 tijdens bemonstering een impact op de eventuele SO_2-verliezen heeft. Tabel 4 geeft een overzicht van alle uitgevoerde testen.

Figuur 3: Testopstelling met SO_2-analyzer en afgaskoeler om doorbraak van SO_2 na twee wasflessen met 80% IPA te meten

Tabel 4: Overzicht van de uitgevoerde natchemische monsternemingen van SO_2 en SO_3 volgens NBN T 95-201 (isopropanolmethode voor SO_3)

Generatie	Toegevoegde interferent	Duur stap generatie	Datum experiment	Werkelijk bemonsterings-debiet Nl/min	Werkelijk purgeerdebiet Nl/min
50 mg/Nm³ SO_2 +16% O_2	-	• SO_2 genereren totdat een stabiele eindconcentratie bereikt wordt en de gasstroom bemonsteren met een debiet van ongeveer 3 l/min doorheen 2 WF met IPA 80% • SO_2-generatie stoppen • vervolgens met omgevingslucht purgeren tot de zerowaarde bereikt wordt Met SO_2-analyzer continu na de 2 WF met IPA 80% meten	2/11/2021 24/11/2021 (herhaling)	3,6	3,6
500 mg/Nm³ SO_2 +16% O_2	-		3/11/2021 24/11/2021 (herhaling)	3,6 2,9	2,6 1,9
Toevoegen NO_2 (test: gaat NO_2 in IPA 80% oplossen en een pH daling veroorzaken waardoor de absorptie van SO_2 beïnvloed wordt ?)					
50 mg/Nm³ SO_2 +16% O_2	30 mg/Nm³ NO_2	• SO_2 genereren totdat een stabiele eindconcentratie bereikt wordt en de gasstroom bemonsteren met een debiet van ongeveer 3 l/min doorheen 2 WF met IPA 80% • SO_2-generatie stoppen • vervolgens met omgevingslucht purgeren tot de zerowaarde bereikt wordt Met SO_2-analyzer continu na de 2 WF met IPA 80% meten	22/11/2021	2,9	1,9
500 mg/Nm³ SO_2 +16% O_2	30 mg/Nm³ NO_2		23/11/2021	2,9	1,9

De gegenereerde SO_2-concentratie (resp. 0,1 en 1 keer de algemene EGW voor SO_2) wordt in een eerste stap rechtstreeks met analyzer in de gasverdeelleiding gemeten. Vanuit de gemeten SO_2-concentratie na de wasflessen met IPA 80% tijdens bemonstering en purgeren kan bepaald worden hoeveel SO_2 in de wasflessen met IPA 80% is achtergebleven.

Per individuele test wordt verder in dit rapport telkens een overzichtstabel gegeven met alle SO_2-analyzerdata en een figuur met het verloop van de SO_2-concentratie na twee wasflessen gevuld met IPA 80% tijdens bemonstering van een gasstroom met gekende SO_2-concentratie gevolgd door purgeren met omgevingslucht. Vanuit deze metingen met SO_2-analyzer werd voor iedere test het SO_2-verlies in de wasflessen met IPA 80% berekend zoals verder toegelicht wordt.

→ **Berekening van de SO_2-verliezen vanuit de metingen met analyzer**

Een gasstroom met gekende SO_2-concentratie, resp. 0,1 en 1 keer de algemene SO_2 emissiegrenswaarde (500 mg/Nm^3), al dan niet in aanwezigheid van NO_2 werd doorheen een bemonsteringstrein met twee wasflessen gevuld met ongeveer 100 ml isopropanol 80% gestuurd om na te gaan of er tijdens de bemonstering SO_2 in de wasflessen met IPA 80% achterblijft. Na de wasflessen werd continu met een SO_2-analyzer met voorafgaande afgaskoeler gemeten. De referentie SO_2-concentratie in de gasstroom werd bepaald door rechtstreekse meting van de SO_2-concentratie met analyzer in de gasverdeelleiding.

De bemonstering werd telkens uitgevoerd totdat de referentie SO_2-concentratie na de wasflessen bereikt is. Daarna werd de monsternemingstrein van de gasverdeelleiding losgekoppeld en werd de trein met omgevingslucht gepurgeerd totdat het zerosignaal bereikt werd. Een voorbeeld van een SO_2-curve wordt gegeven in Figuur 4.

Vanuit het totale oppervlak onder de stijgende curve tijdens de bemonstering van een gas met SO_2 (S1), het oppervlak onder de dalende curve tijdens purgeren met omgevingslucht (S2) en de aangeboden concentratie (oppervlakte van de rechthoek S4), kan berekend worden hoeveel van de aangeboden SO_2-concentratie totaal teruggevonden werd tijdens bemonstering en na purgeren:

$$\%\, recovery\, SO_2 = \frac{S1 + S2}{S4}\, x\, 100\%$$

Door vergelijking van het oppervlak onder de dalende curve (S2) met het oppervlak boven de stijgende curve (S3=S4-S1), kan berekend worden hoeveel van het tijdens de bemonstering in de wasflessen met IPA 80% achtergebleven SO_2 tijdens purgeren terug vrijgesteld wordt:

$$\%\, SO_2 verwijderd\ door\ purgeren = \frac{S2}{S3}\, x\, 100\%$$

Beide formules gaan op indien het bemonsteringsdebiet en purgeerdebiet hetzelfde zijn. Bij de meeste testen is dit echter niet het geval. Aangezien de norm NBN T 95-201 een lager purgeerdebiet (tot 2 l/min) dan monsternemingsdebiet (3 l/min) voorschrijft, werd het debiet tijdens het purgeren bij de meeste testen naar ongeveer 2 Nl/min verlaagd. Het bemonsteringsdebiet lag meestal rond 3 Nl/min. Het oppervlak onder de dalende curve tijdens het purgeren dient hiervoor gecorrigeerd te worden:

$$S2, gecorrigeerd = S2\, x\, \frac{Purgeerdebiet\ (Nl/min)}{Bemonsteringsdebiet\ (Nl/min)}$$

Bovenstaande formules worden dan finaal:

$$\%\, recovery\, SO_2 = \frac{S1 + S2, gecorrigeerd}{S4}\ x\ 100\%$$

$$\%\, SO_2 verwijderd\ door\ purgeren = \frac{S2, gecorrigeerd}{S3}\ x\ 100\%$$

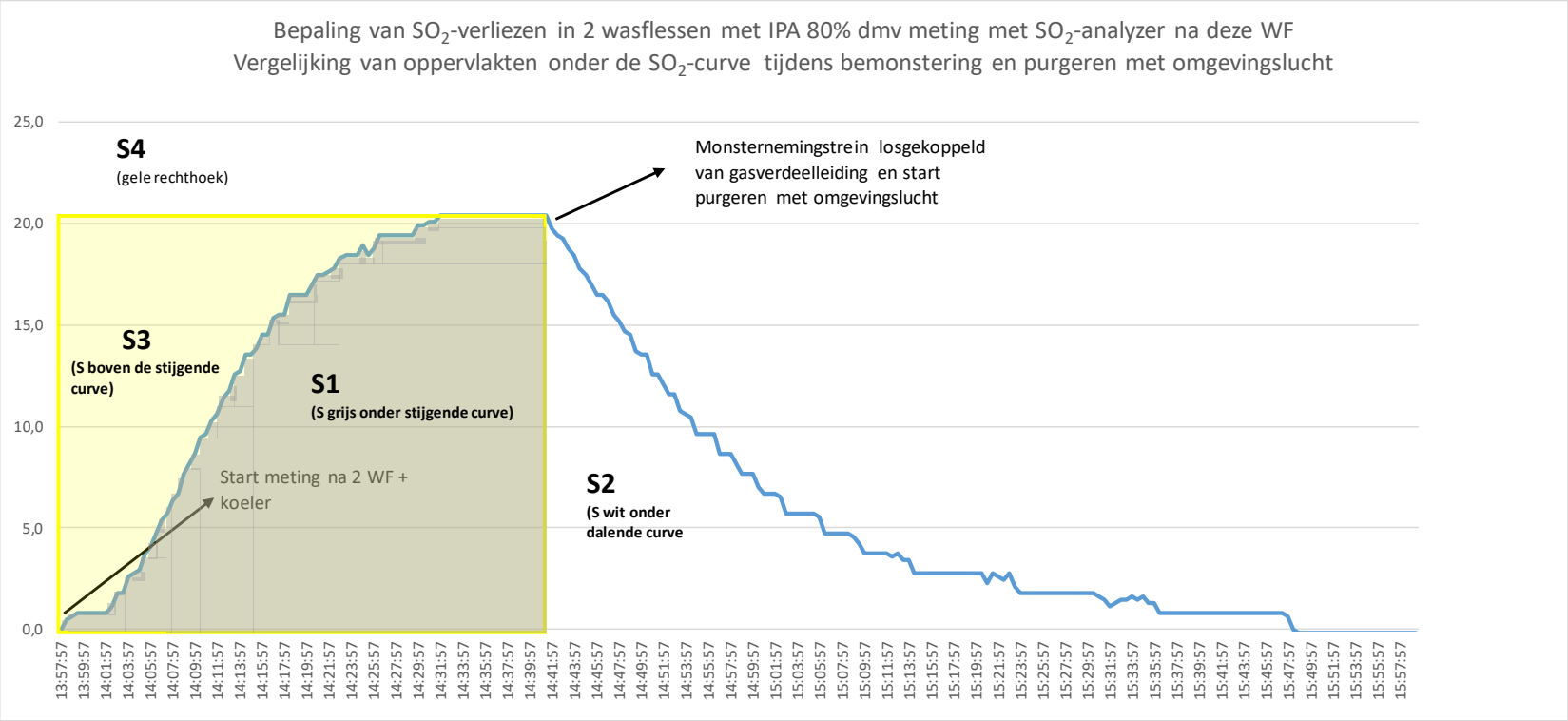
In Tabel 5 en Tabel 6 zijn de resultaten van deze berekeningen tijdens de verschillende labo-experimenten opgenomen voor resp. 30 minuten purgeren (conform de norm) en purgeren tot zero.

Uit Tabel 5 blijkt dat tijdens de uitgevoerde labo-experimenten 70% tot 89% van het achtergebleven SO_2 terug wordt vrijgesteld door 30 minuten purgeren met omgevingslucht conform de norm NBN T 95-201. Het verlies van SO_2 na 30 minuten purgeren met omgevingslucht bedraagt bij 50 mg/Nm^3 maximum 6,9 mg SO_2/Nm^3, bij 500 mg/Nm^3 maximum 23 mg SO_2/Nm^3.

De berekende SO_2-recovery op basis van de testen waarbij na de bemonstering 30 minuten gepurgeerd wordt, ligt tussen 88 en 95% voor de laagste aangeboden SO_2-concentratie van 50 mg/Nm^3 en tussen 95% en 98% voor de hoogste aangeboden SO_2-concentratie van 500 mg/Nm^3.

Uit Tabel 6 blijkt dat tijdens de uitgevoerde labo-experimenten 83% tot alles van het achtergebleven SO_2 terug wordt vrijgesteld door purgeren met omgevingslucht tot het zerosignaal bereikt wordt. Het verlies van SO_2 na purgeren met omgevingslucht bedraagt bij 50 mg/Nm maximum 3,3 mg SO_2/Nm^3, bij 500 mg/Nm^3 maximum 17 mg SO_2/Nm^3.

De berekende SO_2-recovery op basis van de testen waarbij na de bemonstering tot zero SO_2-signaal gepurgeerd wordt, ligt tussen 94% en 98% % voor de laagste aangeboden SO_2-concentratie van 50 mg/Nm^3 en tussen 97% en 100% voor de hoogste aangeboden SO_2-concentratie van 500 mg/Nm^3.



Figuur 4: Verloop van de SO_2-concentratie (y-as in ppm) gemeten met SO_2-analyzer na twee wasflessen met IPA 80% tijdens bemonstering van een gasstroom met SO_2 gevolgd door purgeren met omgevingslucht

Tabel 5: SO_2-verliezen in de wasflessen met IPA 80% berekend op basis van de SO_2-analyzertesten (integratie oppervlakten curven tijdens bemonstering en purgeren) na 30 minuten purgeren met omgevingslucht

Datum	SO_2-concentratie van de gasstroom doorheen 2 WF met IPA 80% mg/Nm^3	NO_2-concentratie mg/Nm^3	Duur bemonstering min	Duur purgeren* min	S4	S1	S3	S2	S2 gecorrigeerd voor lager purgeerdebiet	Bemonsterings-debiet Nl/min	Purgeer-debiet Nl/min	% recovery tov aangeboden SO_2-conc	% SO_2 verwijderd door purgeren	mg SO_2/Nm^3 verlies na purgeren	mg SO_2/Nm^3 verlies zonder purgeren
					ppm SO_2.min							30 minuten purgeren	30 minuten purgeren	berekend	oorspronkelijk achtergebleven
02/11/2021	49	-	30	30	533	348	186	157	157	3,6	3,6	**95**	**84**	2,7	17
24/11/2021	49,1	-	60	30	1047	737	309	324	216	2,9	1,9	**91**	**70**	4,4	15
22/11/2021	55,9	30,3	34	30	693	396	296	315	211	2,9	1,9	**88**	**71**	6,9	24
03/11/2021	498,3	-	35	30	5920	4741	1179	1350	975	3,6	2,6	**97**	**83**	17	99
24/11/2021	502	-	60	30	10566	8568	1998	2213	1510	2,9	1,9	**95**	**76**	23	95
23/11/2021	504,1	30,8	60	30	10401	8603	1798	2453	1605	2,9	1,9	**98**	**89**	9,3	87

* hier werd de opp onder de curve gedurende 30 minuten purgeren genomen

S1	oppervlakte onder stijgende curve
S3	oppervlakte boven stijgende curve (= verlies tijdens bemonstering)
S2	oppervlakte onder dalende curve
S2, gecorrigeerd	oppervlakte onder dalende curve, gecorrigeerd voor lager purgeerdebiet)
S4	oppervlakte vierkant tot afkoppeling trein van leiding = SO_2 aangeboden aan trein tijdens bemonstering

Tabel 6: SO_2-verliezen in de wasflessen met IPA 80% berekend op basis van de SO_2-analyzertesten (integratie oppervlakten curven tijdens bemonstering en purgeren) waarbij met omgevingslucht gepurgeerd wordt tot een zerosignaal

Datum	SO_2-concentratie van de gasstroom doorheen 2 WF met IPA 80% mg/Nm^3	NO_2-concentratie mg/Nm^3	Duur bemonstering min	Duur purgeren* min	S4	S1	S3	S2	S2 gecorrigeerd voor lager purgeerdebiet	Bemonsterings-debiet Nl/min	Purgeer-debiet Nl/min	% recovery tov aangeboden SO_2-conc	% SO_2 verwijderd door purgeren	mg SO_2/Nm^3 verlies na purgeren	mg SO_2/Nm^3 verlies zonder purgeren
					ppm SO_2.min							purgeren tot zerosignaal	purgeren tot zerosignaal	berekend	oorspronkelijk achtergebleven
02/11/2021	49	-	30	30	533	348	186	157	157	3,6	3,6	**95**	**84**	2,7	17
24/11/2021	49,1	-	60	60	1047	737	309	425	284	2,9	1,9	**98**	**92**	1,2	15
22/11/2021	55,9	30,3	34	67	693	396	296	382	255	2,9	1,9	**94**	**86**	3,3	24
03/11/2021	498,3	-	35	32	5920	4741	1179	1359	982	3,6	2,6	**97**	**83**	17	99
24/11/2021	502	-	60	60	10566	8563	2004	2502	1706	2,9	1,9	**97**	**85**	14	95
23/11/2021	504,1	30,8	60	60	10401	8603	1798	2776	1816	2,9	1,9	**100**	**101**	-0,9	87

* hier werd de opp onder de volledige dalende curve genomen (= tot einde purgeren)

S1	oppervlakte onder stijgende curve
S3	oppervlakte boven stijgende curve (= verlies tijdens bemonstering)
S2	oppervlakte onder dalende curve
S2, gecorrigeerd	oppervlakte onder dalende curve, gecorrigeerd voor lager purgeerdebiet)
S4	oppervlakte vierkant tot afkoppeling trein van leiding = SO_2 aangeboden aan trein tijdens bemonstering

→ Resultaten 50 mg/Nm³ SO_2 +16% O_2 zonder NO_2 (2/11/2021)

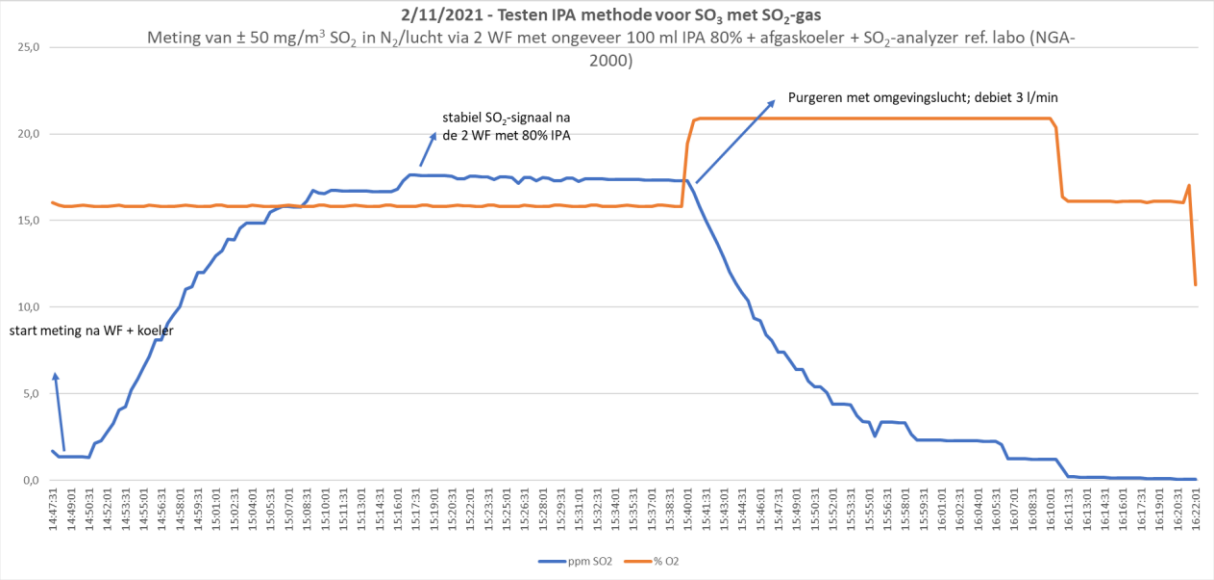
Met een NDUV SO_2-analyzer NGA-2000 (+ M&C afgaskoeler ECP) wordt na 2 wasflessen gevuld met IPA 80% SO_2 gemeten om te zien of SO_2 uit de aangeboden gasstroom wordt geabsorbeerd en na purgeren terug wordt vrijgesteld. De SO_2-concentratie in de gegenereerde gasstroom in N_2/O_2 met 16% O_2 wordt bepaald door rechtstreekse meting met analyzer in de gasverdeelleiding en bedraagt 17,1 ppm ofwel 49,0 mg SO_2/Nm^3.

In Tabel 7 wordt een overzicht gegeven van de data van de SO_2-analyzer. Figuur 5 toont het verloop van het SO_2-meetsignaal na de twee wasflessen elk gevuld met ongeveer 100 ml 80% IPA. Vanuit deze figuur blijkt dat vanaf de start SO_2 in de wasflessen met IPA 80% achterblijft. Het SO_2-signaal loopt geleidelijk op totdat na 30 minuten alle SO_2 wordt doorgelaten en de SO_2-concentratie wordt bereikt die rechtstreeks met de analyzer in de gasverdeelleiding gemeten werd.

Bij deze test werd eenzelfde bemonsteringsdebiet als een purgeerdebiet na de monsterneming toegepast (ongeveer 3,6 Nl/min). Beide debieten liggen hoger dan gespecifieerd in de NBN T95-201 en werden bij deze eerste test niet nagemeten. Eenzelfde experiment werd later herhaald met debieten conform de norm.

Tabel 7: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met 50 mg/Nm³ SO_2 in een matrix N_2/O_2 met 16% O_2 zonder interferenten

SAMENVATTING TESTEN 2/11/2021			
		ppm SO2	**% O2**
zero SO2-analyzer (N2/lucht met 16% O2)	13:52-13:53	-0,1	16,1
Span SO2-analyzer (met 20-RLU-004 in N2)	14:00-14:05	819,4	0,2
zero SO2-analyzer (N2/lucht met 16% O2)	14:11-14:17	0,9	16,1
na WF (zonder SO2)	14:21-14:24	0,7	15,8
N2 (in gasverdeelleiding)	14:25-14:27	0,7	15,6
SO2 (in gasverdeelleiding)	14:36-14:46	17,1	16,0
Na WF (met SO2) - gem. tot stabiel signaal (na 30 minuten stabiel signaal dus alles erdoor)	14:47-15:17	11,4	15,8
Afkoppelen en purgeren	15:40-16:10	5,2	20,9
zero (N2/lucht matrix in de gasverdeelleiding)	16:10-16:21	0,1	16,1



*Figuur 5: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer (y-as in ppm) na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met **50 mg/Nm³ SO_2** in een matrix N_2/O_2 met 16% O_2 **zonder interferenten***

Vanaf 14h47 wordt een SO_2-gasstroom met 49,0 mg/Nm³ vanuit een gasverdeelleiding doorheen twee wasflessen met IPA 80% aangezogen met behulp van de pomp van de M&C afgaskoeler. Na de koeler wordt een deel van de gasstroom door de analyzer aangezogen.

Om 15h17 wordt een stabiele eindconcentratie bereikt die gelijk is aan de SO_2-concentratie van de gegenereerde gasstroom. Het signaal wordt nog gedurende langere tijd opgevolgd maar tijdens die extra periode wordt geen SO_2 meer geabsorbeerd. Om 15h40 wordt de opstelling met wasflessen, afgaskoeler en analyzer van de gasverdeelleiding losgekoppeld en wordt vervolgens gedurende 30 minuten omgevingslucht doorheen de wasflessen met IPA 80% aangezogen om eventueel achtergebleven SO_2 terug te verdrijven.

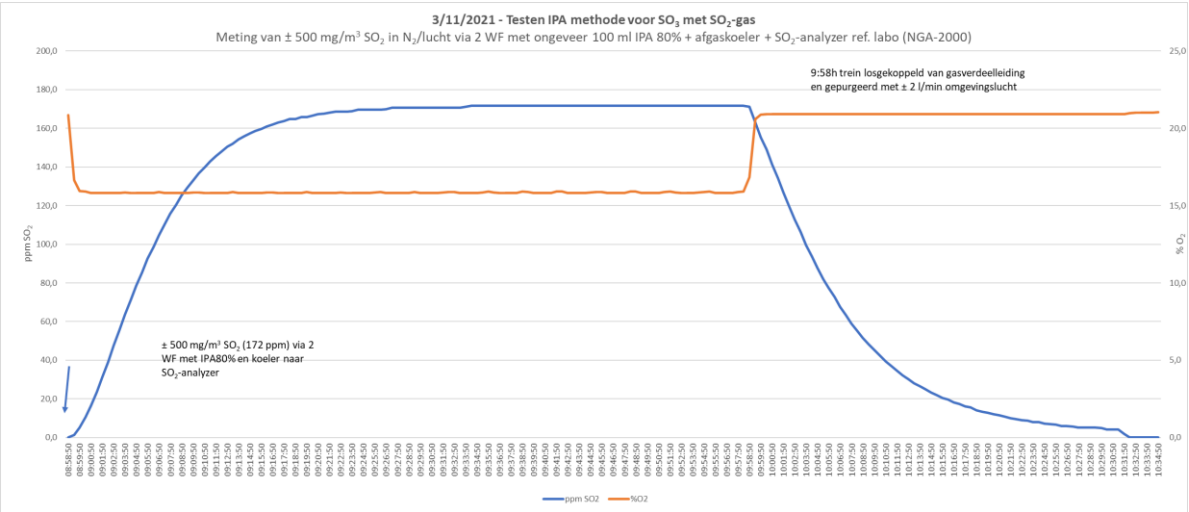
→ Resultaten 500 mg/Nm³ SO_2 +16% O_2 zonder NO_2 (3/11/2021)

In Tabel 8 zijn de meetdata van de SO_2-analyzer samengevat. Figuur 6 geeft het verloop van de SO_2-concentratie na de twee wasflessen met IPA 80% tijdens de test weer.

Bij deze test bedroeg het debiet doorheen de wasflessen tijdens de bemonstering van de SO_2-gasstroom uit de gasverdeelleiding 3,8 l/min en het debiet tijdens het purgeren met omgevingslucht 2,8 l/min of resp. 3,6 en 2,6 Nl/min. Aangezien de norm NBN T 95-201 een purgeerdebiet tussen 1 en 2 l/min voorschrijft, werd het purgeerdebiet bij volgende testen naar 2 l/min verlaagd overeenkomstig de norm.

Tabel 8: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met 500 mg/Nm³ SO_2 in een matrix N_2/O_2 met 16% O_2 zonder interferenten

SAMENVATTING TESTEN 3/11/2021			
		ppm SO2	**% O2**
zero SO2-analyzer (N2/lucht met 16% O2)	8:04:20-8:06:20	0,0	16,0
Span SO2-analyzer	8:14:50-8:19:50	819,9	0,0
zero SO2-analyzer (N2/lucht met 16% O2)	8:24:50-8:25:20	1,2	16,0
SO2 (gasverdeelleiding)	8:31:50-8:50-50	174,4	16,0
Omgevingslucht via Peltierkoeler	8:55:50-8:58:20	0,2	21,1
Na WF (met SO2) - gem. tot stabiel signaal	8:58:50-9:34:20	133,2	15,9
Afkoppelen en purgeren (gem over 30 min)	9:59:20-10:29:20	45,0	20,9
Afkoppelen en purgeren (gem tot 4,1 ppm=omschakeling)	9:59:20-10:31:20	42,5	20,9
zero omgevingslucht via Peltier	10:32:20-10:35:20	0,2	21,0
SO2 (via Peltier)	10:37:20-10:42:50	172,3	16,0
zero (N2/lucht gasverdeelleiding)	10:45:50-10:54:20	0,1	16,1



*Figuur 6: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer (y-as in ppm) na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met **500 mg/Nm³ SO_2** in een matrix N_2/O_2 met 16% O_2 **zonder interferenten***

Vanaf 8h58 wordt een SO_2-gasstroom met 498 mg/Nm^3 vanuit een gasverdeelleiding doorheen twee wasflessen met IPA 80% aangezogen met behulp van de pomp van de M&C afgaskoeler. Na de koeler wordt een deel van de gasstroom door de analyzer aangezogen.

Om 9h34 wordt een stabiele eindconcentratie bereikt. Het signaal wordt nog gedurende langere tijd opgevolgd maar tijdens die extra periode wordt geen SO_2 meer geabsorbeerd. Om 9h59 wordt de opstelling met wasflessen, afgaskoeler en analyzer van de gasverdeelleiding losgekoppeld en wordt omgevingslucht doorheen de wasflessen met IPA 80% aangezogen om eventueel achtergebleven SO_2 terug te verdrijven.

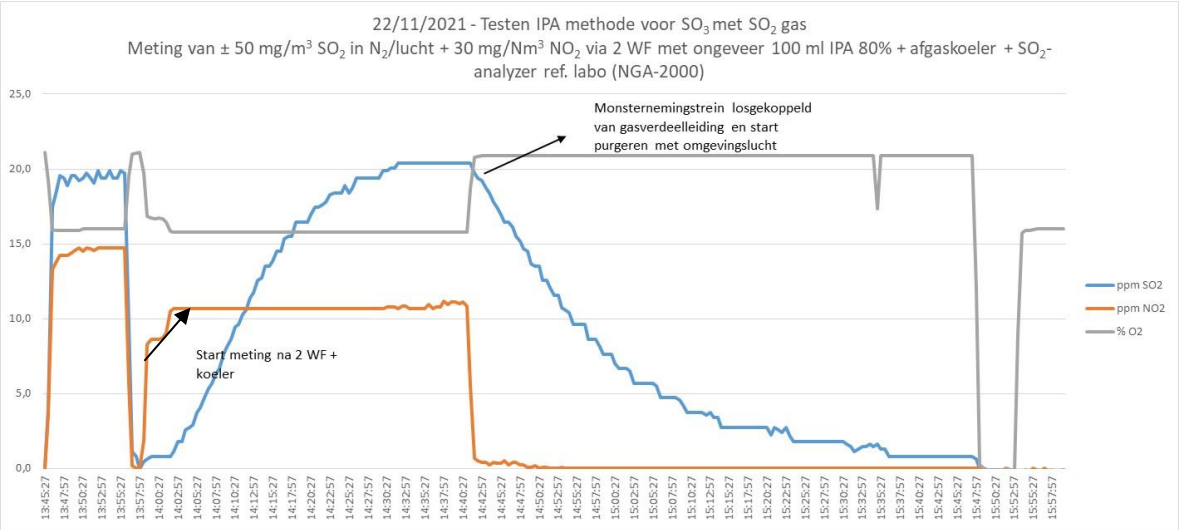
→ Resultaten 50 mg/Nm³ SO_2 +16% O_2 met 30 mg/Nm³NO_2 (22/11/2021)

In Tabel 9 zijn de meetdata van de SO_2-analyzer samengevat. Figuur 7 geeft het verloop van de SO_2-concentratie na de twee wasflessen met IPA 80% tijdens de test weer.

Bij deze test bedroeg het debiet doorheen de wasflessen tijdens de bemonstering van de SO_2-gasstroom uit de gasverdeelleiding 3,07 l/min en het debiet tijdens het purgeren met omgevingslucht 2,05 l/min of resp. 2,9 en 1,9 Nl/min.

Tabel 9: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met 50 mg/Nm³ SO_2 + 30 mg/Nm³ NO_2

SAMENVATTING TESTEN 22/11/2021				
		ppm SO2	ppm NO2	% O2
zero SO2-analyzer (N2)	8:46:57-8:49:57	-0,1	-0,4	0,0
zero lucht	8:51:27-8:53:57	0,3	0,0	21,0
Span SO2-analyzer (met spangas 20-RLU-004 in N2)	9:02:57-09:05:57	826,7	0,2	0,2
zero SO2-analyzer (N2/lucht met 16% O2)	9:09:57-09:11:57	1,7	-0,1	16,0
SO2 gasverdeelleiding via Peltier (zonder WF) aan analyzer	13:45:57-13:56:27	19,6	14,8	16,0
zero via Peltierkoeler	13:56:27-13:57	0,0	0,0	21,1
Bemonsteren (3,07 l/min bij 22,0°C en 1024,8 mbar) na 2 WF met 80% IPA (met SO2) - gem. tot stabiel signaal	13:57:57-14:31:57	11,6	10,2	16,0
Afkoppelen en purgeren (2,05 l/min 21,5°C en 1025,1 mbar) -30 min purgeren	14:40:57-15:10-57	10,5	0,4	20,8
Afkoppelen en purgeren (2,05 l/min 21,5°C en 1025,1 mbar) -tot zero purgeren	14:40:57-15:47:57	5,8	0,2	20,8



Figuur 7: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer (y-as in ppm) na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met 50 mg/Nm³ SO_2 + 30 mg/Nm³ NO_2

Vanaf 13h57 wordt een SO_2-gasstroom met 55,9 mg/Nm³ vanuit een gasverdeelleiding doorheen twee wasflessen met IPA 80% aangezogen met behulp van de pomp van de M&C afgaskoeler. Na de koeler wordt een deel van de gasstroom door de analyzer aangezogen.

Om 14h32 wordt een stabiele eindconcentratie bereikt. Het signaal wordt nog gedurende langere tijd opgevolgd maar tijdens die extra periode wordt geen SO_2 meer geabsorbeerd. Om 14h41 wordt de opstelling met wasflessen, afgaskoeler en analyzer van de gasverdeelleiding losgekoppeld en wordt omgevingslucht doorheen de wasflessen met IPA 80% aangezogen om eventueel achtergebleven SO_2 terug te verdrijven.

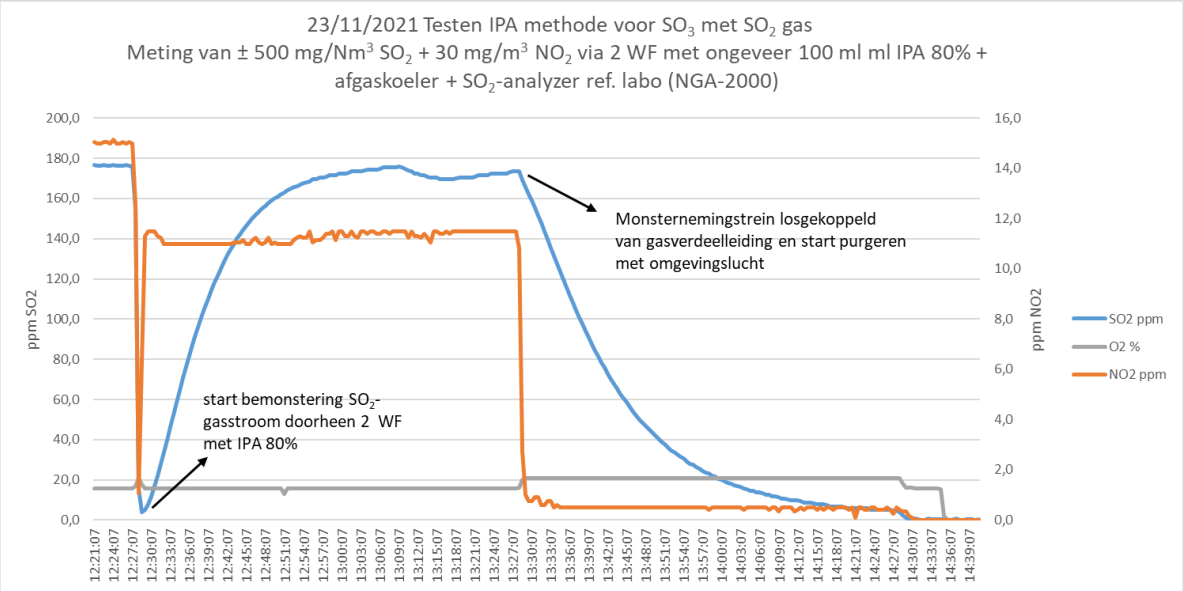
→ Resultaten 500 mg/Nm³ SO_2 +16% O_2 met 30 mg/Nm³ NO_2 (23/11/2021)

In Tabel 10 zijn de meetdata van de SO_2-analyzer samengevat. Figuur 8 geeft het verloop van de SO_2-concentratie na de twee wasflessen met IPA 80% tijdens de test weer.

Bij deze test bedroeg het debiet doorheen de wasflessen tijdens de bemonstering van de SO_2-gasstroom uit de gasverdeelleiding 3,07 l/min en het debiet tijdens het purgeren met omgevingslucht 2,01 l/min of resp. 2,9 en 1,9 Nl/min.

Tabel 10: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met 500 mg/Nm³ SO_2 + 30 mg/Nm³ NO_2

SAMENVATTING TESTEN 23/11/2021				
		ppm SO2	ppm NO2	% O2
zero SO2-analyzer (N2)	7:55:07-7:59:37	0,0	0,0	0,0
span NO2-analyzer (spangas 52,4 ppm in lucht)	08:01:07-08:04:07	1,0	52,1	20,4
Span SO2-analyzer (met spangas 20-RLU-004 in N2)	08:16:37-08:18:37	827,6	0,5	0,0
zero SO2-analyzer (N2/lucht met 16% O2)	08:31:37-08:37:07	0,5	0,0	15,9
Bemonsteren (3,07 l/min bij 21,0°C en 1028,5 mbar) na 2 WF met 80% IPA (met SO2) - gem. tot stabiel signaal	12:27:37-13:27:37	143,6	11,1	15,7
Afkoppelen en purgeren (2,01 l/min 20,9°C en 1027,6 mbar) - 30 min	13:27:37-13:57:37	82,0	0,9	20,6
Afkoppelen en purgeren (2,01 l/min 20,9°C en 1027,6 mbar) tot zero purgeren	13:27:37-14:27:37	46,6	0,7	20,7
zero SO2-analyzer (N2/lucht met 16% O2)	14:31:37-14:34:07	0,4	0,0	15,9
zero N2	14:39:07-14:40:37	0,3	0,0	0,1



*Figuur 8: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer (y-as in ppm) na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met **500 mg/Nm³ SO_2 met 30 mg/Nm³ NO_2***

Vanaf 12h27 wordt een SO_2-gasstroom met 504,1 mg/Nm³ vanuit een gasverdeelleiding doorheen twee wasflessen met IPA 80% aangezogen met behulp van de pomp van de M&C afgaskoeler. Na de koeler wordt een deel van de gasstroom door de analyzer aangezogen.

Om 13h27 wordt een stabiele eindconcentratie bereikt. Daarna wordt de opstelling met wasflessen, afgaskoeler en analyzer van de gasverdeelleiding losgekoppeld en wordt omgevingslucht doorheen de wasflessen met IPA 80% aangezogen om eventueel achtergebleven SO_2 terug te verdrijven.

→ Resultaten 50 mg/Nm^3 SO_2 +16% O_2 zonder NO_2 (herhaling 24/11/2021)

Met een NDUV SO_2-analyzer NGA-2000 (+ M&C afgaskoeler) wordt na 2 wasflessen gevuld met IPA 80% SO_2 gemeten om te zien of SO_2 uit de aangeboden gasstroom wordt geabsorbeerd en na purgeren terug wordt vrijgesteld. De SO_2-concentratie in de gegenereerde gasstroom in N_2/lucht met 16% O_2 wordt bepaald door rechtstreekse meting met analyzer in de gasverdeelleiding en bedraagt 17,2 ppm ofwel 49,1 mg SO_2/Nm^3.

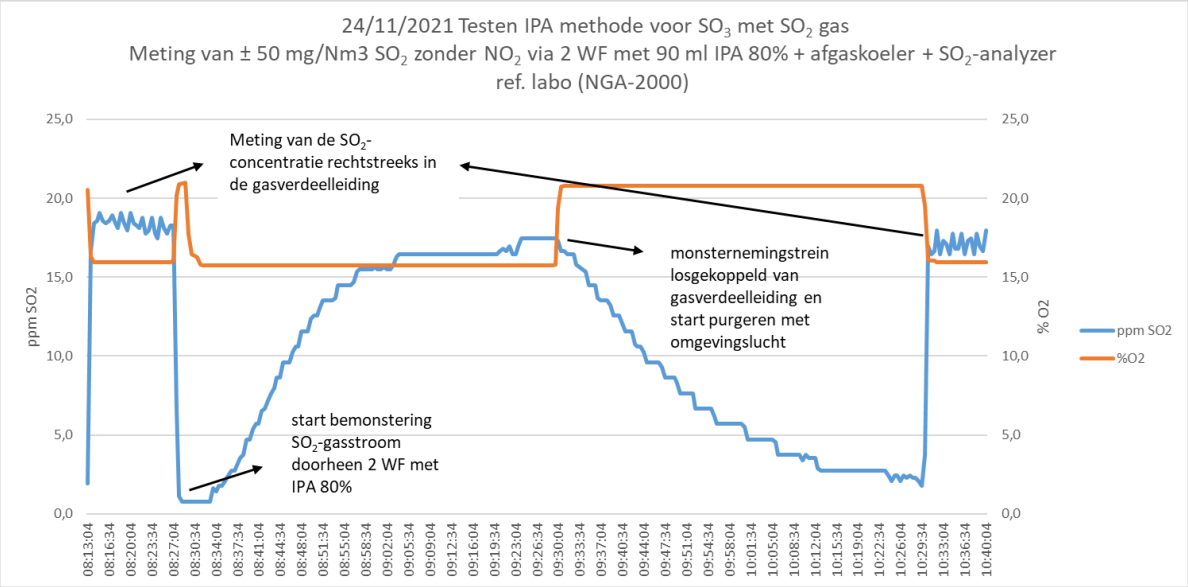
In Tabel 11 wordt een overzicht gegeven van alle data van de SO_2-analyzer van 24/11/2021 (zowel 50 mg/Nm^3 als -zie verder- 500 mg/Nm^3 zonder NO_2).

Bij deze test bedroeg het debiet doorheen de wasflessen tijdens de bemonstering van de SO_2-gasstroom uit de gasverdeelleiding 3,06 l/min en het debiet tijdens het purgeren met omgevingslucht 2,05 l/min of resp. 2,9 en 1,9 Nl/min.

Figuur 9 toont het verloop van het SO_2-meetsignaal na de twee wasflessen elk gevuld met ongeveer 100 ml 80% IPA bij bemonstering van een gasstroom met 49,1 mg SO_2/Nm^3. Vanuit deze figuur blijkt dat vanaf de start SO_2 in de wasflessen met IPA 80% achterblijft.

Tabel 11: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met 50 mg/Nm^3 SO_2 in een matrix N_2/lucht met 16% O_2 zonder interferenten

SAMENVATTING TESTEN 24/11/2021			
	Periode	**ppm SO2**	**% O2**
zero SO2-analyzer (N2)	07:55:34 - 08:01:04	0,0	
Span SO2-analyzer (met spangas 20-RLU-004 in N2)	08:01:34 - 08:08:04	827,0	0,0
zero SO2-analyzer (N2/lucht met 16% O2)			
50 mg SO2/m3 meting met analyzer rechtstreeks in de gasverdeelleiding (in N2/lucht met 16% O2)	08:13:34 - 08:27:04	18,0	15,9
Bemonsteren bij 50 mg/Nm3 zonder NO2 (3,06 l/min bij 19,9°C en 1022 mbar) na 2 WF met 80% IPA (met SO2) - gem. tot stabiel signaal	08:29:04 - 09:29:04	12,4	15,8
Afkoppelen en purgeren (2,05 l/min 20,8°C en 1021,7 mbar) - **30** min	09:29:04 - 09:59:04	10,7	20,7
Afkoppelen en purgeren (2,05 l/min 20,8°C en 1021,7 mbar) - 60 min	09:29:04 - 10:29:04	7,0	20,7
50 mg SO2/m3 meting met analyzer rechtstreeks in de gasverdeelleiding (in N2/lucht met 16% O2)	10:29:34 - 10:52:34	17,2	15,9
500 mg SO2/m3 meting met analyzer rechtstreeks in de gasverdeelleiding (in N2/lucht met 16% O2)	10:40:34 - 13:10:34	175,7	15,9
Bemonsteren bij 500 mg/m3 zonder NO2 (3,05 l/min bij 21,2°C en 1021,1 mbar) na 2 WF met 80% IPA (met SO2) - gem. tot stabiel signaal	10:56:04 - 11:56:04	143,5	15,8
Afkoppelen en purgeren (2,08 l/min 20,8°C en 1019,9 mbar) - **30** min	11:56:04 - 12:26:04	72,5	20,8
Afkoppelen en purgeren (2,08 l/min 20,8°C en 1019,9 mbar) - 60 min	11:56:04 - 12:56:05	41,0	20,8
500 mg SO2/m3 meting met analyzer rechtstreeks in de gasverdeelleiding (in N2/lucht met 16% O2)	12:58:34 - 13:11:04	176,0	15,9



*Figuur 9: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer (y-as in ppm) na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met **50 mg/Nm³ SO_2** in een matrix N_2/O_2 met 16% O_2 **zonder interferenten***

Vanaf 8h29 tot 9h29 wordt een SO_2-gasstroom met 49,1 mg/Nm^3 vanuit een gasverdeelleiding doorheen twee wasflessen met IPA 80% aangezogen met behulp van de pomp van de M&C afgaskoeler. Na de koeler wordt een deel van de gasstroom door de analyzer aangezogen. De SO_2-concentratie wordt continu gelogd (30 s logwaarden).

Om 9h29 wordt de opstelling met wasflessen, afgaskoeler en analyzer van de gasverdeelleiding losgekoppeld en wordt vervolgens omgevingslucht doorheen de wasflessen met IPA 80% aangezogen om eventueel achtergebleven SO_2 terug te verdrijven.

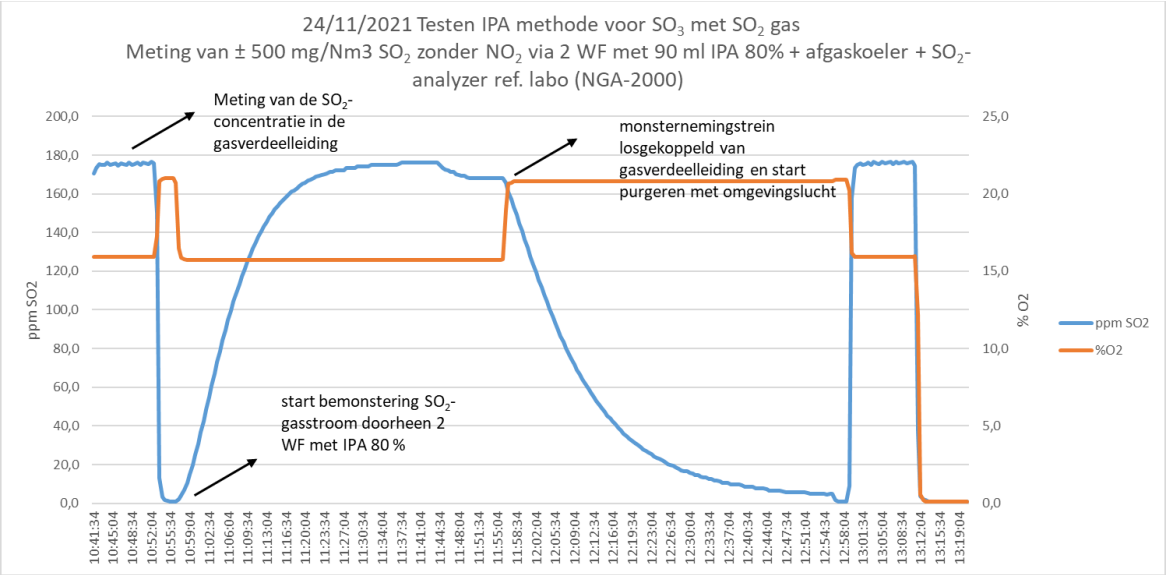
→ Resultaten 500 mg/Nm³ SO_2 +16% O_2 zonder NO_2 (herhaling 24/11/2021)

Met een NDUV SO_2-analyzer NGA-2000 (+ M&C afgaskoeler) wordt na 2 wasflessen gevuld met IPA 80% SO_2 gemeten om te zien of SO_2 uit de aangeboden gasstroom wordt geabsorbeerd en na purgeren terug wordt vrijgesteld. De SO_2-concentratie in de gegenereerde gasstroom in N_2/lucht met 16% O_2 wordt bepaald door rechtstreekse meting met analyzer in de gasverdeelleiding en bedraagt 175,7 ppm ofwel 502,0 mg SO_2/Nm³.

In Tabel 11 wordt een overzicht gegeven van alle data van de SO_2-analyzer van 24/11/2021 (zowel 50 mg/Nm³ als 500 mg/Nm³ zonder NO_2).

Bij deze test bedroeg het debiet doorheen de wasflessen tijdens de bemonstering van de SO_2-gasstroom uit de gasverdeelleiding 3,05 l/min en het debiet tijdens het purgeren met omgevingslucht 2,08 l/min of resp. 2,9 en 1,9 Nl/min.

Figuur 10 toont het verloop van het SO_2-meetsignaal na de twee wasflessen elk gevuld met ongeveer 100 ml 80% IPA bij bemonstering van een gasstroom met 502,0 mg SO_2/Nm³. Vanuit deze figuur blijkt dat vanaf de start SO_2 in de wasflessen met IPA 80% achterblijft.



*Figuur 10: Resultaten van de meting met SO_2-analyzer (y-as in ppm) na 2 WF met IPA 80% bij het aanbieden van een gasstroom met **500 mg/Nm³ SO_2** in een matrix N_2/O_2 met 16% O_2 **zonder interferenten***

Vanaf 10h56 tot 11h56 wordt een SO_2-gasstroom met 502 mg/Nm³ vanuit een gasverdeelleiding doorheen twee wasflessen met IPA 80% aangezogen met behulp van de pomp van de M&C afgaskoeler. Na de koeler wordt een deel van de gasstroom door de analyzer aangezogen. De SO_2-concentratie wordt continu gelogd (30 s logwaarden).
Om 11h56 wordt de opstelling met wasflessen, afgaskoeler en analyzer van de gasverdeelleiding losgekoppeld en wordt vervolgens omgevingslucht doorheen de wasflessen met IPA 80% aangezogen om eventueel achtergebleven SO_2 terug te verdrijven.

3.4.2. NATCHEMISCHE BEMONSTERINGEN MET DE VOLLEDIGE TREIN MET IPA 80% + 3% H_2O_2 EN IC-ANALYSEN VAN DE STALEN

→ **Proefopzet**

Tabel 12 geeft de testen die uitgevoerd werden voor het onderzoek naar eventuele SO_2-absorptie in IPA 80% bij toepassing van de methode van procesgassen volgens NBN T 95-201. Een gasstroom met gekende SO_2-concentraties van resp. 50 en 500 mg/Nm^3 met en zonder NO_2 wordt in een matrix met 16% O_2 in een gasverdeelleiding in het referentielaboratorium gegenereerd. De rechtstreekse meting van de SO_2-concentratie met analyzer in de gasverdeelleiding wordt als referentiewaarde gebruikt.

Met behulp van Tecora-aanzuigeenheden wordt deze gasstroom doorheen twee wasflessen met een gekoelde 80% isopropanoloplossing (IPA) en twee wasflessen met een gekoelde waterstofperoxide 3%-oplossing aangezogen met een debiet van circa 3 l/min. Iedere wasfles wordt met circa 100 ml absorptievloeistof gevuld.
Bij iedere test wordt de bemonstering in triplo uitgevoerd met drie parallelle monsternemingstreinen.

Na de bemonstering worden de wasflessen met IPA samengevoegd evenals de wasflessen met H_2O_2. Het sulfaat in de IPA-oplossingen wordt bepaald door titratie met bariumperchloraat in aanwezigheid van thorin als indicator. Het sulfaat in de H_2O_2-oplossingen wordt met ionchromatografie gemeten.

Figuur 11: Test van mogelijke SO_2-absorptie in IPA 80% bij toepassing van de natchemische meetmethode volgens NBN T 95-201

Tabel 12: Testen voor onderzoek naar eventuele SO_2-absorptie in IPA 80% bij toepassing van de methode voor procesgassen (NBN T 95-201)

Stap	Generatie	Toe te voegen interferent	Duur stap generatie/bemonstering
1	50 mg/Nm^3 SO_2	-	Bemonsteringsduur SO_2 gasstroom 30-60 min* + na bemonstering 30' purgeren omgevingslucht
2	500 mg/Nm^3 SO_2	-	
Toevoegen van NO_2 aan de gasstroom			
1	50 mg/Nm^3 SO_2	30 mg/Nm^3 NO_2	Bemonsteringsduur SO_2 gasstroom 30-60 min* + na bemonstering 30' purgeren omgevingslucht
2	500 mg/Nm^3 SO_2	30 mg/Nm^3 NO_2	

* de bemonsteringsduur conform NBN T 95-201 bedraagt 60 minuten, maar aangezien in literatuur wordt aangegeven dat de bemonsteringsduur zo kort mogelijk moet zijn om absorptie van SO_2 in de wasflessen met IPA 80% te vermijden werd de bemonsteringsduur hier waar mogelijk verkort op basis van de voorafgaande testen met SO_2-analyzer (= minstens de duur waarbij absorptie in de WF optrad bemonsteren)

→ **Resultaten en bespreking**

In Tabel 13 zijn de resultaten weergegeven van de SO_2-concentraties die in wasflessen met IPA 80% (titratiemethode conform NBN T 95-201) en H_2O_2 3% (IC) gemeten worden bij bemonstering van een gasstroom met SO_2 met de natchemische monsternemingsmethode voor procesgassen conform de norm NBN T 95-201. Figuur 12 geeft de procentuele verdeling van de SO_2-concentraties gemeten in de wasflessen met isopropanol en waterstofperoxide bij de natchemische bemonsteringen volgens NBN T 95-201.
Tabel 14 geeft een vergelijking tussen de resultaten van de eerder uitgevoerde testen met analyzer en de resultaten van de natchemische bemonsteringen.

De in de IPA 80% gemeten SO_2-concentraties liggen laag (kleine volumes bij titratie) en beneden de 5 mg/Nm^3 (droog gas bij 0°C en 101,3 kPa) vanuit de norm NBN T 95-201 waardoor de onzekerheid op de analysen groter is.
SO_2 als gas dat nog niet in IPA 80% naar SO_3 werd geoxideerd, wordt niet gemeten met de titratiemethode. Daarom werd het verlies aan SO_2 bij de verschillende testen in Tabel 13 eveneens berekend vanuit het verschil tussen de SO_2-concentratie van de aangeboden gasstroom en de SO_2-concentratie die in de wasflessen met 3% H_2O_2 gemeten wordt. Deze berekende absolute SO_2-verliezen zijn in de laatste kolom van Tabel 13 opgenomen en bedragen 9,9 en 4,4 mg SO_2/Nm^3 bij een aangeboden gasstroom van 50 mg/Nm^3 resp. zonder en met NO_2 en 9,3 en 6,9 mg SO_2/Nm^3 bij een aangeboden gasstroom van 500 mg/Nm^3 resp. zonder en met NO_2. Bij lage SO_3-concentraties hebben dergelijke SO_2-verliezen een significante impact.

Om na te gaan hoe de sulfaatconcentratie in de wasflessen met isopropanol evolueert in functie van tijd en of er dus meer sulfaat gevormd wordt door bijkomende oxidatie van achtergebleven SO_2 naar SO_3, werd een hertitratie van alle isopropanol stalen na drie weken uitgevoerd. De resultaten van de oorspronkelijke titraties (1/12) en van de hertitraties (21/12) zijn opgenomen in Tabel 15. Hoewel in de meerderheid van stalen iets meer sulfaat gemeten wordt, zijn er eveneens stalen waarin een iets lagere hoeveelheid sulfaat gemeten wordt. De gemeten SO_2-concentraties in de IPA 80% absorptievloeistoffen uitgemiddeld over alle stalen bedraagt 2,8 mg/Nm^3 op 1/12 en 3,6 mg/Nm^3 op 21/12. Daaruit blijkt dat er nauwelijks meer sulfaat in de wasflessen met IPA 80% wordt gemeten. Dit betekent dat er ofwel geen SO_2 meer aanwezig was of dat er geen bijkomende omzetting van SO_2 naar SO_3 meer heeft plaatgevonden. Het is niet duidelijk wat de te lage totale recovery bij het experiment met 50 mg/Nm^3 zonder NO_2 veroorzaakt heeft.

Voor de stalen waar een te lage recovery van de totale SO_2-concentratie in de wasflessen met IPA80%+H_2O_2 ten opzichte van de referentieconcentratie werd vastgesteld, heeft deze lichte stijging weinig impact op de totale recovery.

Bij de natchemische bemonsteringen wordt maximum 5,6 mg SO_2/Nm^3 en gemiddeld 3 mg SO_2/Nm^3 met de titratiemethode in de wasflessen met IPA 80% gemeten, vanuit de analyzertesten zou tot 23 mg/Nm^3 SO_2 in de wasflessen met IPA 80% achtergebleven zijn na 30 minuten purgeren na de bemonstering.

De SO_2-verliezen berekend vanuit het verschil tussen de referentie SO_2-concentratie en de SO_2-concentratie gemeten in H_2O_2 (IC) bij de natchemische bemonsteringen conform NBN T95-201 alsook de SO_2-verliezen vanuit de rechtstreekse analysen van sulfaat in de wasflessen met isopropanol 80% zijn kleiner dan de verliezen berekend vanuit de testen met analyzer.

SO_2-concentratie van 50 mg/Nm^3

- De SO_2-recoveries in de wasflessen met 3% H_2O_2 bij de natchemische monsternemingen bedragen 80% en 91% en in totaal in alle wasflessen (H_2O_2+IPA) resp. 88% en 96% zonder en met NO_2.

- Bij de laagst gegenereerde SO_2-concentratie van 50 mg/Nm^3 zonder NO_2 wordt er met de natchemische bemonsteringsmethode te weinig SO_2 teruggevonden in de wasflessen met H_2O_2 (80% recovery) en eveneens te weinig in totaal in alle wasflessen met IPA 80% en H_2O_2 3% (88% recovery).

  Onder HOOFDSTUK 2 werden de reacties van SO_2 (g) in water volgens Moeller et al (1980) beschreven. Volgens deze publicatie reageert een grote hoeveelheid SO_2 niet met water maar is dit gewoon fysisch in de oplossing aanwezig. De lagere terugvinding t.o.v. de gegenereerde SO_2-concentratie bij 50 mg/Nm^3 kan deels mogelijk wijzen op SO_2 dat als gas achtergebleven is en niet verder naar sulfaat geoxideerd is in de oplossing met isopropanol. In dat geval wordt dit mogelijk niet met titratie met bariumperchloraat gemeten.

- Bij de natchemische bemonsteringen stijgt de terugvinding van SO_2 in de wasflessen met H_2O_2 bij aanwezigheid van NO_2 in de gasstroom: van 80% naar 91% in de wasflessen met H_2O_2 en van 88% naar 96% in alle wasflessen met IPA80% en H_2O_2 3% samen. NO_2 lijkt dus de absorptie van SO_2 in de wasflessen met IPA 80% te verminderen. Dit effect blijkt echter niet vanuit de testen met SO_2-analyzer. Daar bedragen de recoveries van SO_2 resp. 95% en 91% bij 50 mg/Nm^3 SO_2 zonder en 88% met NO_2 in de gasstroom.

- Aangezien het aantal bemonsteringen eerder beperkt is, kan niet met zekerheid geconcludeerd worden of de hogere terugvinding via natchemische bemonsteringen bij 50 mg/Nm^3 met NO_2 ten opzichte van de terugvinding bij 50 mg/Nm^3 zonder NO_2 het gevolg is van de aanwezigheid van NO_2 in de gasstroom. Op basis van de resultaten van de analyzertesten worden bij deze SO_2-concentratie in afwezigheid van NO_2 in de gasstroom hogere terugvindingen gevonden dan met de natchemische bemonsteringsmethode.
- Bij de testen met NO_2 worden natchemisch en via analyzer gelijkaardige terugvindingen in de wasflessen met IPA 80% bekomen.

SO_2-concentratie van 500 mg/Nm^3

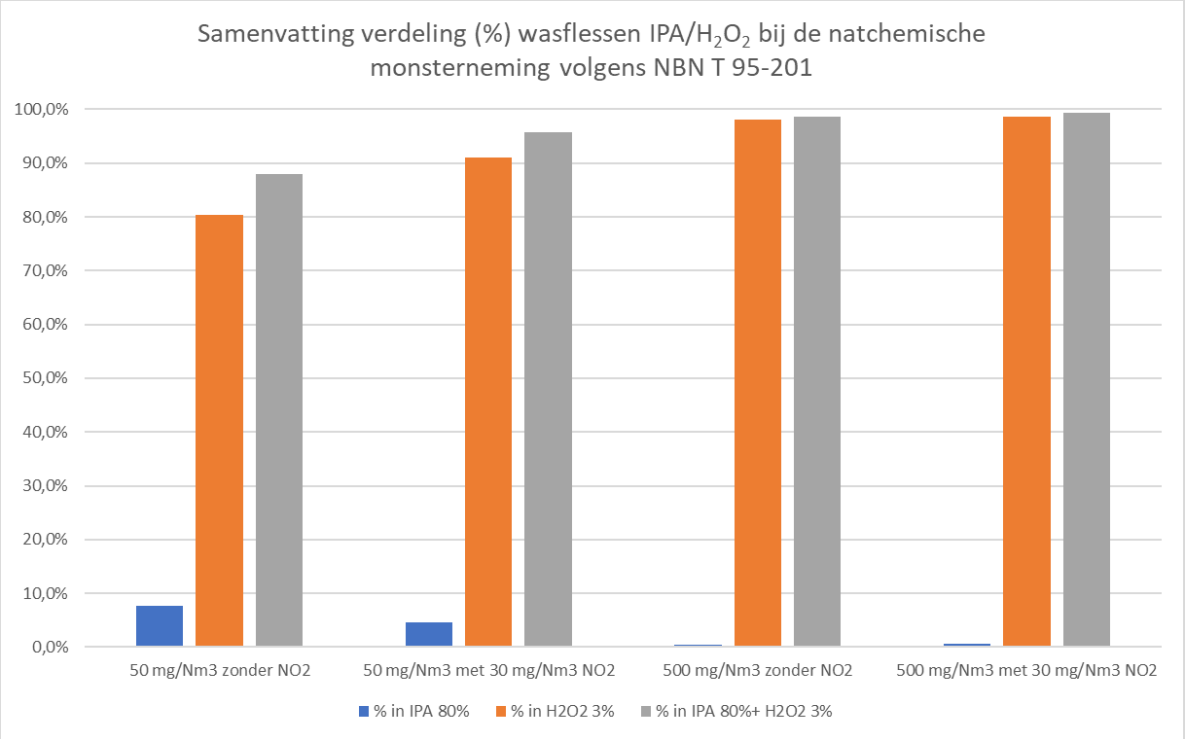
- De SO_2-recoveries in de wasflessen met 3% H_2O_2 bij de natchemische monsternemingen bedragen 98% en 99% en de totale recovery in alle wasflessen 99%. 1 à 2% verlies komt nog wel overeen met zo'n 5 à 10 mg/Nm^3 SO_2 ofwel 6,25 à 12,5 mg/m^3 omgerekend naar SO_3. Bij een EGW voor SO_3 van bijvoorbeeld 60 mg/m^3 Vlarem II hoofdstuk 5.7.3 productie H_2SO_4) is dit een significante hoeveelheid.

- Op basis van de analyzertesten zijn de SO_2-verliezen in de wasflessen met IPA 80% na 30 minuten purgeren groter dan dat wordt vastgesteld bij de natchemische monsternemingen. Het is niet duidelijk vanwaar het verschil tussen de analyzertesten en de natchemische bemonsteringen komt. De totale recovery bij de natchemische bemonsteringen in alle 4 wasflessen bedraagt 99%. De hoeveelheid van eventueel achtergebleven SO_2 dat nog als

sulfiet aanwezig is en dus niet met de titratiemethode gekwantificeerd wordt is dus maximum 1% ofwel zo'n 5 mg SO_2/m^3.

– Bij de gegenereerde SO_2-concentratie rond de algemene emissiegrenswaarde van 500 mg/Nm^3, is er bij de natchemische bemonsteringen weinig verschil in de terugvinding van SO_2 ten opzichte van de werkelijke concentratie gemeten in de wasflessen met H_2O_2 3% met of zonder aanwezigheid van NO_2 in de gasstroom. De terugvindingen zijn resp. 98% zonder NO_2 en 99% met NO_2 (fractie in wasflessen met 3% H_2O_2). Het effect van de aanwezigheid van NO_2 is hier kleiner dan bij de SO_2-concentratie van 50 mg/Nm^3.

Figuur 12: Procentuele verdeling van de SO_2-concentratie gemeten in de wasflessen met isopropanol en waterstofperoxide bij de natchemische bemonsteringen volgens NBN T 95-201



Tabel 13: Terugvindingen van SO_2 in WF met resp. IPA 80% en H_2O_2 3% bij natchemische bemonsteringen conform NBN T 95-201 van een gasstroom met SO_2

Testgasatmosfeer referentieconcentratie	**Natchemische monsternemingen**					**Berekend SO_2-verlies (mg SO_2/Nm³) in IPA 80%: referentie SO_2 concentratie – SO_2 in WF met H_2O_2 (IC)**
	Bemonsteringsduur Minuten*	**mg SO_2/Nm³ in 2 WF met 80%IPA Titratiemethode**	**mg SO_2/Nm³ in 2 WF met 3% H_2O_2 IC**	**mg SO_2/Nm³ Totaal in alle 4 WF**	**% recovery Totaal in alle 4 WF**	
50,2 mg/Nm³ SO_2 zonder NO_2	30	5,6 (11%) 4,2 (8%) 2,1 (4%)	40,0 (80%) 40,0 (80%) 40,7 (81%)	45,6 (90,8%) 44,2 (88,1%) 42,8 (85,2%)	91% 88% 85%	10,2 10,2 9,5
	Gem	**3,9 (8%)**	**40,3 (80%)**	**44,2 (88%)**	**88%**	**9,9**
	Stdev	1,8	0,4	1,4	0	0,4
	%rsd	45	1,0	3,1	3	4,0
49,4 mg/Nm³ SO_2 met NO_2	60	2,6 (5,3%) 1,8 (3,7%) 2,5 (5,0%)	44,9 (91,0%) 44,4 (89,9%) 45,5 (92,2%)	47,4 (96,3%) 46,3 (93,7%) 48,0 (97,2%)	96% 94% 97%	4,5 5,0 3,9
	Gem	**2,3 (5%)**	**45,0 (91%)**	**47,3 (96%)**	**96%**	**4,4**
	Stdev	0,4	0,6	0,9	0	0,6
	%rsd	18	1,2	1,9	2	14
500,9 mg/Nm³ SO_2 zonder NO_2	35	1,9 (0,4%) 2,6 (0,5%) 3,0 (0,6%)	484,6 (96,7%) 496,3 (99,1%) 493,9 (98,6%)	486,5 (97,1%) 499,0 (99,6%) 496,9 (99,2%)	97% 100% 99%	16 4,6 7,0
	Gem	**2,5 (0,5%)**	**491,6 (98%)**	**494,1 (99%)**	**99%**	**9,3**
	Stdev	0,6	6,2	6,7	0	6,2
	%rsd	22	1,3	1,4	1	67
504,1 mg/Nm³ SO_2 met NO_2	60	3,4 (0,7%) 2,4 (0,5%) 4,5 (0,9%)	497,0 (98,6%) 494,3 (98,1%) 500,3 (99,3%)	500,4 (99,3%) 496,7 (98,5%) 504,8 (100,1%)	99% 99% 100%	7,1 9,8 3,8
	Gem	**3,4 (0,7%)**	**497,2 (99%)**	**500,6 (99%)**	**99%**	**6,9**
	Stdev	1,0	3,0	4,0	0	3,0
	% rsd	30	0,6	0,8	0,8	44

*de bemonsteringsduur conform NBN T 95-201 bedraagt 60 minuten, maar aangezien in literatuur wordt aangegeven dat de bemonsteringsduur zo kort mogelijk moet zijn om absorptie van SO_2 in de wasflessen met IPA 80% te vermijden werd de bemonsteringsduur hier waar mogelijk verkort op basis van de voorafgaande testen met SO_2-analyzer (= minstens de duur waarbij absorptie in de WF optrad bemonsteren)

Tabel 14: Vergelijking van de resultaten van de testen met SO_2-analyzer met de resultaten van de natchemische bemonsteringen

Datum test	SO_2-concentratie in gasstroom doorheen 2 WF met elk ± 100 ml IPA 80%	NO_2-concentratie in gasstroom aanwezig	Duur bemonstering doorheen 2 WF Vóór purgeren Tot stabilisatie SO_2-signaal	Debieten bemonstering/ purgeren	Na 30' purgeren Achtergebleven (in de praktijk werd langer gepurgeerd maar hier ter vergelijking met de natchemie waar 30' gepurgeerd werd)	% eruit door purgeren	% recovery theoretisch in H_2O_2 (op basis van generatie+ verlies gemeten met analyzer) na purgeren	% recovery in H_2O_2 via natchemie*
	mg SO_2/m^3	**mg NO_2/m^3**	**Tijd (minuten)**	**Nl/min**	**mg SO_2/m^3**	**%**	**%**	**%**
2/11/2021	49,0 (17,1 ppm)	-	30	3,6 – 3,6 (niet gemeten, zelfde instelling bij beiden)	**2,7**	84	**95**	80-81% (22/11)
24/11/2021	49,1 (17,2 ppm)	-	60	2,9 – 1,9	**4,4**	70	**91**	80-81% (22/11)
22/11/2021	55,9 (19,6 ppm)	30,3 (14,8 ppm)	34	2,9 – 1,9	**6,9**	71	**88**	90-92% (23/11)
3/11/2021	498,3 (174,4 ppm)	-	35	3,6 – 2,6**	**17**	83	**97**	97-99% (22/11)
24/11/2021	502,0 (175,7 ppm)	-	60	2,9 – 1,9	**23**	76	**95**	97-99% (22/11)
23/11/2021	504,1 (176,4 ppm)	30,8 (15,0 ppm)	60	2,9 – 1,9	**9,0**	90	**98**	98-99% (23/11)

*recovery in de twee WF met H_2O_2 ** op een latere dag gemeten

Tabel 15: Hertitratie van de stalen in isopropanol 80% absorptievloeistof na ongeveer 3 weken om de evolutie van de berekende hoeveelheid H_2SO_4 in functie van tijd na te gaan

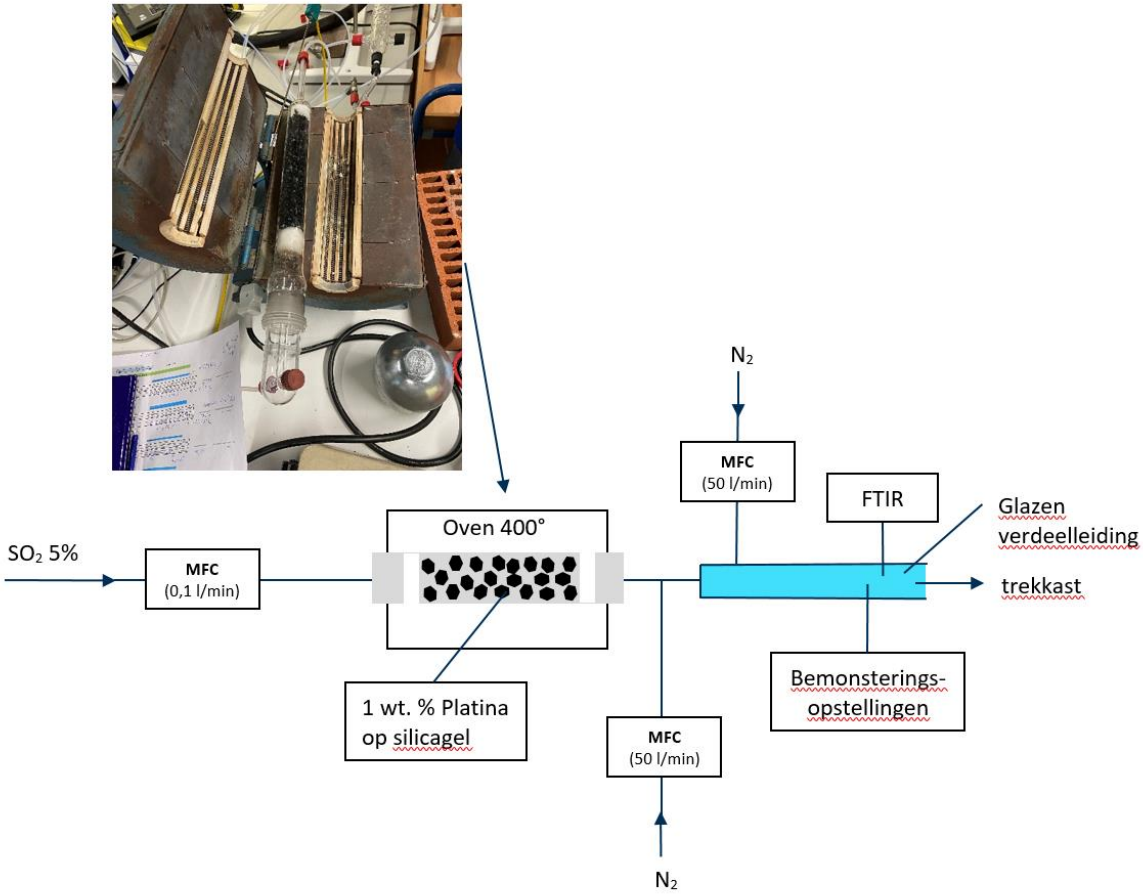
Staalnummer	mg H_2SO_4 (analysen 1/12/2021)	mg H_2SO_4 (analysen 21/12/2021)	% verschil 21/12 tov 1/12	mg SO_2/m^3 (analysen 1/12/2021)	mg SO_2/m^3 (analysen 21/12/2021)
021LU191	0,55	0,48	-13	4,2	3,6
021LU193	0,26	0,37	+44	2,1	3,0
021LU197	0,29	0,68	+137	1,9	4,5
021LU199	0,43	0,64	+47	2,6	3,9
021LU201	0,49	0,56	+15	3,0	3,4
021LU203	0,77	0,94	+22	2,6	3,2
021LU205	0,53	1,09	+106	1,8	3,8
021LU207	0,73	0,68	-7	2,5	2,3
021LU207	0,74	0,74	+1		
021LU209	0,92	0,50	-46	3,4	1,8
021LU211	0,70	1,06	51	2,4	3,7
021LU213	1,16	1,53	31	4,5	5,9
			gemiddeld	**2,8**	**3,6**

3.5. TESTEN VAN DOORBRAAK VAN SO_3 BIJ DE ISOPROPANOLMETHODE (VERSCHILLENDE CONFIGURATIES)

3.5.1. SO_3-GENERATIEOPSTELLING

Figuur 13 geeft de opstelling voor generatie van SO_3 die op basis van informatie in literatuur (Koutsopoulus et al, 2006) geconstrueerd en getest werd. Een glazen buis wordt gevuld met 1 wt. % platina op silica (Sigma-Aldrich ref. 520691) en in een oven op 400°C geplaatst. Vanuit een gascilinder met 5% SO_2 in lucht wordt een debiet van 100 ml/min over het met platina gecoat silica gestuurd waarbij katalytische oxidatie van SO_2 naar SO_3 met platina als katalysator plaatsvindt. Na de oven wordt ongeveer 100 l/min stikstofgas in twee stappen met behulp van massadebietregelaars toegevoegd. De SO_2- en SO_3-concentraties in de glazen gasverdeelleiding worden continu opgevolgd met een FTIR van Gasmet. Om kwantificatie van SO_3 met FTIR mogelijk te maken, werden voorafgaand SO_3-spectra bij de leverancier van het toestel opgevraagd. Er konden echter enkel spectra van een ander type toestel geleverd worden wat tot een hogere meetonzekerheid kan leiden.

Theoretisch wordt zonder oxidatie 50 ppm SO_2 gegenereerd. Bedoeling is om enkel SO_3 te genereren en zo weinig mogelijk SO_2. In de gasverdeelleiding werd steeds een SO_3-concentratie van ongeveer 40 ppm met FTIR gemeten. Dit is een omzettingsrendement in de buurt van 80%. Na de oven was gecondenseerd zwavelzuur in de leiding aanwezig wat tot een lager rendement leidt.
Tijdens de initiële testen was de met FTIR gemeten SO_2-concentratie lager dan 1 ppm. Op 20/03 werd bij de eerste bemonsteringsreeks 1,5 ppm SO_2 gemeten, bij alle andere bemonsteringsreeksen lag de gemeten SO_2-concentratie tussen 0,8 en 1,1 ppm.



Figuur 13: Schematische opstelling voor generatie en bemonstering van SO_3

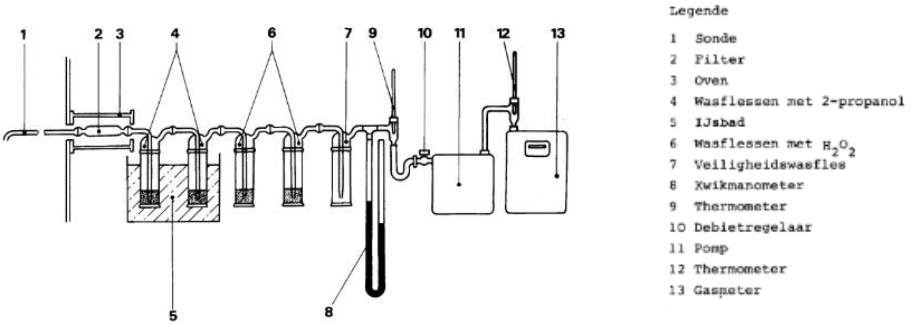
3.5.2. TESTSCHEMA

Met de SO_3-generatie-opstelling van Figuur 13 wordt SO_3-doorbraak bij de bemonstering in isopropanol 80% onderzocht bij gebruik van resp. één en van twee impingers; tevens wordt bij een aantal reeksen een nageschakelde glasvezelfilter (vlakfilter of glaswolprop) geplaatst die op sulfaat geanalyseerd wordt. Hiervoor wordt de filter na de bemonstering in ongeveer 50 ml IPA 80% gebracht.
Alle stalen in 0,3% H_2O_2 én in IPA 80% werden bij deze testen met ionchromatografie op sulfaat geanalyseerd. Hiervoor werden ijklijnen van sulfaat in resp. 0,3% H_2O_2 en IPA 80% opgesteld. De IC-instellingen zijn hetzelfde als weergegeven in Tabel 2 met uitzondering van de voorkolom; volgende voorkolom werd hier gebruikt: Metrosep A Supp 16 Guard /4.0. *Tabel 16* geeft een overzicht van de uitgevoerde bemonsteringsreeksen.

De onderzochte configuraties zijn gebaseerd op volgende normmethoden:

1) Opstelling vanuit de **NBN T 95-201** (Figuur 14): 2 wasflessen met gesinterde glasfilter (porositeit nr 0 of grotere poriën) of twee impingers met een inhoud van ongeveer 300 ml die elk 50 ml IPA 80% (V/V) bevatten gevolgd door twee wasflessen die elk 50 ml waterstofperoxide bevatten; bij de validatietesten werd 0,3% H_2O_2 gebruikt in plaats van

3% H_2O_2 wat voor SO_2-concentraties tot 1000 mg/m^3 kan volgens EN 14791:2017. Aangezien hier zeer weinig SO_2 in de gegenereerde SO_3-gasstroom aanwezig is, kunnen stalen in 0,3% H_2O_2 op die manier rechtstreeks zonder verdunning met ionchromatografie geanalyseerd worden.



Figuur 14: Monsternemingstrein conform NBN T 95-201: 1981

2) Opstelling vanuit de **EPA method 8 (**Figuur 15**)**:
1 impinger met 100 ml IPA 80% gevolgd door een glasvezelfilter of glaswolprop, gevolgd door 2 impingers met 100 ml H_2O_2 0,3% (EPA method 8 is in principe met 3% H_2O_2 maar 0,3% is hier voldoende -zie eerder- en kan onverdund geanalyseerd worden met IC). De glasvezelfilter of glaswolprop wordt tijdens dit onderzoek afzonderlijk gedesorbeerd met IPA 80%. In EPA method 8 wordt deze filter achteraf samengevoegd met de inhoud van de impinger met IPA 80%.
De EPA methode maakt gebruik van 2 verschillende types van impingers, tijdens dit onderzoek werden 3 standaard impingers (insteekstuk, geen frit) gebruikt.

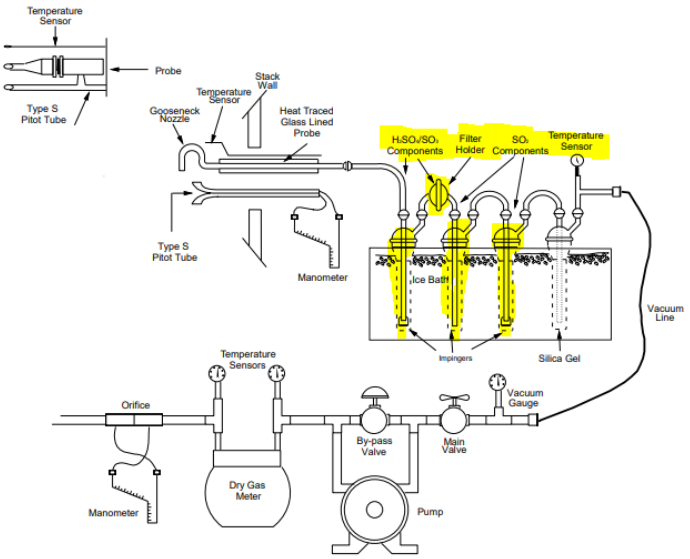


Figure 8-1. Sulfuric Acid Sampling Train

Figuur 15: Monsternemingstrein conform EPA method 8

3) Opstelling vanuit de NBN T 95-201, gevolgd door een glasvezel vlakfilter en vervolgens impingers met H_2O_2 (hier 0,3%).

4) Opstelling met twee impingers met 0,3% H_2O_2 gevolgd door resp. een glasvezel vlakfilter of glaswolprop. Testen met deze opstelling worden uitgevoerd omdat de EN 14791 (enkel H_2O_2 0,3 of 3%) aangeeft dat SO_3 een interferent is van de methode en 'SOX' gemeten wordt.

Omwille van praktische redenen -op het moment van de testen was slechts 1 vlakfilterhuis beschikbaar- werden volgende bemonsteringstreinen telkens in parallel geplaatst:

Bemonsteringsreeks 1 (20/03/2023)

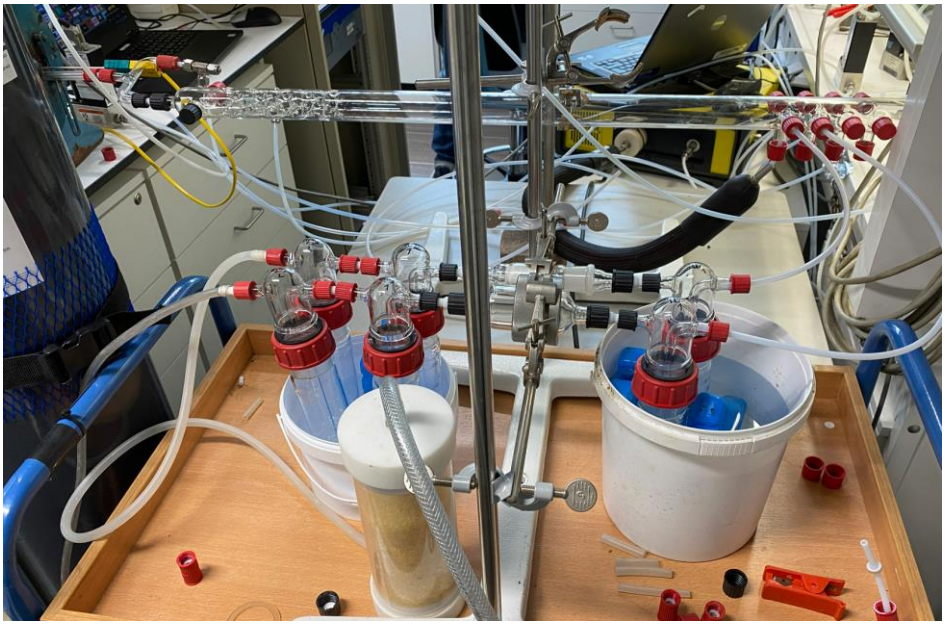
parallel
- Trein 1: 1 impinger IPA 80% + vlakfilterhuis met glasvezel vlakfilter + 2 WF met 0,3 % H_2O_2 **(EPA method 8 opstelling)**
- Trein 2: 1 impinger IPA 80% + filterhuis met glaswolprop + 2 WF met 0,3 % H_2O_2 **(Gemodificeerde EPA method 8 opstelling)**

Bepaalde erkende laboratoria gebruiken een glaswolprop i.p.v. een glasvezel vlakfilter, vandaar de vergelijking tussen beiden.

Bemonsteringsreeks 2 (20/03/2023)

parallel
- Trein 1: 1 impinger IPA 80% + vlakfilterhuis met glasvezel vlakfilter + 2 WF met 0,3 % H_2O_2
- Trein 2: 1 impinger IPA 80% + filterhuis met glaswolprop + 2 WF met 0,3 % H_2O_2

= Idem als bemonsteringsreeks 1



Figuur 16: bemonsteringsreeksen 1 en 2

Bemonsteringsreeks 3 (22/03/2023)

parallel
Trein 1: 2 impingers IPA 80% + vlakfilterhuis met glasvezel vlakfilter + 2 WF met 0,3 % H_2O_2
(NBN T95-201 opstelling met glasvezel vlakflter na de WF met IPA 80%)

Trein 2: 2 impingers IPA 80% + 2 WF met 0,3 % H_2O_2
(NBN T95-201 opstelling)

Bemonsteringsreeks 4 (22/03/2023)

parallel
Trein 1: 2 impingers IPA 80% + vlakfilterhuis met glasvezel vlakfilter + 2 WF met 0,3 % H_2O_2
Trein 2: 2 impingers IPA 80% + 2 WF met 0,3 % H_2O_2

Idem als bemonsteringsreeks 3

Figuur 17: bemonsteringsreeksen 3 en 4

Bemonsteringsreeks 5 (23/03/2023)

parallel
Trein 1: 1 impinger IPA 80% + vlakfilterhuis met glasvezel vlakfilter + 2 WF met 0,3 % H_2O_2
(EPA method 8 opstelling)
Trein 2: 1 impinger IPA 80% + filterhuis met glaswolprop + 2 WF met 0,3 % H_2O_2
(Gemodificeerde EPA method 8 opstelling)

Idem als bemonsteringsreeksen 1 en 2, herhaling nadat een deel van de platina op silicagel bij de SO_3-generatie vervangen werd.

Bemonsteringsreeks 6 (23/03/2023)

parallel
- Trein 1: 2 impingers 0,3 % H_2O_2 + vlakfilterhuis met glasvezel vlakfilter
- Trein 2: 2 impingers 0,3 % H_2O_2 + filterhuis met glaswolprop

3.5.3. RESULTATEN

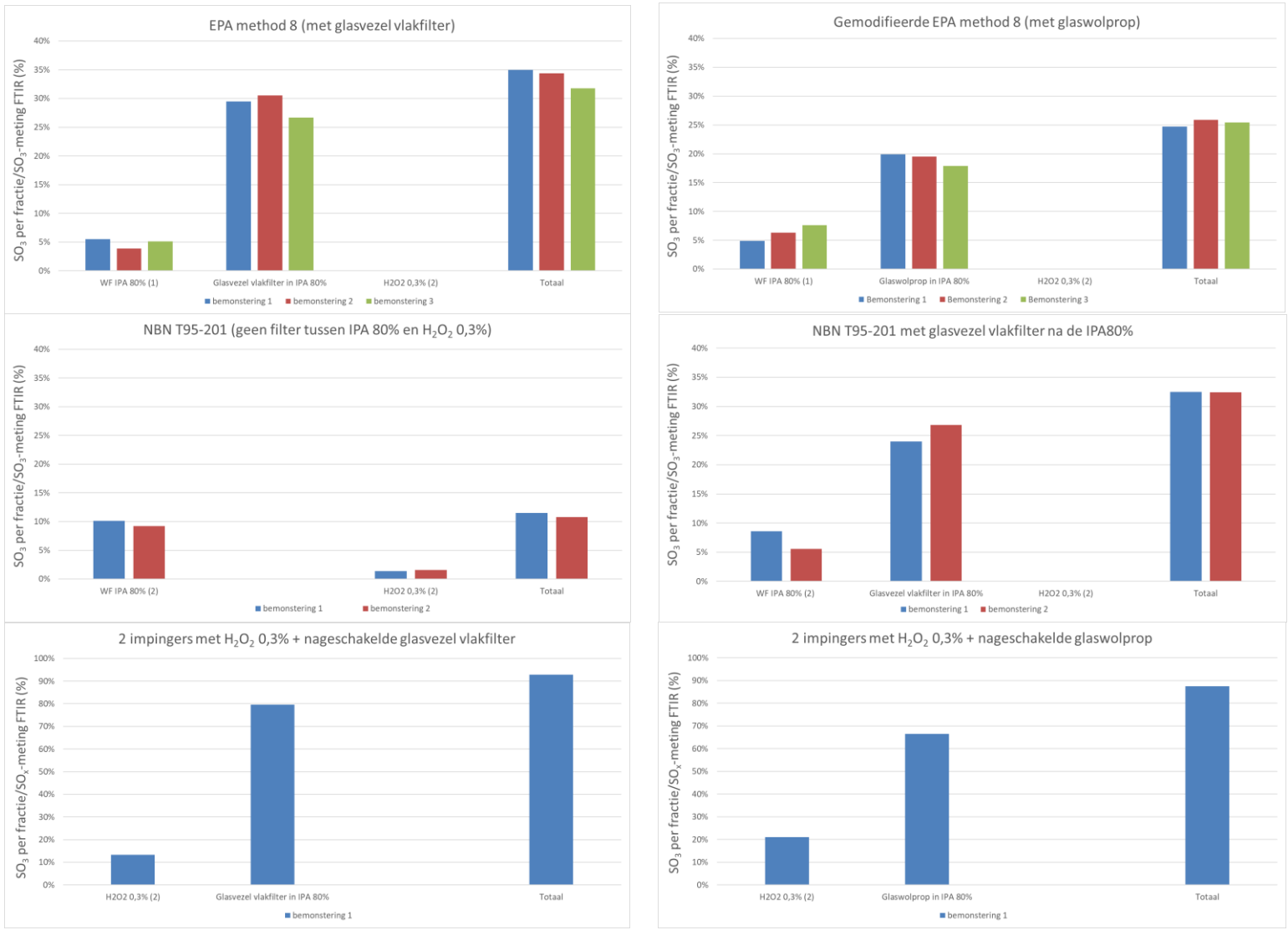
Tabel 16 geeft een overzicht van alle uitgevoerde bemonsteringen van de gegenereerde SO_3-gasstroom. In Tabel 17 worden de gemeten SO_3-concentraties in de verschillende fracties (resp. impingers met IPA 80%, glasvezel vlakfilter of glaswolprop in IPA 80%, H_2O_2 0,3%) voor iedere bemonsteringsconfiguratie weergegeven. De relatieve verdeling over de verschillende fracties, uitgedrukt als % ten opzichte van de met FTIR gemeten SO_3- of SO_X-concentratie (bij de opstelling waar de impingers met H_2O_2 eerst staan) is weergegeven in Tabel 18.

Bij de bemonsteringsconfiguraties met impingers met IPA 80% wordt de met FTIR gemeten SO_2-concentratie niet in rekening gebracht. Met IC werd enkel sulfaat en geen sulfiet geanalyseerd, SO_2 dat in IPA 80% als sulfiet (SO_3^{2-}) is achtergebleven wordt dus niet mee bepaald. Indien dit achtergebleven SO_2 echter verder naar sulfaat geoxideerd is, wordt wel een beperkte overschatting van de gemeten SO_3-concentratie bekomen. Bij de bemonsteringen waarbij eerst impingers met H_2O_2 0,3% geplaatst werden, zal het in de gegenereerde gasstroom aanwezige SO_2 in deze impingers geabsorbeerd worden en dus als sulfaat mee gekwantificeerd worden. Hier worden de gemeten SO_3-concentraties uitgedrukt op de totale SOx (= SO_3+SO_2)- concentratie.

Uit de resultaten kunnen volgende conclusies getrokken worden:

- In de verschillende opstellingen met IPA 80% -al dan niet gevolgd door een glasvezel vlakfilter of glaswolprop- en H_2O_2 0,3% wordt (afgerond) in totaal slechts tussen 11% en 35% van de met FTIR gemeten SO_3-concentratie teruggevonden.
- Slechts een kleine fractie – maximum 10% ten opzichte van de SO_3 concentratie gemeten met FTIR -wordt in de impingers met IPA 80% geabsorbeerd. Het meeste SO_3 – van 18% tem 31% ten opzichte van FTIR – wordt op de filter tegengehouden maar de filter houdt niet alles tegen. Dit blijkt uit de vergelijkende metingen waarbij de gasstroom met SO_3 eerst doorheen impingers met H_2O_2 0,3% gevolgd door een glasvezel vlakfilter of glaswolprop gaat. Met deze laatste bemonsteringsconfiguraties wordt resp. (afgerond) 93% en 88% van de met FTIR gemeten SO_x-concentratie gemeten; dus een veel hogere recovery.
- Met de methode volgens NBN T 95-201, dus zonder nageschakelde filter na de impingers met IPA 80%, worden tijdens dit onderzoek de slechtste totale SO_3-terugvindingen t.o.v. de FTIR-meting bekomen; geen enkele van de huidige door LUC/III/008 voorgeschreven bemonsteringsconfiguratie voor afzonderlijke bepaling van SO_3-SO_2 (NBN T 95-201 met of zonder filter na IPA 80% of EPA methode 8 met glasvezel vlakfilter of glaswolprop) geeft goede totale SO_3-terugvindingen in vergelijking met de SO_3-meting met FTIR.
- SO_3 wordt slechts in beperkte mate in H_2O_2 0,3% geabsorbeerd. Volgens de norm EN 14791 voor 'SOx' is SO_3 een interferent bij de SO_2-meting, maar er wordt niet aangegeven in welke mate SO_3 gecapteerd wordt. Uit dit onderzoek blijkt dat dit slechts in beperkte mate is.

De impingers die gevuld zijn met isopropanol 80% absorptie-oplossing moeten SO_3 opvangen, maar vanuit de gegevens blijkt dat SO_3 doorheen de absorptievloeistof gaat. De nageschakelde filter vangt een deel SO_3 af, maar zeker niet alles. Het is niet duidelijk waarom er geen vergelijkbare hoeveelheid SO_3 op de filter na impingers met IPA 80% zit dan op de filter na impingers met 0,3% H_2O_2.



Figuur 18: Relatieve verdeling van SO_3 over de verschillende fracties bij de verschillende bemonsteringsconfiguraties

Tabel 16: Overzicht van de uitgevoerde bemonsteringen van de gegenereerde SO_3-gasstroom

Datum	Normmethode	Testopstelling	Aantal herhalingen	Duur bemonstering (min)	Duur purgeren met omgevings-lucht na bemonstering	Type en aantal stalen
20/03/2023	EPA method 8, conform (glasvezel vlakfilter)	1 WF IPA 80% + glasvezelfilter + 2 WF 0,3% H_2O_2*	2 x	60	30	• 2x 1 staal in IPA 80% • 2x 1 staal in 0,3% H_2O_2 • 2x 1 glasvezel vlakfilter in IPA 80%
20/03/2023	EPA method 8, met glaswolprop in plaats van de glasvezel vlakfilter	1 WF IPA 80% + glaswolprop + 2 WF 0,3% H_2O_2*	2 x	60	30	• 2x 1 staal in IPA 80% • 2x 1 staal in 0,3% H_2O_2 • 2x 1 glaswolprop in IPA 80%
22/03/2023	NBN T 95-201 + glasvezel vlakfilter	2 WF IPA 80%* + glasvezel vlakfilter + 2 WF 0,3% H_2O_2*	2 x	60	30	• 2x 1 staal in IPA 80% • 2x 1 staal in 0,3% H_2O_2 • 2x 1 glasvezel vlakfilter in IPA 80%
22/03/2023	NBN T 95-201	2 WF IPA 80%* + 2 WF 0,3% H_2O_2*	2 x	60	30	• 2x 1 staal in IPA 80% • 2x 1 staal in 0,3% H_2O_2
23/03/2023	EPA method 8, conform (glasvezel vlakfilter) Herhaling 20/03**	1 WF IPA 80% + glasvezelfilter + 2 WF 0,3% H_2O_2*	1 x	60	30	• 1x 1 staal in IPA 80% • 1x 1 staal in 0,3% H2O2 • 1x 1 glasvezel vlakfilter in IPA 80%
23/03/2023	EPA method 8, met glaswolprop in plaats van de glasvezel vlakfilter Herhaling 20/03**	1 WF IPA 80% + glaswolprop + 2 WF 0,3% H_2O_2*	1 x	60	30	• 1x 1 staal in IPA 80% • 1x 1 staal in 0,3% H_2O_2 • 1x 1 glaswolprop in IPA 80%
23/03/2023	EN 14791 (SOx) + glasvezel vlakfilter	2 WF 0,3% H_2O_2 + glasvezel vlakfilter	1 x	60	30	• 1x 1 staal in 0,3% H_2O_2 • 1x 1 glasvezel vlakfilter in IPA 80%
23/03/2023	EN 14791 (SO_X) + glaswolprop	2 WF 0,3% H_2O_2 + glaswolprop	1 x	60	30	• 1x 1 staal in 0,3% H_2O_2 • 1x 1 glaswolprop in IPA 80%

WF= wasfles (hier 'standaard impinger'= met insteekstuk; geen frit)
IPA 80%: isopropanol 80%
*twee WF (resp. IPA 80% of 0,3% H_2O_2) worden na de bemonstering steeds samengevoegd;
** een gedeelte van de Pt op silicagel bij de SO_3-generatie-opstelling werd door nieuwe vervangen omdat er een stijgende SO_2-concentratie met FTIR gemeten werd.

De glasvezel vlakfilter of glaswolprop wordt na de monsterneming in een afzonderlijk recipiënt gebracht en er wordt ongeveer 50 ml IPA 80% toegevoegd.

Tabel 17: Resultaten doorbraaktesten met SO_3 bij verschillende varianten van de isopropanol- en waterstofperoxidemethode (SO_3-concentraties gemeten in de verschillende fracties)

Datum monsterneming	Periode monsterneming	ppm SO_3 (meting FTIR)	ppm SO_2 (meting FTIR)*	mg/Nm³ SO_3 (meting FTIR)	mg/Nm³ SO_3 (natchemisch)			
EPA method 8 (met glasvezel vlakfilter)					**WF IPA 80% (1)**	**Glasvezel vlakfilter in IPA 80%**	**H_2O_2 0,3% (2)**	**Totaal**
20/03/2023	11:30-12:30	35,5	1,5	127	7,0	37,4	<0,8	44,4
20/03/2023	13:24-14:24	38,1	1,1	136	5,3	41,5	<0,9	46,8
23/03/2023	11:05-12:05	38,1	0,9	136	6,9	36,4	<0,9	43,3
Gemodificeerde EPA method 8 (met glaswolprop)					**WF IPA 80% (1)**	**Glaswolprop in IPA 80%**	**H_2O_2 0,3% (2)**	**Totaal**
20/03/2023	11:30-12:30	35,5	1,5	127	6,1	25,2	<0,9	31,3
20/03/2023	13:24-14:24	38,1	1,1	136	8,6	26,6	<0,9	35,2
23/03/2023	11:05-12:05	38,1	0,9	136	10,3	24,3	<0,8	34,6
NBN T 95-201 (geen filter tussen IPA 80% en H_2O_2 0,3%)					**WF IPA 80% (2)**		**H_2O_2 0,3% (2)**	**Totaal**
22/03/2023	11:30-12:30	36,7	0,9	131	13,3		1,8	15,1
22/03/2023	13:30-14:30	38,7	0,8	138	12,7		2,3	15,0
NBN T 95-201 met glasvezel vlakfilter na de IPA 80%					**WF IPA 80% (2)**	**Glasvezel vlakfilter in IPA 80%**	**H_2O_2 0,3% (2)**	**Totaal**
22/03/2023	11:30-12:30	36,7	0,9	131	11,2	31,4	<0,8	42,6
22/03/2023	13:30-14:30	38,7	0,8	138	7,8	37,1	<0,9	44,8

Datum monsterneming	Periode monsterneming	ppm SO_3 (meting FTIR)	ppm SO_2 (meting FTIR)*	mg/Nm^3 SO_3 (meting FTIR)	mg/Nm^3 SO_3 (natchemisch)			
2 WF 0,3% H_2O_2 + glasvezel vlakfilter					**H_2O_2 0,3% (2)**	**Glasvezel vlakfilter in IPA 80%**		**Totaal**
23/03/2023	12:58-13:58	38,8	0,8	139	18,8	112,6		131,4
2 WF 0,3% H_2O_2 + glaswolprop					**H_2O_2 0,3% (2)**	**Glaswolprop in IPA 80%**		**Totaal**
23/03/2023	12:58-13:58	38,8	0,8	139	29,8	93,9		123,8

*Enkel in rekening gebracht bij berekening van de recoveries bij bemonsteringsreeksen met H_2O_2 vooraan + filter; SO_2 absorbeert hier zeker in de impingers met H_2O_2 0,3%
(1), (2): resp. 1 of 2 impingers

Tabel 18: Resultaten doorbraaktesten met SO_3 bij verschillende varianten van de isopropanol- en waterstofperoxidemethode (% terugvindingen t.o.v. de SO_3-meting met FTIR)

Datum monsterneming	Periode monsterneming	ppm SO_3 (meting FTIR)	ppm SO_2 (meting FTIR)*	mg/Nm³ SO_3 (meting FTIR)	(SO_3 per fractie/ SO_3-meting FTIR) in %			
EPA method 8 (met glasvezel vlakfilter)					**WF IPA 80% (1)**	**Glasvezel vlakfilter in IPA 80%**	**H_2O_2 0,3% (2)**	**Totaal**
20/03/2023	11:30-12:30	35,5	1,5	127	5,5%	29,5%	<0,6%	35,0%
20/03/2023	13:24-14:24	38,1	1,1	136	3,9%	30,5%	<0,7%	34,4%
23/03/2023	11:05-12:05	38,1	0,9	136	5,1%	26,7%	<0,7%	31,8%
Gemodificeerde EPA method 8 (met glaswolprop)					**WF IPA 80% (1)**	**Glaswolprop in IPA 80%**	**H_2O_2 0,3% (2)**	**Totaal**
20/03/2023	11:30-12:30	35,5	1,5	127	4,9%	19,9%	<0,7%	24,7%
20/03/2023	13:24-14:24	38,1	1,1	136	6,3%	19,5%	<0,7%	25,9%
23/03/2023	11:05-12:05	38,1	0,9	136	7,6%	17,9%	<0,6%	25,4%
NBN T 95-201 (geen filter tussen IPA 80% en H_2O_2 0,3%)					**WF IPA 80% (2)**		**H_2O_2 0,3% (2)**	**Totaal**
22/03/2023	11:30-12:30	36,7	0,9	131	10,1%		1,4%	11,5%
22/03/2023	13:30-14:30	38,7	0,8	138	9,2%		1,6%	10,8%
NBN T 95-201 met glasvezel vlakfilter na de IPA 80%					**WF IPA 80% (2)**	**Glasvezel vlakfilter in IPA 80%**	**H_2O_2 0,3% (2)**	**Totaal**
22/03/2023	11:30-12:30	36,7	0,9	131	8,6%	24,0%	<0,6%	32,5%
22/03/2023	13:30-14:30	38,7	0,8	138	5,6%	26,8%	<0,7%	32,4%

Tabel 19: Resultaten doorbraaktesten met SO_3 bij de isopropanolmethode (% terugvindingen tov SO_2+SO_3-meting FTIR)

Datum monsterneming	**Periode monsterneming**	**ppm SO_3 (meting FTIR)**	**Ppm SO_2 (meting FTIR)***	**mg/Nm³ SO_3 (meting FTIR)**	**(SO_3 per fractie/ SOx-meting* FTIR) in %**			
2 WF 0,3% H_2O_2 + glasvezel vlakfilter					H_2O_2 0,3% (2)	Glasvezel vlakfilter in IPA 80%		Totaal
23/03/2023	12:58-13:58	38,8	0,8	139	13,3%	79,6%		92,9%
2 WF 0,3% H_2O_2 + glaswolprop					**H_2O_2 0,3% (2)**	**Glaswolprop in IPA 80%**		**Totaal**
23/03/2023	12:58-13:58	38,8	0,8	139	21,1%	66,4%		87,5%

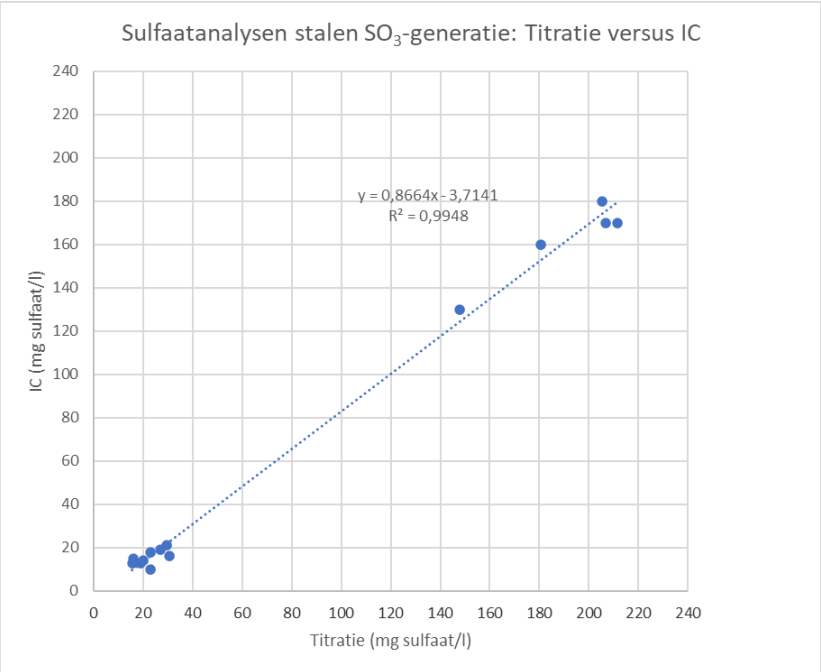
*Enkel in rekening gebracht bij berekening van de recoveries bij bemonsteringsreeksen met H_2O_2 vooraan + filter; SO_2 absorbeert hier zeker in de impingers met H_2O_2 0,3%
(1), (2): resp. 1 of 2 impingers

3.5.4. VERGELIJKING IONCHROMATOGRAFIE VERSUS TITRATIE

Zowel de normen NBN T 95-201 als de EPA method 8 schrijven als analysemethode voor sulfaat een titratie met bariumperchloraat in aanwezigheid van thorin als indicator voor. In LUC/III/008 wordt ionchromatografie als alternatieve methode toegelaten. Dit is gebaseerd op (draft) EPA CTM-013A 'Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from combination fuel boilers and recovery furnaces 1' waar naast titratie eveneens ionchromatografie als analysemethode toegelaten wordt.

In de literatuur (Fleig et al, 2012) wordt ionchromatografie als analysemethode voor de bepaling van sulfaat in de absorptie-oplossingen met isopropanol echter afgeraden omdat aangegeven wordt dat het verdunnen van de IPA 80% oplossingen bij analyse meer oxidatie van het geabsorbeerde SO_2 gaat veroorzaken waardoor de SO_3-concentratie overschat wordt.

Tijdens dit onderzoek werden een aantal stalen in isopropanol 80% zowel met ionchromatografie als met titratie met bariumperchloraat in aanwezigheid van thorin als indicator geanalyseerd. Tijdens de eerdere testen met SO_2 werden enkele stalen in H_2O_2 3% eveneens met beide analysemethoden gemeten. Alle resultaten zijn weergegeven in *Tabel 20* en Figuur 19 geeft de vergelijking enkel voor de stalen in isopropanol 80%. Uit de resultaten blijkt dat met de titratiemethode systematisch hogere sulfaatconcentraties gemeten worden dan met de IC-methode. De gemiddelde verhouding tussen de sulfaatconcentraties in isopropanol 80%-oplossingen gemeten met titratie versus IC bedraagt (1,4 ± 0,3) met een uitschieter tot een factor 2,3. Bij hogere sulfaatconcentraties (> 100 mg SO_4/l) is de overeenkomst tussen beide analysemethoden beter (≈ 10% verschil) dan bij lagere SO_4-concentraties in het gebied tussen 10 à 20 mg SO_4/l (over het algemeen 20-40% verschil met enkele uitschieters).



Figuur 19: Vergelijking tussen ionchromatografie en titratie met bariumperchloraat met thorin als indicator voor de analyse van sulfaat in IPA 80% oplossingen

Tabel 20: Vergelijking tussen ionchromatografie en titratie met bariumperchloraat als analysemethoden voor de bepaling van sulfaat in isopropanol en waterstofperoxide

Staalnummer	Staal	mg SO_4/l titratie	mg SO_4/l IC	Verhouding titratie/IC
023LU364	IPA 80%	29	21	1,4
023LU365	Glasvezel vlakfilter + IPA 80%	212 207	170	1,2
023LU367	IPA 80%	23	18	1,3
023LU370	IPA 80%	16	13	1,2
023LU371	Glasvezel vlakfilter + IPA 80%	205	180	1,1
023LU373	IPA 80%	27	19	1,4
023LU376	IPA 80%	19	13	1,5
023LU377	Glasvezel vlakfilter + IPA 80%	148	130	1,1
023LU379	IPA 80%	20	14	1,4
023LU381	IPA 80%	23	10	2,3
023LU382	Glasvezel vlakfilter + IPA 80%	180	160	1,1
023LU384	IPA 80%	16	15	1,1
			gemiddeld	**1,4 ± 0,3 (25%rsd)**
021LU202	H_2O_2 3%	386 389 390	350	1,1
021LU210	H_2O_2 3%	532 533 531	480	1,1

IPA: isopropanol

HOOFDSTUK 4. ONDERZOEK NAAR EVENTUELE VERSCHILLEN TUSSEN DE NATCHEMISCHE BEPALING VAN SO_2 EN DE METING MET ANALYZER (DEEL II)

4.1. OPZET

Tijdens vergelijkende SOx-metingen met een SO_2-NDUV analyzer en natchemische monsternemingen volgens de EN 14791 in 2015 bij steenbakkerijen werden systematisch hogere meetwaarden met SO_2 NDUV analyzer bekomen.

Een voorstel van beslissingskader om bij een SOx EGW enkel SO_2 met analyzer in plaats van SOx natchemisch conform EN 14791 te meten dat gebaseerd is op de SOx-meetfrequentie, het aantal SO_3 metingen en de bijdrage van SO_3 tot SOx werd naar aanleiding van die studie geformuleerd. Het is daarom belangrijk om uit te klaren waarom met de SO_2-analyzer hogere SO_2-concentraties gemeten worden dan met de natchemische monsternemingsmethode.

In voorliggend onderzoek wordt voor enkele praktijkgerichte gasmatrices nagegaan of de natchemische bepaling van SO_2 en de meting met monitor afwijkende resultaten opleveren. De focus werd gelegd op representatieve gasmatrices voor steenbakkerijen.

Volgende testen werden uitgevoerd:

- Test van mogelijke interferenties bij de meting met SO_2-analyzer;
- Test van de interferentie van HF en HCl bij de natchemische monsterneming;

Als potentiële interferenten werd gekeken naar componenten die typisch in een gasmatrix bij steenbakkerijen aanwezig zijn zoals HCl en HF.

In EPA methode 8 'Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from stationary sources' waarbij analyse van sulfaat in de IPA 80% en H_2O_2 3% stalen via de barium-thorin titratiemethode wordt voorgeschreven, wordt aangegeven dat mogelijke interferenten van de methode '**fluorides**, vrije ammoniak en dimethylaniline' zijn. Verder wordt geen bijkomende informatie verstrekt over de manier waarop deze componenten interfereren. Deze interferenten worden eveneens in EPA CTM-013A vermeld. In deze laatste methode is zowel ionchromatografie als de titratiemethode als analysemethode opgenomen.

4.2. NATCHEMISCHE BEPALING VAN SOX VOLGENS EN 14791

Volgens het 'Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC)' wordt de Europese norm EN 14791 voorgeschreven indien een EGW voor SOx van toepassing is. Bij deze methode wordt het afgas doorheen wasflessen met waterstofperoxide (0,3% of 3% afhankelijk van de te verwachten concentratie) als absorptievloeistof geleid. Indien er risico op condensatie bestaat, dan moet een verwarmde sonde en filter gebruikt worden die op een temperatuur van minstens 120°C en 20°C hoger dan het zuurdauwpunt van de gassen wordt ingesteld of alternatief kan standaard geopteerd worden voor een "veilige" temperatuur van 200°C.

4.3. SO_2-ANALYZER

Als SO_2-analyzer wordt een NGA 2000 niet-dispersief UV-fotometer (NDUV) van Rosemount gebruikt. De absorptie van een lichtbundel door het aangezogen gas is volgens de wet van Lambert-Beer evenredig met de SO_2-concentratie. De selectiviteit van het toestel voor SO_2 berust op de UV-bron enerzijds en een interferentiefilter vóór de detector anderzijds. Het UV-licht straalt doorheen twee kuvetten, waarvan er één gevuld is met referentiegas en de andere voortdurend doorstroomd wordt met het te meten gas. De achter de kuvetten opgestelde detector meet het verschil in lichtintensiteit tussen beide cuvetten en de microprocessor berekent hieruit de concentratie aan SO_2 in de meetcel.

Figuur 20: NGA-2000 SO_2 NDUV analyzer

4.4. INTERFERENTIETESTEN SO_2-ANALYZER (GEEN SIMULTANE NATCHEMISCHE MONSTERNEMINGEN)

4.4.1. PROGRAMMA

Op basis van concentraties aan SO_2, O_2 en CO_2 die bij verschillende steenbakkerijen in 2015 gemeten werden, werd een basismatrix samengesteld die deze praktijkmatrices benadert. Aan deze basismatrix werd in verschillende stappen telkens één potentiële interferent toegevoegd. Deze interferenten werden geselecteerd op basis van de CEN/TS 17021:2017. Deze technische specificatie verwijst voor de te testen interferenten door naar de EN 15267-4, annex B die hieronder is opgenomen. Vanuit deze lijst werden mogelijke interferenten geselecteerd die in de afgassen bij steenbakkerijen aanwezig kunnen zijn of kunnen interfereren bij een SO_2-meting volgens het NDUV-meetprincipe: HCl, HF, NO_2, NO en CO.

Annex B
(normative)

Interferents

Table B.1 — Concentrations of interferents used during cross sensitivity tests

Interferent	Mass or volume concentration	
	Value	Unit
O_2	3 [a] and 21	%
H_2O	20 and 30	%
CO	300	mg/m³
CO_2	15	%
CH_4	50	mg/m³
N_2O	20	mg/m³
N_2O (fluidised-bed firing)	100	mg/m³
NO	300	mg/m³
NO_2	30	mg/m³
NH_3	20	mg/m³
SO_2	200	mg/m³
SO_2 (coal-fired power stations without desulphurisation)	1 000	mg/m³
HCl	50	mg/m³
HCl (coal-fired power stations)	200	mg/m³

[a] A test with 3 % oxygen volume concentration is used instead of a test without interferent.

Figuur 21: Te testen interferenten volgens de EN 15267-4 en CEN/TS 17021

Tabel 21 geeft een overzicht van de basismatrix met toegevoegde interferent die in verschillende stappen aan de SO_2-analyzer aangeboden werd. Deze stappen werden in eerste instantie zonder vocht aangeboden en vervolgens opnieuw in een matrix met 6% vocht.

Vóór de SO_2-analyzer werd bij alle testen -met uitzondering van de stap zonder water of interferenten waar rechtstreeks met analyzer in de gasverdeelleiding gemeten werd- een M&C afgaskoeler (Identificatienummer MIE-ILU-336) geplaatst. Bij de ingestelde koelertemperatuur van 3,5°C is maximaal nog 0,8% water na de koeler aanwezig.

Aangezien het afgas naar de koeler tijdens bepaalde stappen droog en tijdens andere stappen nat is en de afgaskoeler dus al dan niet uitgedroogd kan zijn, werd geen correctie uitgevoerd voor het

maximum vochtgehalte van 0,8% dat tijdens de testen na de koeler aanwezig kan zijn. Ook is het vochtgehalte na de koeler tijdens bepaalde stappen theoretisch lager dan 0,8% (zie bv tijdens de HF-interferentietesten).

Tabel 21: Interferentiematrix aangeboden aan de SO_2-analyzer

Stap	Basismatrix	Toe te voegen interferent
Testen zonder water		
1	500 mg/Nm^3 SO_2 + 16% O_2 + 5% CO_2	-
2	500 mg/Nm^3 SO_2 + 16% O_2 + 5% CO_2	+ 30 mg /Nm^3 **NO_2**
3	500 mg/Nm^3 SO_2 + 16% O_2 + 5% CO_2	+ 300 mg/Nm^3 **NO**
4	500 mg/Nm^3 SO_2 + 16% O_2 + 5% CO_2	+ 300 mg/Nm^3 **CO**
5	500 mg/Nm^3 SO_2 + 16% O_2 + 5% CO_2	+ 20 mg /Nm^3 **HCl**
Testen met matrix + 6% H_2O		
1	500 mg/Nm^3 SO_2 + 16% O_2 + 5% CO_2 + 6% H_2O	-
2	500 mg/Nm^3 SO_2 + 16% O_2 + 5% CO_2 + 6% H_2O	+ 20 mg /Nm^3 **HCl**
3	500 mg/Nm^3 SO_2 + 16% O_2 + 5% CO_2 + 6% H_2O	+ 300 mg/Nm^3 **CO**
4	500 mg/Nm^3 SO_2 + 16% O_2 + 5% CO_2 + 6% H_2O	+ 300 mg/Nm^3 **NO**
5	500 mg/Nm^3 SO_2 + 16% O_2 + 5% CO_2 + 6% H_2O	+ 30 mg /Nm^3 **NO_2**

Overeenkomstige concentraties uitgedrukt in ppm:
500 mg/Nm^3 SO_2= 175 ppm
300 mg/Nm^3 CO= 240 ppm
300 mg/Nm^3 NO = 224 ppm
30 mg/m^3 NO_2 = 14,6 ppm

4.4.2. RESULTATEN EN CONCLUSIES

De resultaten van de interferentietest van de SO_2 NDUV NGA-2000 analyzer met NO-NO_2-CO en HCl zijn opgenomen in Tabel 22. Tijdens deze interferentietesten werd hetzelfde merk en type analyzer gebruikt als tijdens de metingen bij de steenbakkerijen in 2015. Bij aanvang van de testen werd een zero- en spankalibratie van het toestel uitgevoerd.

Tabel 22: Resultaten van de NO-NO_2-CO- en HCl interferentietest bij de SO_2 NGA-2000 NDUV analyzer

NO ppm	SO2 ppm	NO2 ppm	CO ppm	O2 %	CO2 %	HCl mg/Nm³dr		
zonder water								
0,0	**174,3**	0,1	0,0	15,9	5,09	0,0		matrix zonder water, in gasverdeelleiding
0,0	**171,7**	0,3	0,0	15,7	5,03	0,0		matrix zonder water, via koeler
0,0	**172,7**	14,3	0,0	15,8	5,05	0,0		NO2
224,8	**172,2**	7,8	0,0	15,7	5,01	0,0		NO
0,0	**172,9**	0,1	237,5	15,8	5,25	0,0		CO
0,0	**172,1**	0,3	0,0	15,8	5,09	19,6		HCl
met water 6%								
0,0	**170,7**	0,3	0,0	15,8	5,08	19,6		HCl
0,0	**170,9**	0,3	0,0	15,8	5,08	0,0		matrix met water
0,0	**170,4**	0,3	235,3	15,8	5,18	0,0		CO
224,2	**168,8**	7,3	0,0	15,8	5,07	0,0		NO
0,0	**168,8**	13,1	0,0	15,8	5,07	0,0		NO2
0,0	**169,2**	0,3	0,0	15,8	5,07	0,0		matrix met water

In Tabel 23 werd de verhouding van de gemeten SO_2-concentratie in ieder stap ten opzichte van de stap zonder interferent berekend en dit met en zonder water in de gasstroom. Het maximale verschil tussen de gemeten SO_2-concentratie met en zonder interferent bedraagt 1,2%. De geteste componenten NO_2, NO, CO en HCl hebben geen significant effect op de gemeten SO_2-concentratie. Er kan dus gesteld worden dat geen van de geteste parameters interfereert op het SO_2-signaal.

Bij de generaties zonder water liggen de na de koeler gemeten concentraties lager dan bij rechtstreekse meting in de gasverdeelleiding. Dit kan mogelijk verklaard worden door verdunning van de gasstroom in de afgaskoeler door opname van vocht indien de koeler nog nat was van voorafgaande testen: de droge gasstroom wordt bij de koelertemperatuur verzadigd met water uit de koeler.

Tabel 23: Vergelijking van de gemeten SO_2-concentraties in iedere stap tov de matrix-stap zonder interferent

zonder water		
	% gemeten SO2 ppm tov matrix stap zonder water	% verschil tov matrix stap zonder interferent
NO2	100,6	0,6
NO	100,3	0,3
CO	100,7	0,7
HCl	100,2	0,2
met water		
	% gemeten SO2 ppm tov matrix stap met water	% verschil tov matrix stap zonder interferent
HCl	99,9	-0,1
CO	99,7	-0,3
NO	98,8	-1,2
NO2	98,8	-1,2
matrix met water	99,0	-1,0

De interferentie van HF bij de SO_2 NDUV NGA-2000 analyzer werd afzonderlijk getest vanuit een aparte gasverdeelleiding. Tijdens de eerste stap werd een droge gasstroom met SO_2 in stikstof zonder HF aangeboden. Tijdens deze stap werd met de analyzer een SO_2-concentratie van 175,4 ppm gemeten. De afgaskoeler voor de analyzer is op dat moment nog droog. Tijdens stappen 2 t.e.m. 5 werden gasstromen met eenzelfde SO_2-concentratie en resp. 3 verschillende HF-concentraties van 55,7, 35,3 en 17,3 ppm HF aan de analyzer aangeboden. Het toevoegen van HF tijdens de stappen met HF gebeurt vanuit een waterige oplossing. Tijdens die drie stappen is de gasstroom die aan de afgaskoeler wordt aangeboden niet meer volledig droog. Het berekend watergehalte van de gasstroom die aan de afgaskoeler wordt aangeboden is in de laatste kolom van Tabel 24 opgenomen.

Vanaf stap 2 waarbij een waterige HF-oplossing aan de gasstroom toegevoegd wordt, treedt een lichte daling van de met analyzer gemeten SO_2-concentratie na de koeler met 0,8 ppm SO_2 op. Tijdens deze stap heeft de gasstroom naar de afgaskoeler een watergehalte van 0,87% terwijl het afgas in stap 1 droog is. Na de koeler die op 3,5°C staat ingesteld, is tijdens stap 2 eveneens nog theoretisch 0,8% water aanwezig wat de iets lagere concentratie na de koeler ten opzichte van de droge stap verklaart. In stap 5 waarbij opnieuw de droge SO_2-gasstroom zonder HF werd aangeboden treedt geen onmiddelijke stijging van het signaal op omdat de koeler nog nat is.

Vanuit stappen 2-3-4 met verschillende HF-concentraties in de gasstroom die aan de SO_2-analyzer werd aangeboden, blijkt dat de gemeten SO_2 concentratie in iedere stap nagenoeg hetzelfde is. Het verschil tussen de gemeten SO_2-concentraties ten opzichte van de stap zonder HF is in iedere stap met HF kleiner dan 1 ppm op een aangeboden SO_2-concentratie van ongeveer 175 ppm. Er werd dus geen significante HF-interferentie bij de SO_2-analyzer vastgesteld.

Tabel 24: Resultaten van de HF-interferentietest bij de SO_2 NGA-2000 NDUV analyzer

Stap	Meet-periode	HF-conc gasstroom ppm HF	ppm SO_2 gemeten met analyzer	ppm SO_2 verschil t.o.v. stap 1	watergehalte in gasstroom naar koeler kg/Nm^3	watergehalte in gasstroom naar koeler vol % H_2O
1	13:26-13:33	0	175,4			0
2	13:35-13:45	55,7	174,7	-0,8	0,007049	0,87
3	13:47-13:57	35,3	174,7	-0,7	0,004469	0,55
4	13:58-14:08	17,3	174,9	-0,5	0,002197	0,27
5	14:11-14:13	0	175,0	-0,4		0

4.5. INTERFERENTIETESTEN NATCHEMISCHE SO_X-MEETMETHODE CONFORM EN 14791 (MET H_2O_2 0,3% OF 3%)

Tijdens de testen met verschillende interferenten bij de meting met NDUV-analyzer (4.4) werd geen interferentie op het signaal van de NDUV-analyzer vastgesteld.

In een volgende stap werd de interferentie van HCl en HF op de natchemische monsternemingsmethode voor SOx volgens de norm EN 14791 getest (experimenten uitgevoerd op 14/12/2021).

HCl en HF werden als mogelijke interferenten bij de natchemische monsternemingsmethode gekozen, omdat:

1) de hogere SO_2-concentraties gemeten met analyzer t.o.v. de SO_2-concentraties met de natchemische monsternemingsmethode werden vastgesteld tijdens metingen bij steenbakkerijen en deze stoffen in belangrijke mate in de emissies bij steenbakkerijen kunnen voorkomen.
2) In EPA methode 8 'Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from stationary sources', weliswaar een methode met aparte kwantificatie van H_2SO_4+SO_3 en SO_2 waarbij analyse van sulfaat in de IPA 80% en H_2O_2 3% stalen via de barium-thorin titratiemethode wordt voorgeschreven, wordt aangegeven dat mogelijke interferenten van de methode 'fluorides, vrije ammoniak en dimethylaniline' zijn. Verder wordt geen bijkomende informatie verstrekt over de manier waarop deze componenten interfereren (bij analyse of monsterneming). Deze interferenten worden eveneens in EPA CTM-013A vermeld. In deze laatste methode is zowel ionchromatografie als de titratiemethode als analysemethode opgenomen.

In Tabel 25 is de samenstelling van de gesimuleerde gasstroom tijdens de verschillende labo-validatie-experimenten weergegeven.

Tabel 25: Gesimuleerde afgas-matrix bij de interferentietesten van de natchemische bemonsteringsmethode voor SO_X (EN 14791)

Stap	Basis Matrix	Toe te voegen interferent	Concentratie H_2O_2
Testen zonder water, met HCl als mogelijke interferent			
1	500 mg/Nm^3 SO_2 + 16% O_2 + 5% CO_2	-	3% H_2O_2
2	500 mg/Nm^3 SO_2 + 16% O_2 + 5% CO_2	+ 20 mg **HCl**/Nm^3	3% H_2O_2
3	500 mg/Nm^3 SO_2 + 16% O_2 + 5% CO_2	+ 20 mg **HCl**/Nm^3	0,3% H_2O_2
Testen zonder water, met HF als mogelijke interferent			
1	500 mg/Nm^3 SO_2 + 16% O_2 + 5% CO_2	-	0,3% H_2O_2
2	500 mg/Nm^3 SO_2 + 16% O_2 + 5% CO_2	+ 5 mg **HF**/Nm^3	0,3% H_2O_2
3	500 mg/Nm^3 SO_2 + 16% O_2 + 5% CO_2	+ 5 mg **HF**/Nm^3	3% H_2O_2
4	500 mg/Nm^3 SO_2 + 16% O_2 + 5% CO_2	-	3% H_2O_2

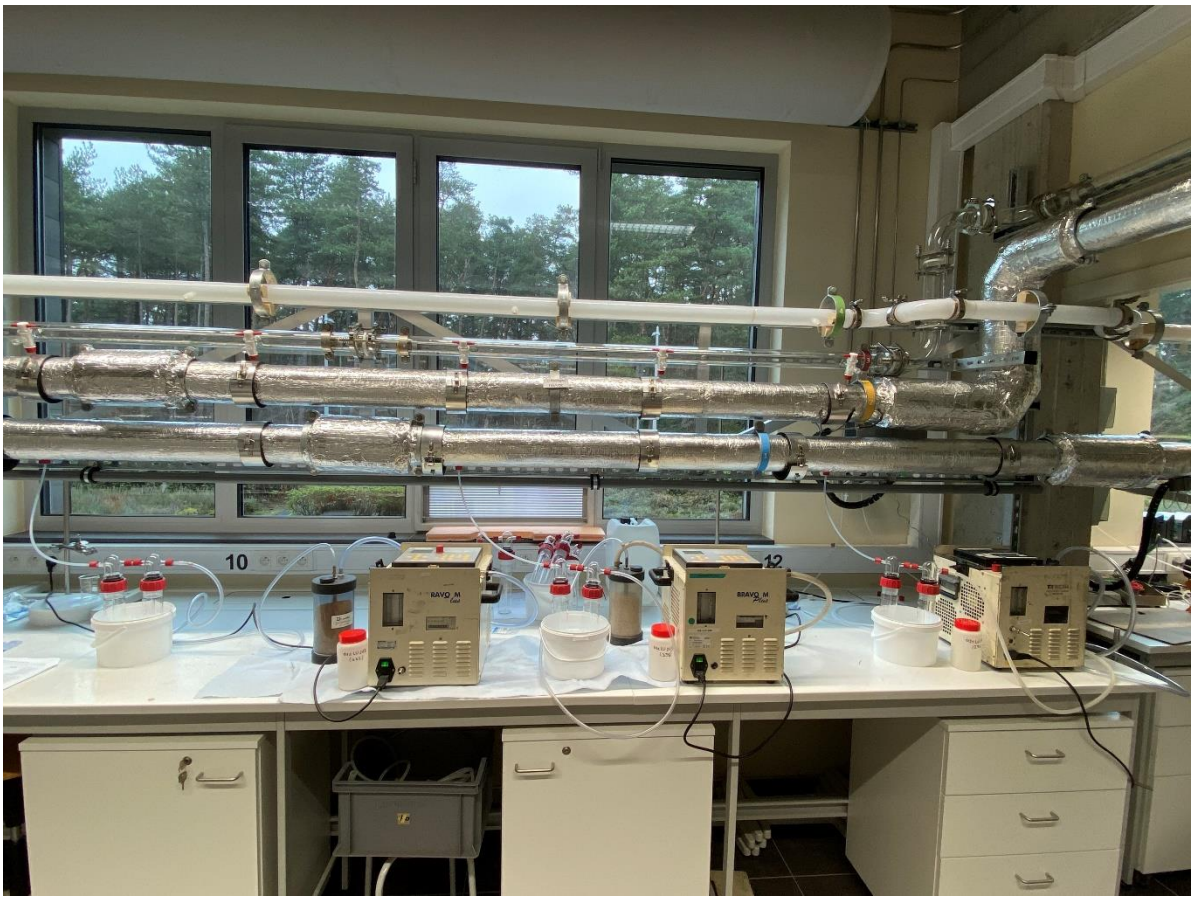
Tijdens de vergelijkende metingen bij steenbakkerijen in 2015 werd 3% H_2O_2 als absorptievloeistof gebruikt, de EN 14791 (versie 2017) schrijft voor SO_2-concentraties lager dan 1000 mg/m^3 het gebruik van 0,3% H_2O_2 voor:

> This European Standard has been validated with a 0,3 % H_2O_2 absorption solution for concentrations lower than 1 000 mg/m³ and with a 3,0 % H_2O_2 absorption solution for higher concentrations but lower than 2 000 mg/m³. Typical concentration of the absorption solution is 0,3 % H_2O_2. However, for concentrations higher than 1 000 mg/m³ it is recommended, in case of a bad efficiency either to decrease the flow or to increase the H_2O_2 concentration.

Daarom werd bij de labotesten zowel 0,3% als 3% H_2O_2 absorptievloeistof getest.

Bij alle metingen bij de steenbakkerijen in 2015 lagen de SO_2-concentraties die met NDUV-monitor gemeten werden systematisch 4 tot 12% hoger dan de totale SOx-concentraties die met de natchemische meetmethode volgens EN 14791 gemeten werd.

Tijdens de labo-validatie-experimenten werden per stap telkens bemonsteringen met drie parallelle monsternemingstreinen volgens EN 14791 SOx natchemisch uitgevoerd met een aanzuigdebiet van circa 3 l/min (zie Figuur 22). Er werd telkens gedurende 30 minuten bemonsterd. De concentratie van de gegenereerde gasstroom werd continu met NGA-2000 SO_2-analyzer met voorafgaande afgaskoeler opgevolgd. De resultaten zijn in Tabel 26 en in Figuur 23 weergegeven.



Figuur 22: Interferentietest van HCl en HF op de natchemische monsternemingsmethode voor SOx volgens de norm EN 14791

Vanuit Figuur 23 blijkt de gemeten SO_2-concentratie met de laatste natchemische bemonsteringstrein systematisch hoger te liggen dan de resultaten van de overige twee treinen en de analyzer. Tijdens de jaarlijkse controles van de Tecora aanzuigeenheden bleek dat de gasmeter

van de aanzuigeenheid van deze bemonsteringstrein in negatieve zin ten opzichte van de referentiegasmeter afweek maar weliswaar wel binnen de toegelaten tolerantie van 3% lag. In Tabel 26 werden daarom gemiddelden met en zonder het resultaat van deze bemonsteringstrein gerapporteerd. Met de natchemische bemonsteringsmethode worden in beide gevallen vergelijkbare SO_2-concentraties gemeten dan met analyzer. De gemiddelde terugvindingen met natchemische methode ten opzichte van de SO_2-analyzer liggen bij de 4 meetreeksen rond 100%.

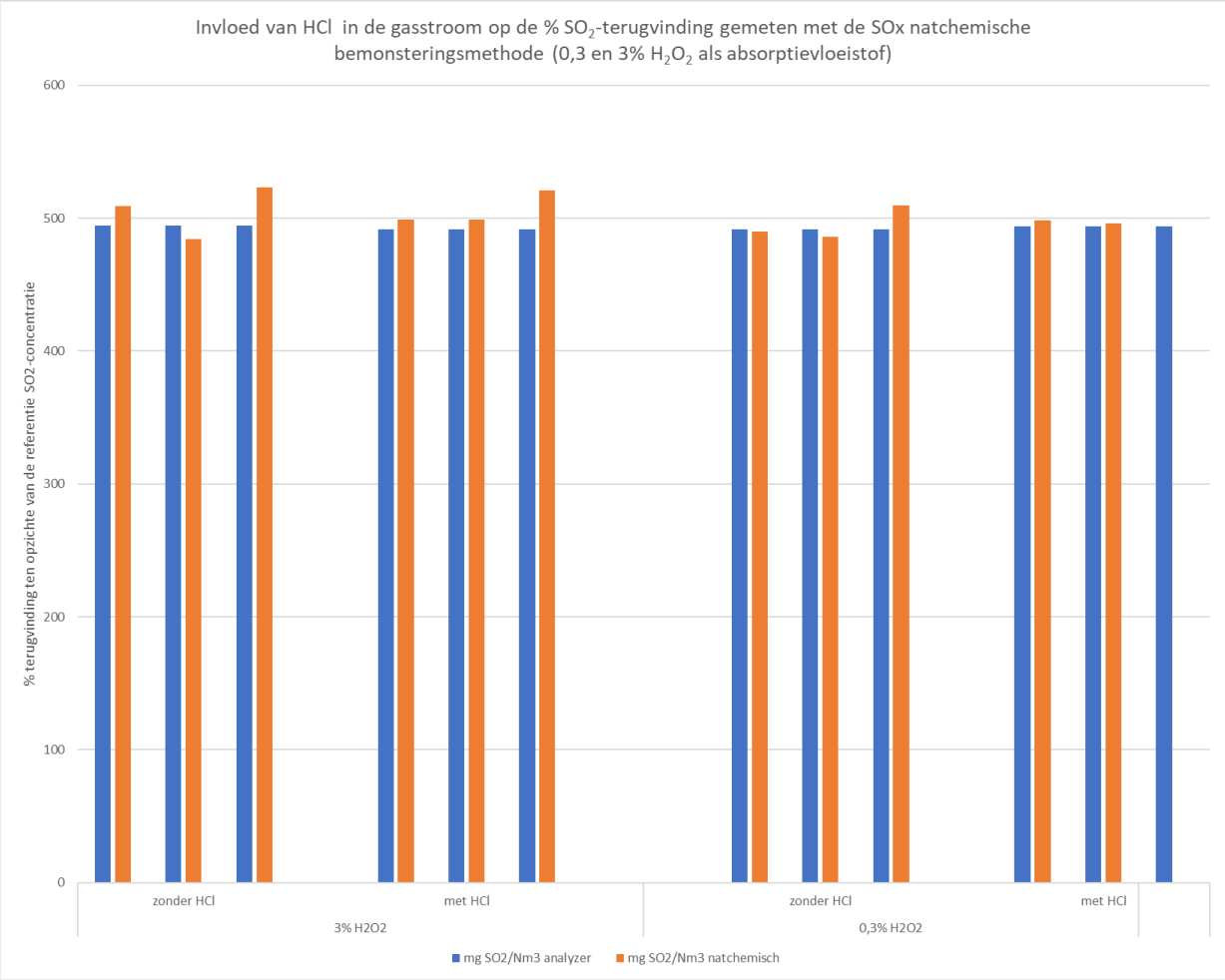
Er is geen significant verschil tussen de gemiddeld gemeten SO_2-concentraties met de natchemische bemonsteringsmethode bij de reeksen met en zonder HCl in de gasstroom. HCl interfereert dus niet bij de natchemische bemonsteringsmethode.

De resultaten van de interferentietest van HF bij de natchemische bemonsteringsmethode voor SO_X (EN 14791) zijn samengevat in Tabel 27 en Figuur 24. Er is geen significant verschil tussen de gemiddeld gemeten SO_2-concentraties met de natchemische SOx-bemonsteringsmethode bij de reeksen met en zonder HF in de gasstroom. HF vertoont dus geen interferentie bij de natchemische bemonsteringsmethode voor SOx conform de EN 14791. De SO_2-concentraties gemeten met analyzer liggen wel systematisch 3 à 4% hoger dan de SO_2-concentraties gemeten met de natchemische meetmethode volgens EN 14791.

Tabel 26: Resultaten van het testen van mogelijke interferentie van HCl bij de natchemische bemonsteringsmethode conform EN 14791

ppm SO_2 in gasstroom	**mg SO_2/Nm³ in gasstroom**	**mg/Nm³ HCl**	**Natchemische bemonstering volgens EN 14791**			
			Absorptievloeistof	Bemonsteringsduur (minuten)	mg SO_2/Nm³ natchemisch	% tov mg SO_2/Nm³ in gasstroom – meetwaarde analyzer
173,1	494,6	-	3% H_2O_2	30	509,2	103
173,1	494,6	-	3% H_2O_2	30	484,3	98
173,1	494,6	-	3% H_2O_2	30	523,3	106
					Gemiddeld **gemiddelde (eerste 2)**	**102 ± 4** **4%** **100 ± 4** **4%**
172,2	491,9	20	3% H_2O_2	30	499,1	101
172,2	491,9	20	3% H_2O_2	30	499,0	101
172,2	491,9	20	3% H_2O_2	30	521,2	106
					gemiddeld **gemiddelde (eerste 2)**	**103 ± 3** **3%** **101 ± 0** **0%**
172,0	491,4	-	0,3%H_2O_2	30	490,0	100
172,0	491,4	-	0,3%H_2O_2	30	486,0	99
172,0	491,4	-	0,3%H_2O_2	30	509,5	104
					Gemiddeld **gemiddelde (eerste 2)**	**101 ± 3** **3%** **99 ± 1** **1% rsd**
172,8	493,8	20	0,3%H_2O_2	30	493,8	101
172,8	493,8	20	0,3%H_2O_2	30	493,8	100
172,8	493,8	20	0,3%H_2O_2	30	493,8	117*
					gemiddeld **gemiddelde (eerste 2)**	**-** **101 ± 0** **0,3% rsd**

* Beetje staal gespat voor weging; resultaat niet meegenomen

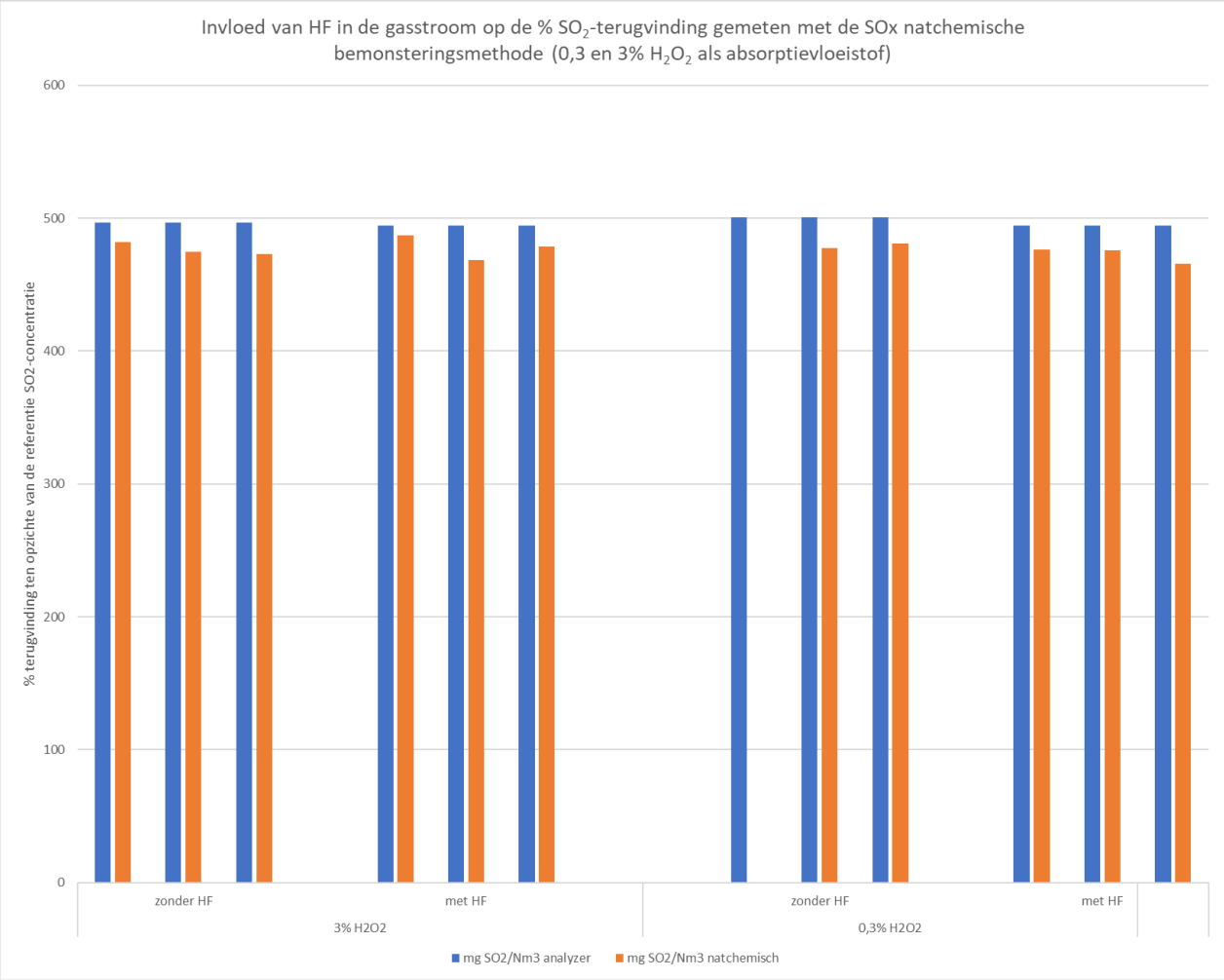


Figuur 23: Testen van de mogelijke interferentie van HCl op de natchemische SOx-monsternemingsmethode volgens EN 14791

Tabel 27: Resultaten van het testen van mogelijke interferentie van HF bij de natchemische bemonsteringsmethode conform EN 14791

ppm SO_2 in gasstroom	**mg SO_2/Nm³ in gasstroom**	**mg/Nm³ HF**	**Natchemische bemonstering volgens EN 14791**			
			Absorptievloeistof	Bemonsteringsduur (minuten)	mg SO_2/Nm³ natchemisch	% tov mg SO_2/Nm³ in gasstroom – meetwaarde analyzer
175,1	500,4	-	0,3% H_2O_2	30	- (*)	- (*)
175,1	500,4	-	0,3% H_2O_2	30	477	95
175,1	500,4	-	0,3% H_2O_2	30	481	96
					Gemiddeld	**96 ± 1** **1% rsd**
173,1	494,6	5,01	0,3% H_2O_2	30	476	96
173,1	494,6	5,01	0,3% H_2O_2	30	476	96
173,1	494,6	5,01	0,3% H_2O_2	30	466	94
					gemiddeld	**96 ± 1** **1% rsd**
173,0	494,2	5,01	3%H_2O_2	30	487	99
173,0	494,2	5,01	3%H_2O_2	30	469	95
173,0	494,2	5,01	3%H_2O_2	30	479	97
					Gemiddeld	**97 ± 2** **2% rsd**
173,8	496,6	-	3%H_2O_2	30	482	97,1
173,8	496,6	-	3%H_2O_2	30	475	95,6
173,8	496,6	-	3%H_2O_2	30	473	95,3
					gemiddeld	**96,0 ± 0,2** **0,2% rsd**

(*) de eerste meting werd verworpen omwille van een sterk afwijkende recovery ten opzichte van de andere 2 meetwaarden



Figuur 24: Testen van de mogelijke interferentie van HF op de natchemische SOx-monsternemingsmethode volgens EN 14791

HOOFDSTUK 5. BELADING VAN FILTERS MET ZWAVELZUUR(OPLOSSINGEN)

In dit deel van het onderzoek wordt zwavelzuur op bemonsteringsfilters aangebracht en na verwarmen op 200°C wordt bepaald of alle zwavelzuur verdampt is. 200°C is de veilige bemonsteringstemperatuur uit de compendiumprocedure waarbij verondersteld wordt dat er geen zwavelzuur op de filter achterblijft.

5.1. PROGRAMMA

Een aantal kwartsvlakfilters worden in een droogstoof bij 200°C gepreconditioneerd en vervolgens met verschillende hoeveelheden zwavelzuur beladen, gebruik makend van Titrisol 1N en 5N zwavelzuur in waterige oplossingen: verschillende volumes vanuit deze oplossingen overeenkomend met resp. 6,6, 20 en 40 mg absoluut H_2SO_4 worden op de filters gebracht. Deze hoeveelheden zwavelzuur zijn gebaseerd op bestaande sectorale emissiegrenswaarden van resp. 60 en 120 mg SO_3/Nm^3 voor zwaveltrioxide onder VLAREM II 'hoofdstuk 5.7.3 productie H_2SO_4' . Er werd uitgegaan van resp. onderstaande SO_3-concentraties in de gasstroom en een bemonsterd aanzuigvolume van 0,09 m^3 onder normaalcondities:

- 1 x EGW van 60 mg SO_3/Nm^3 (= 73,5 mg/Nm^3 H_2SO_4);
- 3 x EGW van 60 mg SO_3/Nm^3 (= 220,5 mg/Nm^3 H_2SO_4);
- 3 x EGW van 120 mg SO_3/Nm^3 (= 441 mg/Nm^3 H_2SO_4).

5.1.1. PRECONDITIONERING EN WEGING VAN BLANCO FILTERS:

- 20 blanco kwartsvlakfilters (Micro-quartz fibre filters, Munktell 50 mm) worden 1 uur in een droogstoof bij 200°C voorgedroogd;
- Vervolgens worden de filters in een handschoenkast bij 0% stikstof geplaatst voor afkoeling naar omgevingstemperatuur en daarna voorgewogen.

5.1.2. BELADEN VAN KWARTSVEZELVLAKFILTERS MET VERSCHILLENDE OPLOSSINGEN ZWAVELZUUR, BLOOTSTELLING AAN 200°C EN NAWEGING

- 5 kwartsvlakfilters worden met 40 mg H_2SO_4 (162 µl van een 5 N Titrisol oplossing) beladen;
- 10 (5 + 5) kwarts vlakfilters worden met 20 mg H_2SO_4 (81 µl van een 5 N Titrisol oplossing) beladen;
- 5 kwarts vlakfilters worden met 6,6 mg H_2SO_4 (135 µl van een 1 N Titrisol oplossing) beladen;
- De filters worden na belading opnieuw gewogen;
- **Alle filters worden gedurende 30 minuten bij 200°C in de droogstoof geplaatst= simulatie van de bemonstering;**
- 15 van de 20 filters worden uit de droogstoof gehaald; 5 kwartsvezelfilters beladen met 20 mg H_2SO_4 blijven nog een uur extra bij 200°C in de droogstoof (= duurtijd naconditionering volgens EN 13281-1);

- De filters worden in de handschoenkast bij 0% vocht geplaatst voor afkoeling naar omgevingstemperatuur;
- De filters worden vervolgens nagewogen om na te gaan of de zwavelzuuroplossing al dan niet afgedampt is.

De 5 blanco kwarts vlakfilters ondergaan eenzelfde procedure als de andere filters met uitzondering van de belading met zwavelzuuroplossing.

Bij een eerste proef waarbij de droogstoof na belading van de filters met zwavelzuuroplossing bij de start van het inbrengen van de filters reeds op een temperatuur van 200°C was, waren na 30 minuten drogen donkere spatten op de filters en in de droogstoof aanwezig. Het kookpunt van de 1N en 5N zwavelzuuroplossingen ligt beneden 200°C. Vermoedelijk is de vloeistof op de filters gaan koken en spatten doordat de droogstoof bij start van de droging reeds op hoge temperatuur (200°C) was. Bij een reële bemonstering is de filterbelading geleidelijk in tijd en zal dit zich veel minder voordoen. Daarom werd eenzelfde proef herhaald met graduele verhoging van de temperatuur van de droogstoof zodat er verdamping kan optreden zonder koken (zie Figuur 26). Tabel 28 geeft het temperatuurverloop in de droogstoof tijdens deze graduele verhoging. Om 10h11 worden de met zwavelzuuroplossing beladen filters in de droogstoof geplaatst en wordt de temperatuur geleidelijk verhoogd totdat deze omstreeks 11h21 een temperatuur van 200°C bereikt. Vanaf dit moment worden de filters 30 minuten blootgesteld aan 200°C. Vijf filters blijven na dit half uur nog een extra uur bij 200°C in de droogstoof. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 29. In de 2de en 3de kolom van deze tabel zijn resp. de gewichten weergegeven van:

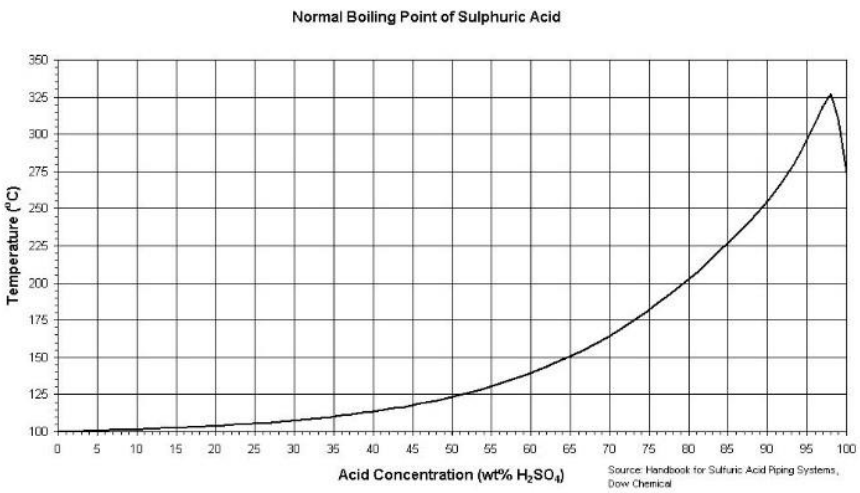
- de blanco filters na préconditionering op 200°C en vóór toevoeging van zwavelzuuroplossing;
- na toevoeging van zwavelzuuroplossing + blootstelling aan 200°C in de droogstoof.

De massa van de toegevoegde zwavelzuuroplossing werd eveneens gewogen (kolom 7 van Tabel 289).
De 4de kolom (gewicht kolom3 - gewicht kolom2) geeft het nettogewicht aan resterende zwavelzuuroplossing na de testen in de droogstoof bij 200°C. In de laatste kolom van deze tabel wordt het nettogewicht van de filters na drogen in de droogstoof bij 200°C als percentage ten opzichte van de oorspronkelijk op de filters aangebrachte massa aan zwavelzuuroplossing weergegeven. Dit percentage bedraagt maximum 0,6%. Er is geen significant verschil tussen het drogen van de filters gedurende 30 of 90 minuten bij 200°C. Bij blootstelling gedurende 30 minuten bij 200°C van de met zwavelzuuroplossing beladen filters in de droogstoof is nagenoeg alle zwavelzuuroplossing van de filter verdampt.

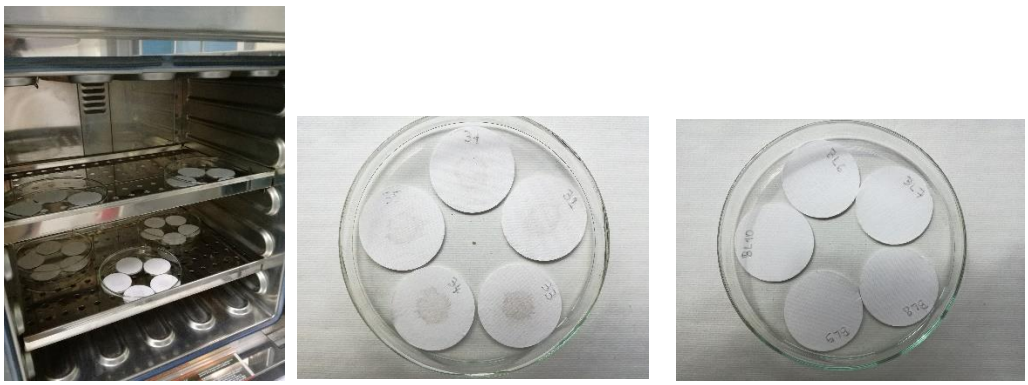
Tabel 28: Temperatuursverloop in de droogstoof tijdens de herhaalde proef met graduele temperatuursverhoging

tijd	T [°c]	opm.
10:08	24	
10:11	29	filters IN
10:14	34	
10:17	43	
10:20	54	
10:23	66	
10:26	76	
10:29	82	
10:32	89	
10:35	99	
10:38	115	
10:41	124	
10:44	134	
10:47	143	
10:50	156	
10:53	167	
10:56	175	
10:59	180	
11:02	185	rook
11:05	187	rook
11:08	190	
11:11	192	
11:14	194	
11:17	196	
11:20	199	
11:21	200	start
11:51	200	filters UIT (1)
12:51	200	filters UIT (2)

Aangezien de filters met oplossingen van zwavelzuur in water beladen werden, werd eveneens nagegaan of de opzet en conclusies eveneens opgaan voor filters beladen met geconcentreerd zwavelzuur. Bij het verwarmen van verdund zwavelzuur dampt eerst vooral water af wat dus een hogere concentratie zwavelzuur geeft. Destillatie wordt in de industrie toegepast om verdund zuur terug op te concentreren (https://www.amazingrust.com/Experiments/how_to/Concentrating_H2SO4.html#:~:text=One%20can%20concentrate%20Sulfuric%20acid,2SO4%20by%20weight).
Tijdens de testen in dit onderzoek wordt de oven tot maximum 200°C opgewarmd. Vanuit de resultaten blijkt dat dit voldoende is om water en zwavelzuur af te dampen. Vanuit Figuur 25 blijkt dat bij 200°C bijna 80% zwavelzuur bereikt wordt. Hoewel dit nog geen geconcentreerd zwavelzuur van 98% is, verdampt zwavelzuur wel vanaf 125°C (Schmid et al, 2002); dit is niet gelijk aan koken, de startverdampingstemperatuur is relatief hoog maar ligt ver beneden de 200°C tijdens deze testen. Er wordt dus verondersteld dat ook geconcentreerd zwavelzuur voldoende snel afdampt om van de filter te verdwijnen. Zwavelzuur is waarschijnlijk ook niet in hoge concentratie aanwezig bij de processen met een SO_3 emissiegrenswaarde.



Figuur 25: Kookpunt van zwavelzuur in functie van temperatuur (bron: http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/Properties/properties_acid_boilingpt.htm)



(a) (b) (c)

(a): droogstoof op 200°C; (b): kwartsvezelfilters beladen met 81 µl 5N H_2SO_4-titrisoloplossing + 90' droging; (c): blanco filters zonder H_2SO_4-oplossing + 30' droging

Figuur 26: Herhaalde filterbeladingstesten met zwavelzuuroplossingen: graduele verhoging van de temperatuur van de droogstoof bij het blootstellen van met zwavelzuuroplossingen beladen filters

Tabel 29: Resultaten van belading van filters met zwavelzuur(oplossingen)

Filter ID	voor-weging [g]	na-weging [g]	netto [g]	H_2SO_4 conc. [N]	H_2SO_4-opl vol. [µL]	H_2SO_4-opl m. [g]	na-droging [min] [°c]	% H_2SO_4-opl op filter na droogstoof
							T gradueel verhoogd	
datum / tijd	05/07/2022 13:20	06/07/2022 14:15						
rH (%) / T (°c)	0,0 / 25,5	0,0 / 24,8						
kontrole (g)	0,14807	0,14808						
21	0,17079	0,17152	0,00073	5	162	0,1914	30 / 200	0,4
22	0,17016	0,17104	0,00088	5	162	0,1918	30 / 200	0,5
23	0,17026	0,17108	0,00082	5	162	0,1926	30 / 200	0,4
24	0,16766	0,16826	0,00060	5	162	0,1930	30 / 200	0,3
25	0,16509	0,16544	0,00035	5	162	0,1932	30 / 200	0,2
AVG			0,00068					**0,4**
STDEV			0,00021					0,1
% RSD			31					31
26	0,16641	0,16686	0,00045	5	81	0,0985	30 / 200	0,5
27	0,16848	0,16876	0,00028	5	81	0,0957	30 / 200	0,3
28	0,16910	0,16931	0,00021	5	81	0,0979	30 / 200	0,2
29	0,16796	0,16834	0,00038	5	81	0,1007	30 / 200	0,4
30	0,16810	0,16852	0,00042	5	81	0,1009	30 / 200	0,4
AVG			0,00035					**0,4**
STDEV			0,00010					0,1
% RSD			29					28
31	0,16734	0,16785	0,00051	5	81	0,1018	90 / 200	0,5
32	0,16905	0,16954	0,00049	5	81	0,1019	90 / 200	0,5
33	0,17063	0,17120	0,00057	5	81	0,0989	90 / 200	0,6
34	0,15883	0,15937	0,00054	5	81	0,1025	90 / 200	0,5
35	0,16097	0,16143	0,00046	5	81	0,1025	90 / 200	0,4
AVG			0,00051					**0,5**
STDEV			0,00004					0,0
% RSD			8					10
36	0,16114	0,16130	0,00016	1	135	0,1442	30 / 200	0,1
37	0,16135	0,16157	0,00022	1	135	0,1482	30 / 200	0,1
38	0,15943	0,15964	0,00021	1	135	0,1470	30 / 200	0,1
39	0,16158	0,16178	0,00020	1	135	0,1459	30 / 200	0,1
40	0,16301	0,16318	0,00017	1	135	0,1472	30 / 200	0,1
AVG			0,00019					**0,1**
STDEV			0,00003					0,0
% RSD			13					13
BL6	0,16240	0,16250	0,00010	---	---	---	30 / 200	---
BL7	0,16171	0,16182	0,00011	---	---	---	30 / 200	---
BL8	0,15801	0,15811	0,00010	---	---	---	30 / 200	---
BL9	0,16546	0,16558	0,00012	---	---	---	30 / 200	---
BL10	0,16249	0,16260	0,00011	---	---	---	30 / 200	---
AVG			0,00011					---
STDEV			0,00001					---
% RSD			8					---

HOOFDSTUK 6. CONCLUSIES

Gescheiden meting van H_2SO_4+SO_3 en SO_2 volgens NBN T 95-201

1) Onderzoek naar verliezen van SO_2 in IPA 80% bij de natchemische bemonstering conform NBN T 95-201

Bij de gescheiden meting van H_2SO_4+SO_3 en SO_2 volgens NBN T 95-201 moet SO_2 doorheen de wasflessen met IPA 80% gaan om vervolgens in de wasflessen met H_2O_2 3% geabsorbeerd te worden. In literatuur zijn echter aanwijzingen dat een deel van het SO_2 in IPA 80% achterblijft waardoor de SO_2-concentratie onderschat en de SO_3-concentratie overschat wordt. Bij installaties met aparte emissiegrenswaarden voor SO_2 en SO_3 is dit geen gewenste situatie.

Voor het onderzoek naar verliezen van SO_2 in 80% isopropanol bij de natchemische bemonstering conform NBN T 95-201 werd een gasstroom met resp. 50 en 500 mg SO_2/Nm^3 al dan niet samen met 30 mg/Nm^3 NO_2 gegenereerd die vervolgens:

- doorheen 2 wasflessen (impingers met insteekstuk, geen frit) met IPA 80% gestuurd wordt en waarbij de SO_2-concentratie na de wasflessen continu wordt opgevolgd met een SO_2 NDUV-analyzer met voorafgaande afgaskoeler. Ook tijdens het aansluitend purgeren met omgevingslucht wordt de SO_2-concentratie met analyzer opgevolgd; er wordt geen analyse van de IPA absorptie-oplossingen uitgevoerd.
- bemonsterd wordt met de natchemische methode volgens NBN T 95-201 inclusief analyse. In de wasflessen met IPA 80% werd sulfaat gekwantificeerd met de titratiemethode met bariumperchloraat met thorin als indicator, in de wasflessen met H_2O_2 3% werd sulfaat met ionchromatografie gemeten.

Vanuit de analyzertesten blijkt dat:

- 70% tot 89% van het achtergebleven SO_2 terug wordt vrijgesteld na 30 minuten purgeren (na purgeren tot een zero-signaal 83% tot 101%)
- Het vanuit de analyzertesten berekende verlies van SO_2 na 30 minuten purgeren met omgevingslucht bij 50 mg/Nm maximum 6,9 mg SO_2/Nm^3 bedraagt en bij 500 mg/Nm^3 maximum 23 mg SO_2/Nm^3.
- Bij de hoogste SO_2-concentratie van 500 mg/Nm^3 in aanwezigheid van NO_2 het minste SO_2 na purgeren achter blijft; dit is omgekeerd (hogere meetonzekerheid?) bij 50 mg SO_2/Nm^3 + NO_2.

Bij de natchemische bemonsteringen wordt maximum 5,6 mg SO_2/Nm^3 en gemiddeld 3 mg SO_2/Nm^3 met de titratiemethode in de wasflessen met IPA 80% gemeten, vanuit de analyzertesten zou tot 23 mg/Nm^3 SO_2 in de wasflessen met IPA 80% achtergebleven zijn na 30 minuten purgeren na de bemonstering. De in de IPA 80% gemeten SO_2-concentraties liggen laag (kleine volumes bij titratie) waardoor de onzekerheid op de analysen groter kan zijn. SO_2 dat nog niet in IPA 80% naar SO_3 werd geoxideerd, wordt niet gemeten met de titratiemethode die enkele sulfaat bepaalt.

Het verlies aan SO_2 werd bij de verschillende natchemische bemonsteringen eveneens berekend vanuit het verschil tussen de referentie SO_2-concentratie van de aangeboden gasstroom en de SO_2-concentratie die in de wasflessen met 3% H_2O_2 gemeten werd. Deze berekende absolute SO_2-

verliezen bedragen 9,9 en 4,4 mg SO_2/Nm^3 bij een aangeboden gasstroom van 50 mg/Nm^3 resp. zonder en met NO_2 en 9,3 en 6,9 mg SO_2/Nm^3 bij een aangeboden gasstroom van 500 mg/Nm^3 resp. zonder en met NO_2. Bij lage SO_3-concentraties hebben dergelijke SO_2-verliezen een significante impact.

De SO_2-verliezen berekend vanuit het verschil tussen de referentie SO_2-concentratie en de SO_2-concentratie gemeten in H_2O_2 (IC) bij de natchemische bemonsteringen conform NBN T 95-201 alsook de SO_2-verliezen vanuit de rechtstreekse analysen van sulfaat in de wasflessen met isopropanol 80% zijn kleiner dan de verliezen vanuit de testen met analyzer maar blijven significant indien bijvoorbeeld een emissiegrenswaarde voor SO_3 van 60 mg/m^3 van toepassing is. Indien de verhouding SO_2/SO_3 groot is, dan zal de natchemische methode conform NBN T 95-201 een significante overschatting van de SO_3-concentratie geven.

Bij de laagst aangeboden SO_2-concentratie van 50 mg/Nm^3 is er een discrepantie tussen de resultaten van de testen met analyzer en de resultaten van de natchemische monsternemingen bij aanwezigheid van NO_2 in de gasstroom: bij de natchemische monsternemingen wordt minder verlies van SO_2 in de wasflessen met IPA 80 % gemeten bij aanwezigheid van NO_2 in de gasstroom terwijl dit bij de analyzertesten omgekeerd is. Bij de SO_2-concentratie rond de algemene EGW van SO_2 van 500 mg/Nm^3 daarentegen wordt zowel vanuit de SO_2-analyzertesten als vanuit de natchemische monsternemingen (indirecte berekening) minder verlies vastgesteld bij de testen met NO_2. Het effect van NO_2 is hier minder uitgesproken dan bij 50 mg/m^3.

2) Onderzoek van doorbraak van SO_3 bij de isopropanolmethode bij gebruik van 1 of 2 impingers met isopropanol en analyse van een nageschakelde glasvezel vlakfilter of glaswolprop

LUC/III/008 schrijft in geval van afzonderlijke emissiegrenswaarden voor SO_2 en SO_3 bij procesemissies de norm NBN T 95-201 of EPA method 8 voor. Het verschil tussen beiden bestaat uit het aantal impingers met isopropanol 80% (resp. 2 of 1) en het gebruik van een nageschakelde glasfilter bij EPA method 8. Er zijn aanwijzingen dat een belangrijk deel SO_3 op een nageschakelde glasfilter wordt bemonsterd. De belgische norm NBN T 95-201 maakt geen gebruik van een filter tussen de wasflessen met isopropanol en de wasflessen met waterstofperoxide.

Als tweede deel van het onderzoek van de isopropanolmethode wordt bij gebruik van 1 of 2 impingers met isopropanol 80% en al dan niet met nageschakelde glasvezel vlakfilter of glaswolprop die op sulfaat geanalyseerd wordt, nagegaan of doorbraak van SO_3 plaatsvindt. Hiervoor werd vooraf een generatiemethode voor SO_3 onderzocht en geconstrueerd. De gegenereerde SO_3-concentratie wordt gemeten met FTIR.
Geen enkel van de geteste configuraties volgens deze normen dus al dan niet met nageschakelde glasvezelfilter of glaswolprop levert goede SO_3-terugvindingen ten opzichte van de FTIR-meting op. De methode volgens NBN T 95-201 (geen glasvezelfilter) geeft de slechtste recoveries waarbij slechts maximum 11,5 % ten opzichte van de SO_3-concentratie met FTIR gemeten wordt. De EPA methode met 1 impinger met isopropanol gevolgd door een glasvezel vlakfilter levert de beste recovery op maar deze bedraagt nog slechts maximum 35% ten opzichte van de SO_3-concentratie gemeten met FTIR.
Bij gebruik van een nageschakelde glasvezel vlakfilter of glaswolprop, wordt het meeste SO_3 op de filter gemeten. De impingers met isopropanol 80% capteren slechts een beperkte fractie SO_3.
Met een opstelling met impingers met H_2O_2 0,3 % gevolgd door een glasvezel vlakfilter of glaswolprop die ter vergelijking meegenomen werd, werden veel hogere totale recoveries rond 90% ten opzichte van FTIR bekomen waarbij het meeste SO_3 op de filter gemeten werd.

3) Vergelijking ionchromatografie versus titratie met bariumperchloraat met thorin als indicator als analysemethoden voor de bepaling van sulfaat

Zowel de normen NBN T 95-201 als de EPA method 8 schrijven als analysemethode voor sulfaat een titratie met bariumperchloraat in aanwezigheid van thorin als indicator voor. In LUC/III/008 wordt ionchromatografie als alternatieve methode toegelaten. Dit is gebaseerd op (draft) EPA CTM-013A 'Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from combination fuel boilers and recovery furnaces 1' waar naast titratie eveneens ionchromatografie als analysemethode toegelaten wordt.
Fleig et al, 2012 geven aan dat ionchromatografie als analysemethode wordt afgeraden omdat het verdunnen van de IPA 80% oplossingen bij analyse meer oxidatie van het geabsorbeerde SO_2 gaat veroorzaken waardoor de SO_3-concentratie overschat wordt.

Tijdens dit onderzoek werden een aantal stalen in isopropanol 80% zowel met ionchromatografie als met titratie met bariumperchloraat in aanwezigheid van thorin als indicator geanalyseerd. Tijdens de testen met SO_2 werden enkele stalen in H_2O_2 3% eveneens met beide analysemethoden gemeten. De gemiddelde verhouding tussen de sulfaatconcentraties in isopropanol 80%-oplossingen gemeten met titratie versus ionchromatografie bedraagt (1,4 ± 0,3) met een uitschieter tot een factor 2,3. Bij hogere sulfaatconcentraties (> 100 mg SO_4/l) is de overeenkomst tussen beide analysemethoden beter (≈ 10% verschil) dan bij lagere SO_4-concentraties in het gebied tussen 10 à 20 mg SO_4/l (over het algemeen 20-40% verschil met enkele uitschieters).

SO_X-metingen met EN 14791 versus analyzer

Tijdens vergelijkende SOx-metingen met een SO_2-NDUV analyzer en natchemische monsternemingen volgens de EN 14791 in 2015 bij steenbakkerijen werden systematisch hogere meetwaarden met SO_2 NDUV analyzer bekomen. In een tweede deel van dit onderzoek wordt voor enkele praktijkgerichte gasmatrices nagegaan of de natchemische bepaling van SO_2 en de meting met analyzer afwijkende resultaten opleveren. De focus werd gelegd op representatieve gasmatrices bij steenbakkerijen. De mogelijke interferentie van zowel HCl en HF bij het meten van SO_2 met analyzer en de natchemische bemonsteringsmethode (EN 14791) werd ondermeer getest omdat deze componenten in het afgas van steenbakkerijen in belangrijke concentraties kunnen aanwezig zijn. In EPA method 8 die weliswaar van toepassing is voor het meten van gescheiden zwavelzuur- en SO_2 emissies, wordt fluoride als mogelijke interferent vermeld. De manier waarop fluoride interfereert wordt echter niet verder verduidelijkt.

Tijdens de testen met verschillende interferenten (HCl, HF, CO, NO, NO_2) bij de meting met NDUV-analyzer werd geen interferentie op het signaal van de NDUV-analyzer vastgesteld.

Er is geen significant verschil tussen de gemiddeld gemeten SO_2-concentraties met de natchemische bemonsteringsmethode bij de reeksen met en zonder HCl of HF in de gasstroom. HCl en HF interfereren dus niet bij de natchemische bemonsteringsmethode.

Blootstelling van met zwavelzuuroplossing beladen filters in een droogstoof bij 200°C

Zwavelzuur werd vanuit Titrisol 1N en 5N waterige oplossingen op 50 mm microkwartsvezel bemonsteringsfilters aangebracht en na verwarmen op 200°C in een droogstoof werd bepaald of alle zwavelzuur verdampt is. 200°C is de veilige bemonsteringstemperatuur uit de compendiumprocedure 'LUC/III/008 Natchemische bepaling van SOx in een gaskanaal' waarbij verondersteld wordt dat er geen zwavelzuur op de filter achterblijft.

Bij 30 minuten blootstelling aan 200°C van de met zwavelzuuroplossing beladen filters in de droogstoof is nagenoeg alle zwavelzuuroplossing van de filter verdampt. Maximum 0,6% van de op de filters gebrachte massa aan zwavelzuuroplossing wordt gemeten na blootstelling van de filters in de droogstoof.

HOOFDSTUK 7. IMPLICATIES VAN DE RESULTATEN VAN DE STUDIE VOOR LUC/III/008

Op basis van de resultaten van deze studie is een aanpassing van 'LUC/III/008 Natchemische bepaling van SOx in een gaskanaal' op volgende punten vereist:

1) De isopropanolmethode voor gescheiden bemonstering van H_2SO_4+SO_3 en SO_2 dient geschrapt te worden omwille van volgende vaststellingen:
   - Een deel SO_2 blijft achter in de impingers met isopropanol. De isopropanolmethode zal een significante overschatting van de SO_3 concentratie geven in het geval de verhouding SO_2/SO_3 groot is.
   - Geen enkel van de geteste configuraties (NBN T 95-201 of EPA method 8) dus al dan niet met nageschakelde glasvezelfilter of glaswolprop levert goede SO_3-terugvindingen ten opzichte van de FTIR-meting op: max 35% t.o.v. FTIR wordt met de verschillende methoden gemeten. De impingers met isopropanol 80% capteren slechts een beperkte fractie SO_3. Bij gebruik van een nageschakelde glasvezel vlakfilter of glaswolprop, wordt het meeste SO_3 op de filter gemeten, maar de filter houdt niet alles tegen.

   Knelpunt is dat er geen methode meer beschikbaar zal zijn voor de afzonderlijke meting van SO_2 en SO_3 in procesgassen. De methode NBN T 95-202 voor verbrandingsgassen kan enkel toegepast worden bij aanwezigheid van water in de gasstroom en niet in droge gasemissies.

2) Bij installaties waar een SO_X-emissiegrenswaarde van toepassing is en er kans is op aanwezigheid van SO_3, dient na de wasflessen met H_2O_2 een nageschakelde glasvezel vlakfilter geplaatst te worden. SO_3 is een interferent van EN 14791 maar wordt slechts in beperkte mate in de impingers met waterstofoxide gecapteerd.

HOOFDSTUK 8. REFERENTIES

Bionda Jack, Flue Gas SO_3 Determination – Importance of Accurate Measurements in Light of Recent SCR Market Growth
Prepared for the 2002 DOE/NETL Conference on SCR and SNCR Reduction NOx control, Pittsburgh, PA, May 15-16, 2002

CEN/TS 17021 (2017)
Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of sulphur dioxide by instrumental techniques

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC)
https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/lucht-gop/compendium-luc
LUC/III/008 - Natchemische bepaling van SOx in een gaskanaal

EN 14791 (2017)
Stationary source emissions - Determination of mass concentration of sulphur oxides - Standard reference method

EN 15267-4 (2017)
Air quality - Certification of automated measuring systems – Part 4: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for periodic measurements of emissions from stationary sources

EPA methode 8
Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from stationary sources

EPA CTM-013A
Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from combination fuel boilers and recovery furnaces

Fleig et al (2012)
Evaluation of SO_3 measurement techniques in air and oxy-Fuel combustion

Koutsopoulos et al (2006)
The role of support and promotor on the oxidation of sulfur dioxide using platinum based catalysts
Applied Catalysis A: General 306 (2006) 142-148

Moeller et al (1980)
Chemistry: With inorganic Qualitative Analysis
22- Nonmetals: nitrogen, phosphorus, and sulfur & inorganic qualitative analysis: anions

NBN T 95-201 (1981)
Bepaling van de concentratie aan zwavelzuur + zwaveltrioxide en van de concentratie aan zwaveldioxide van gasemissies van chemische processen

Pellikka et al (2019)
SO_2 emission measurement with the European standard reference method, EN 14791, and alternative methods – observations from laboratory and field studies
Journal of the air & waste management association
2019, VOL. 69, No. 9, 1122-1131

Schmid Otmar et al (2002)
Investigation of Volatility Method for Measuring Aqueous Sulfuric Acid on Mixed Aerosols
Aerosol Science and Technology 36: 877–889 (2002)

Swaans W., Brabers R., Lenaers G., Baeyens B., Aerts W.
Richtlijnen voor omgang met meetgaskoelers bij de meting van NO_2 en SO_2 in vochtig afgas
Meetrapport 2018/MRG/R/1483, februari 2018
https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/lucht-gop/onderzoeksrapporten

Internet websites:
https://www.sigmaaldrich.com/BE/en/product/aldrich/520691
http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/contact/contact_catalysts.htm
https://www.arcorepoxy.com/wp-content/uploads/2016/08/Sulfuric-Acids.pdf