

Contract 961179

**ONTWIKKELING VAN
MEETMETHODIEKEN VOOR DE
KWANTIFICATIE VAN VLUCHTIGE
ORGANISCHE STOFFEN**

Selectie van bemonsteringsmethoden voor probleememissies

R. De Fre, F. Sleuwaert, M. Wevers

**Werk uitgevoerd voor AMINAL, Afdeling Milieu-Inspectie, WTC III, Simon
Bolivarlaan 30, 1000 Brussel**

DIA.RB9733

Afdeling Leefmilieu

Mei 1997

INHOUD

1	Evaluatie van mogelijke bemonsteringsproblemen.....	3
1.1	Hoog watergehalte	3
1.2	Aanwezigheid van druppels	4
1.3	Aanwezigheid van componenten met een hoog kookpunt.....	5
1.4	Lage gassnelheden.....	6
1.5	Discontinue emissies	6
1.6	Hoge temperatuur van de afgassen.....	6
1.7	Hoge of sterk schommelende concentraties	7
1.8	Hoog stofgehalte	8
2	Beschrijving van bemonsteringsmethoden voor probleemgevallen.....	9
2.1	Algemene omschrijving van bemonsteringsmethoden	9
2.2	Bemonsteringsmethoden voor probleemgevallen	18
3	Selectie van methoden voor debietsmeting bij lage gassnelheden.....	23
3.1	Anemometers	23
3.2	Bepaling van het emissiedebiet door volumemeting van de integrale gasstroom.....	25
3.3	De tracergasmethode	29
3.4	De swirlmeter	30
3.5	Flowraters of rotameters.....	31
3.6	De massadebietsmeter	32
3.7	De meetflens, -tuit en venturi	33
4	Onderzoek naar de mogelijkheden voor water gehaltebepaling van de afgasstroom bij hoge belading met VOS	36
4.1	Gravimetrische bepaling	36
4.2	Dauwpuntsmeting.....	36
4.3	Elektrolyse.....	37
4.4	Karl - Fischer.....	37
4.5	EPA - methode 4	38
4.6	Natte-bol methode	39
4.7	Condensatie	39

1 EVALUATIE VAN MOGELIJKE BEMONSTERINGSPROBLEMEN

Bij emissiemetingen van vluchtige organische stoffen kunnen volgende factoren de bemonstering bemoeilijken:

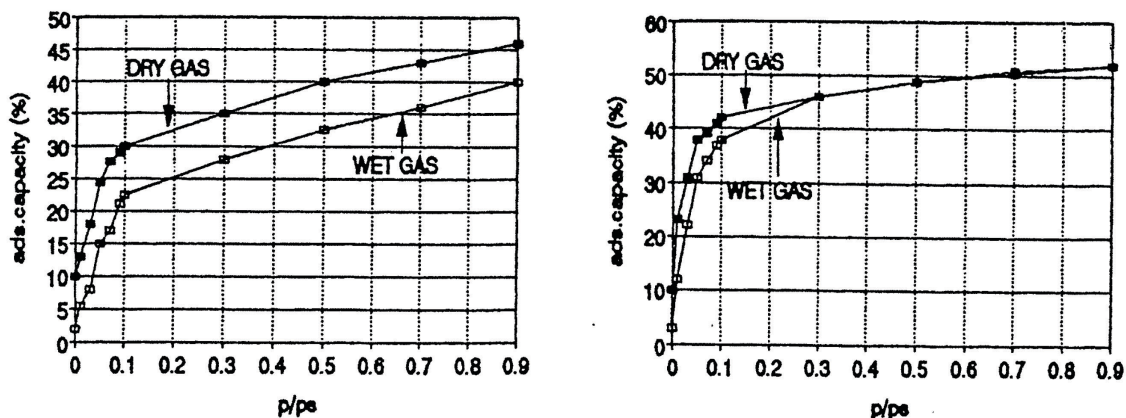
- hoog watergehalte, aanwezigheid van druppels,
- aanwezigheid van componenten met een hoog kookpunt,
- lage gassnelheden, discontinue emissies,
- hoge temperatuur van de afgassen,
- hoge of sterk schommelende concentraties, hoog stofgehalte.

1.1 Hoog watergehalte

De aanwezigheid van water in de gasstroom kan aanleiding geven tot condensatie in leidingen, op actief koolpatronen en in gaszakken. Verwarming of verdunning van de gasstromen of verwijdering van het water eruit kan een oplossing vormen voor dit probleem. Bij oververzadigde gassen of emissies die waterdruppels bevatten kan een deel van de te meten VOS zich in de druppeltjes bevinden.

Wanneer actief koolpatronen gebruikt worden voor de bemonstering van VOS, kan een hoog watergehalte in de te bemonsteren gasstroom eveneens de adsorptiecapaciteit van de actieve kool negatief beïnvloeden. Ter illustratie worden de adsorptie-isothermen voor toluen en dichloormethaan in droog en in nat gas weergegeven in figuur 1. De afname van de adsorptiecapaciteit is verschillend voor de verschillende organische componenten.

Figuur 1: Vergelijking van de adsorptie-isothermen van toluen (links) en dichloormethaan (rechts) op actiefkool in droog en in nat gas



1.2 Aanwezigheid van druppels

De aanwezigheid van druppels in een emissiegasstroom kan aanleiding geven tot problemen bij de bemonstering. Een representatief monster dient verhoudingsgewijs juist zoveel druppels te bevatten als de emissie. Hiervoor is een isokinetische iso-axiale aanzuiging conform bv. de NBN X44-002 norm voor stofgehaltebepaling noodzakelijk. Bij geringe druppeltjesgrootte ($\ll 10 \mu\text{m}$), zoals in geval van licht oververzadigde emissiegassen is de fout als gevolg van niet-isokinetische aanzuiging van beperkte omvang.

Bij de aanwezigheid van zware druppels, bv. spatwaterdruppels na een natte gaswassing, of condensvorming na sterke afkoeling in de emissiegassen, kunnen de afwijkingen ten gevolge van anisokinetisme sterk oplopen. Tabel 1 geeft de berekende fout volgens de correlatie van Belyaev en Levin (1972):

$$\frac{C_0}{C_m} = 1 + \left(\frac{U}{v} - 1 \right) [1 - (1 + k \cdot Stk)^{-1}]$$

$$\text{met } k = 2 + 0.617 \cdot \frac{v}{U}$$

$$Stk = \frac{C \cdot U \cdot d^2}{18 \cdot \mu \cdot a}$$

waarin C : werkelijke deeltjesconcentratie
 C_m : bemonsterde deeltjesconcentratie
 U : rookgassnelheid (m/s)
 v : aanzuigsnelheid (m/s)
 Stk : Stokesgetal
 C : Cunningham-correctiefactor; hier $C = 1$
 d : aerodynamische deeltjesdiameter (m)
 μ : dynamische gasviscositeit (Pa.s)
 a : sonde-diameter (m)

Tabel 1: Verhouding van bemonsterde tot werkelijke deeltjesconcentratie bij anisokinetische bemonstering

Diameter Dae µm	2 x onderisokinetische aanzuiging				2 x overisokinetische aanzuiging			
	sonde 10 mm		sonde 4 mm		sonde 10 mm		sonde 4 mm	
	10 m/s	20 m/s	10 m/s	20 m/s	10 m/s	20 m/s	10 m/s	20 m/s
1	1,001	1,001	1,000	1,000	1,000	0,999	1,000	1,000
5	1,018	1,034	1,004	1,009	0,988	0,976	0,997	0,994
10	1,067	1,125	1,018	1,034	0,955	0,917	0,988	0,976
20	1,222	1,363	1,067	1,125	0,857	0,778	0,955	0,917
50	1,640	1,781	1,308	1,471	0,643	0,583	0,808	0,722
100	1,877	1,934	1,640	1,781	0,546	0,524	0,643	0,583

Uit de tabel blijkt dat onderisokinetische aanzuiging de grootste afwijkingen veroorzaakt in positieve richting (overschatting). De fout neemt verder toe met stijgende rookgassnelheid, dalende sonde-diameter en stijgende deeltjesgrootte. Bij grote afwijkingen neigt de fout naar de verhouding tussen rookgassnelheid en aanzuigingsnelheid, d.w.z. dat bv. de concentratie van zeer grote deeltjes, 4 x onderisokinetisch bemonsterd, ook 4 x zal overschat worden.

Voor niet-iso-axiale bemonstering zijn geen correlaties beschikbaar. Wanneer men echter een sonde gebruikt die loodrecht op de stroomlijnen staat, creëert men in aanwezigheid van deeltjes een situatie die vergelijkbaar is met de (grote) overisokinetische aanzuiging, aangezien alle bemonsterde stroomlijnen 90° worden afgebogen.

Een ander probleem is dat water- en/of VOS-druppels zich kunnen afzetten op actief koolpatronen, waardoor de meetresultaten beïnvloed worden. Bij VOS-druppels zal dit aanleiding geven tot een overschatting van de resultaten. De aanwezigheid van waterdruppels in de afgasstromen zal de adsorptie van VOS op actief koolpatronen negatief beïnvloeden, zie § 1.1.

Bovendien bemoeilijkt de aanwezigheid van VOS-druppels eveneens de bepaling van het watergehalte van de afgasstromen. Bij de gravimetrische watergehaltebepaling met behulp van absorptie in zwavelzuur of adsorptie op een calciumchloride- of fosforpentoxidepatroon zullen de druppels immers absorberen in of zich afzetten op deze stof en op deze manier een gewichtstoename veroorzaken, waardoor het watergehalte overschat wordt. Wanneer het watergehalte door condensatie bepaald wordt, kan deels VOS mee condenseren, waardoor hiervoor gecorrigeerd moet worden bij de berekeningen.

1.3 Aanwezigheid van componenten met een hoog kookpunt

Vluchtige Organische Stoffen (VOS) worden volgens de Solventrichtlijn gedefinieerd als "elke organische component die bij 293,15 K een dampspanning heeft van 0,01 kPa of meer of die onder de heersende gebruiksomstandigheden een overeenkomstige

vluchtigheid vertoont". VOS met een hoog kookpunt kunnen condenseren in of op de gebruikte monsternamen-apparatuur (in aanzuigleidingen, op adsorptiepatronen, in gaszakken, ...). Wanneer op actief kool bemonsterd wordt, zullen deze componenten bovendien sterk adsorberen en zal de desorptie moeilijker verlopen.

1.4 Lage gassnelheden

Wanneer de snelheid van de afgassen kleiner is dan 2 m/s, kunnen de traditionele snelheids- en debietmetingen niet toegepast worden en zal overgestapt moeten worden naar een aangepaste meetmethode. Dit wordt uitvoerig behandeld in hoofdstuk 3. Wanneer een lage gassnelheid gepaard gaat met de aanwezigheid van druppeltjes of deeltjes, is het onmogelijk een geldige meting te verrichten (zie o.a. de NBN X44-002 norm voor stofgehaltebepaling).

1.5 Discontinue emissies

Verschillende VOS-uitstotende processen zijn batch-processen en vertonen een discontinu emissieverloop dat, vertrekkend van nul, toeneemt tot een bepaalde piekemissie en daarna weer afneemt tot nul. Wanneer bij deze processen steeds bemonsterd wordt gedurende eenzelfde periode binnen de batchcyclus of wanneer de resultaten uitgemiddeld worden over een lange periode (bijvoorbeeld bij bemonstering op actieve kool) kunnen misleidende resultaten verkregen worden. Bijzondere gevallen van discontinue emissies zijn bestrijdingstechnieken die met een bepaalde cyclus werken, bv. regeneratieve naverbranding of adsorptie op adsorbentia in vast bed.

1.6 Hoge temperatuur van de afgassen

Wanneer de temperatuur van de afgassen zo hoog is dat de bemonstering (bijvoorbeeld d.m.v. actiefkoolpatronen) niet meer rechtstreeks in de afgasleiding kan gebeuren, maar op een lagere temperatuur buiten de leiding moet uitgevoerd worden, kan condensatie van water en/of VOS ontstaan.

De aanwezigheid van de VOS- en waterdruppels kan zodoende weer de meetresultaten beïnvloeden, zie § 1.2.

Bij metingen met de continue FID-monitor wordt de aanzuigleiding opgewarmd tot minstens 150°C. Het is bekend dat de gemeten concentratie voor hoogkokende stoffen, bv. drukinkten na een naverbrander, direct afhangt van de leidingtemperatuur. In koude leidingen condenseren deze componenten, waardoor te lage concentraties worden gemeten. Anderzijds is het, door de materiaalkeuze en door de inwendige temperatuur van het instrument, niet mogelijk temperaturen hoger dan 200 °C in de aanzuigleidingen te realiseren. Conventioneel moet men dus een cutoff op basis van vluchtigheid, rond 150°C aannemen. Voor condensatie van VOS zelf (definitie = dampspanning ≥ 0.01 kPa

bij 293 K) is 150 °C afdoende zoals in onderstaande tabel blijkt uit de verzadigingsconcentraties voor toluen en n-dodecaan bij verschillende temperaturen. Ook bij lagere temperaturen zal geen condensatie in de leidingen optreden. Bij hoger- kokende componenten, zie bv. octadecaan, is er een sterke daling van de dampspanning met de temperatuur, waardoor deze componenten, indien aanwezig in de hoge- temperatuur-emissies, voor het merendeel zullen neerslaan in de koudere leidingen. Dergelijke neerslag gaat dan zelf als absorbens voor VOS functioneren, zoals bekend is uit het gebruik van deze componenten als stationaire fase voor gaschromatografie. Voorbeelden: natuurlijke en polymere harsen, siliconen, polyterpenen, minerale olie en polyglycolen.

Tabel 2: Verzadigingsconcentraties van enkele organische stoffen in functie van de temperatuur

Component	kookpunt	Verzadigingsconcentratie in mg/Nm ³				
		20°C	50°C	100°C	150°C	200°C
Tolueen	110°C	138 000	530 000	3 000 000	4 000 000	4 000 000
n-dodecaan	216°C	732	8 300	150 000	1100 000	2 200 000
n – octadecaan (≠VOS)	317°C	1	33	2 744	53 000	450 000

1.7 Hoge of sterk schommelende concentraties

Het probleem van de sterk schommelende VOS-concentraties is gelijkaardig aan dat van de discontinue emissies, zie § 1.5. Ook in dit geval moet de bemonsteringsperiode dus zeer zorgvuldig bepaald worden en mag deze zeker niet te lang zijn bij hoge concentraties aan VOS.

Wanneer de VOS-concentraties in de afgasstromen zodanig hoog zijn dat deze buiten het meetbereik van een vlamionisatiedetector vallen of dat de adsorptiepatronen onmiddellijk verzadigd zijn, moeten de stromen eerst verdund worden.

Een apart probleem in dit verband stellen incidenteel hoge emissies. Voorbeelden hiervan zijn piekemissies bij opstarten en stilleggen, pannes bij uitval of overbelasting van de zuiveringsapparatuur, batches of producties met hoge emissies.

De bemonsteringen in normale condities leiden in dergelijke gevallen tot een overschatting van de jaargemiddelde emissie. Ook is het mogelijk dat op basis van de metingen in normale omstandigheden een verkeerde conclusie wordt getrokken over de (niet-)hinderlijkheid van een bedrijf. Afhankelijk van het geval zal moeten overwogen worden de referentieperiode van de metingen aan te passen, de speciale situaties

afzonderlijk te karakteriseren, dan wel continue metingen over langere periodes te organiseren.

1.8 Hoog stofgehalte

Bij hoge stofgehaltenes in het afgas kan dit stof zich afzetten op de verschillende treinonderdelen. Dit kan vermeden worden door het aanbrengen van een stoffilter, bijvoorbeeld een hulsfiler over de aanzuigsonde naar de FID-monitor, of een bijkomende filter in de bemonsteringstrein bij gebruik van gaszakken, -muizen, canisters, vaste adsorbentia en absorbentia.

2 BESCHRIJVING VAN BEMONSTERINGSMETHODEN VOOR PROBLEEMGEVALLEN

In een eerste deel van dit hoofdstuk wordt een algemeen overzicht gegeven van de mogelijke bemonsteringsmethoden voor vluchtige organische stoffen.

In een tweede deel worden de probleemgevallen, waarvan sprake in hoofdstuk 1, afzonderlijk behandeld waarbij voor elke situatie mogelijke oplossingen worden voorgesteld.

2.1 Algemene omschrijving van bemonsteringsmethoden

Bemonsteringsmethoden voor VOS worden onder meer weergegeven in de VDI-normen (Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN) en in de referentiemethoden van EPA (United States Environmental Protection Agency).

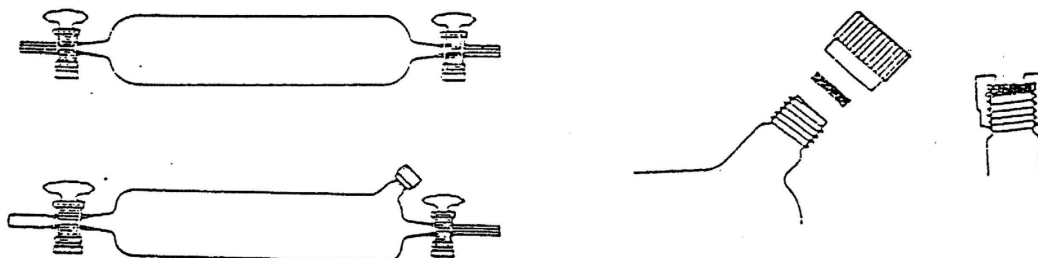
VDI-methoden zijn gebaseerd op grab-sampling en natchemische technieken. EPA beschrijft bemonsteringen via grab-sampling en adsorptie. Andere technieken zijn gekoppeld aan een specifiek meetinstrument of maken gebruik van een bemonsteringstrein.

2.1.1 Grab-sampling

Grab-sampling is een eenvoudige en snelle manier voor bemonstering van de afvalgassen. Hierbij wordt een volume van het afvalgas afgezonderd door middel van een gasmuis, een canister of een gaszak. De analyse van het afgezonderde volume gebeurt later in het laboratorium.

Een gasmuis (zie Figuur 2) is een vacuüm getrokken glazen ampule die ter plaatse geopend wordt zodat de afvalgassen in de ampule vloeien, waarna deze weer wordt afgesloten. Alternatief kan de gasmuis door doorstroming met het afvalgas gevuld worden.

Figuur 2: Gasmuis

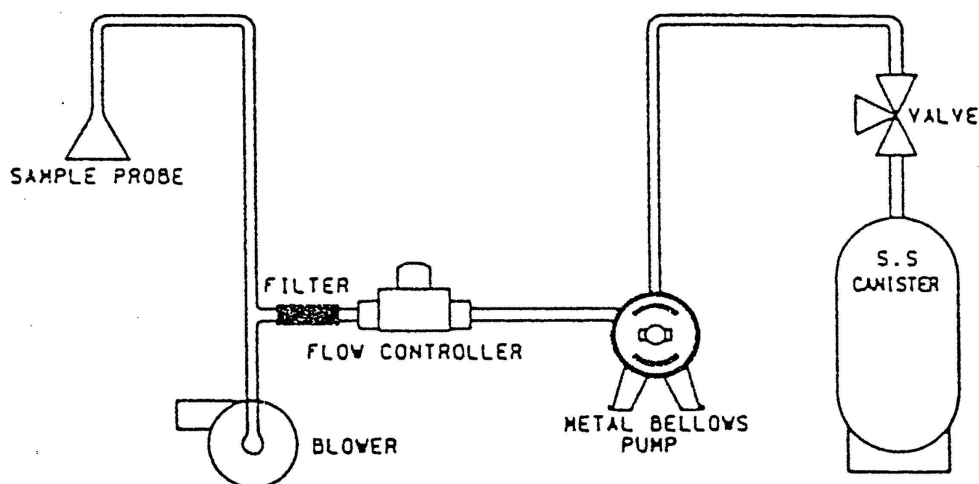


De aanwezigheid van water of van componenten met een hoog kookpunt in de te bemonsteren afvalgasstroom kan leiden tot condensatie in de gasmuis. Dit kan vermeden worden door de gasstroom te verdunnen door de muis bij de bemonstering slechts gedeeltelijk te vullen, bijvoorbeeld tot 0,2 bar, en daarna op atmosferedruk te brengen met droge stikstof of lucht.

Bij gebruik van gasmuizen voor de bepaling van langere tijdsgemiddelden, kan de ampule, na vacuümtrekking, gedurende een gekende periode gevuld worden met behulp van een kritisch capillair. De vullingsgraad wordt gevolgd met een manometer. Na de bemonstering wordt de gasmuis aangevuld tot atmosferedruk met zuivere lucht of stikstof.

Canisters zijn stalen gasflessen met een inert gemaakte binnenwand. Het principe is gelijkaardig aan dit van de gasmuis (zie Figuur 3). De canisters kunnen ook gevuld worden met een pomp op hoge druk.

Figuur 3: Schema van de bemonsteringsopstelling voor VOS met canisters



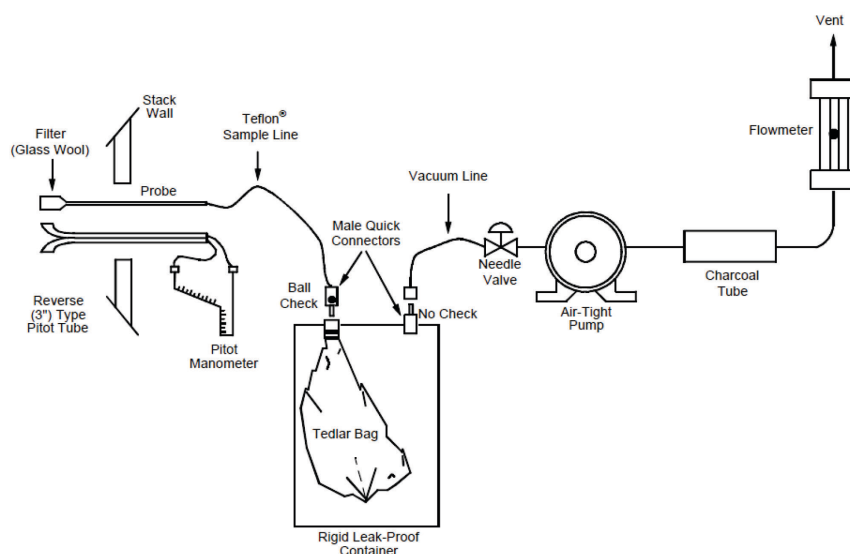
Het gebruik van een gasmuis of een canister voor de bemonstering van vluchtige organische stoffen wordt voorgeschreven in volgende VDI-referentiemethoden voor emissiemetingen:

- VDI 2457 Bl 7: Messen gasförmiger Emissionen; Gaschromatographische Bestimmung von Essigsäureestern mit Siedetemperatur bis 90 °C
- VDI 3493 Bl 1: Messen gasförmiger Emissionen; Messen von Vinylchlorid; Gaschromatographisches Verfahren; Probenahme mit Gassammelgefäßen
- VDI 3863 Bl 1: Messen gasförmiger Emissionen; Messen von Acrylnitril; Gaschromatographisches Verfahren; Probenahme mit Gassammelgefäßen.

Een derde manier van grab-sampling kan gebeuren met behulp van gaszakken. Veel gebruikte zakken zijn Tedlar-, Mylar- en Scotch-Pak-gaszakken. Gaszakken kunnen op twee manieren gevuld worden: enerzijds door de gasstroom via een pomp aan te zuigen en de uitgang van deze pomp aan de gaszak te koppelen, anderzijds door de zak in een luchtdichte container te brengen. De ingang van de zak wordt via een aanzuigleiding aan de te bemonsteren gasstroom gekoppeld, de uitgang van de container wordt verbonden met een pomp. De pomp trekt de luchtdichte container vacuüm waardoor de zak zich vult met het gas (Figuur 4). Voordeel van deze methode is dat het contact tussen de gasstroom en de pomp vermeden wordt. De kunststofzakken moeten vooraf zorgvuldig gespoeld worden met een inert gas.

De aanwezigheid van water in de te bemonsteren afvalgasstroom kan aanleiding geven tot condensatie in de aanzuigleidingen en in de gaszak. Ook componenten met een hoog kookpunt kunnen condenseren en worden dan achteraf bij de analyse niet gedetecteerd. Deze condensatie kan vermeden worden door de gaszak en de aanzuigleidingen te verwarmen of door de gassen te verdunnen door op voorhand een gekende hoeveelheid van een inert gas, bijvoorbeeld stikstof, in de zak te brengen.

Figuur 4: Schema van de bemonsteringsopstelling voor VOS met gaszakken



Het gebruik van gaszakken voor de bemonstering van VOS wordt voorgeschreven in referentiemethode 18 van EPA (Measurement of Gaseous Organic Compound Emissions by Gas Chromatography).

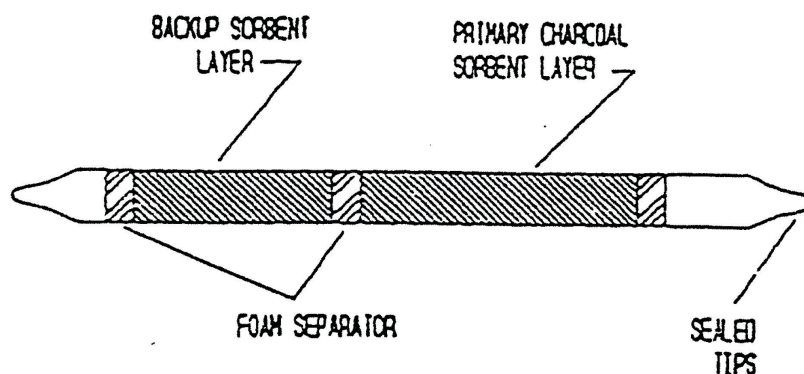
2.1.2 Bemonstering door adsorptie

Bij de bemonstering door adsorptie wordt de afvalgasstroom over een houder gestuurd, die gevuld is met een poreus materiaal waaraan de VOS zullen adsorberen. Hierna volgt een thermische of een vloeistofdesorptie, waarna de componenten gedetecteerd kunnen worden door middel van gaschromatografie.

Deze techniek wordt dikwijls gebruikt voor de bemonstering van organische componenten. De efficiëntie is zeer hoog, maar de aanwezigheid van water in de rookgassen kan een aantal adsorbers desactiveren.

Actief kool (Figuur 5) is het meest gebruikte adsorbens voor de bemonstering van organische componenten in emissiestromen. De desorptie gebeurt in de meeste gevallen door middel van koolstofdissulfide. Verschillende NIOSH- en OSHA-referentiemethoden maken gebruik van deze methode.

Figuur 5: Actief koolpatroon



Bij de bemonstering van VOS in afvalgassen via adsorptie op actiefkool kunnen zich de volgende problemen voordoen:

- Een hoog watergehalte in de emissies kan aanleiding geven tot condensatie in de aanzuigleidingen of op de adsorptiebuisjes. Een hoog watergehalte kan bovendien een negatief effect uitoefenen op de adsorptie van de organische componenten.
- Adsorptiebuisjes kunnen voor bepaalde componenten meer selectief zijn dan voor andere componenten.
- Het sorptie-evenwicht is temperatuurafhankelijk. Bij hogere temperaturen worden de moleculen minder sterk geadsorbeerd dan bij lagere temperaturen.

- Wanneer organische componenten met een hoog kookpunt aanwezig zijn, kunnen deze condenseren in de aanzuigleidingen. Deze componenten kunnen ook zeer sterk geadsorbeerd worden, zodat de desorptie moeilijk zal verlopen.
- Sterk polaire componenten zoals zuren zullen moeilijk van de actieve kool desorberen. Dit probleem kan verholpen worden door gebruik te maken van andere, meer polaire desorptiemiddelen.
- Bij adsorptie op actieve kool kunnen reactieve stoffen zoals monomeren of oxidatiegevoelige stoffen verloren gaan omdat actieve kool als katalysator kan werken bij oxidatie of polymerisatie.

Naast actief kool worden er nog een aantal andere vaste adsorbentia vrij frequent gebruikt. De voornaamste zijn Tenax, XAD-2, Porapak, Chromosorb en silicagel. Tenax (poly-(2,6-difenylfenyleenoxide)) is thermisch zeer stabiel, is hydrofoob en heeft een groot reversibel retentievermogen voor VOS. Bij hogere temperaturen is het wel gevoelig voor oxidantia. XAD-2 (poly-(styreen-divinylbenzeen)) is zeer effectief voor zwaardere organische componenten. Een hoog watergehalte in de afvalgassen heeft weinig invloed op de retentiecapaciteit van dit adsorbens.

Voor emissiemetingen verwijzen verschillende referentiemethodes naar bemonsteringen via adsorptie:

- EPA Method 18: Measurement of Gaseous Organic Compound Emissions by Gas Chromatography
- VDI 2457 Bl 3E: Messen gasförmiger Emissionen; Gaschromatographische Bestimmung organischer Verbindungen. Messen substituierter Aniline-Probenahme durch Adsorption an festen Sammelphasen
- VDI 3481 Bl 2: Messen gasförmiger Emissionen, Gaschromatographische Bestimmung des durch Adsorption an Kieselgel erfassbaren organisch gebundenen Kohlenstoffs in Abgasen
- VDI 3953 Bl 3E: Messen gasförmiger Emissionen; Messen von 1,3-Butadien; Gaschromatographisches Verfahren; Probenahme durch Adsorption an Aktivkohle; Dampfmanalyse
- VDI 3863 Bl IE: Messen gasförmiger Emissionen, Messen von Acrylnitril; Probenahme durch Adsorption an Aktivkohle; Desorption durch Dimethylformamid (DMF)

2.1.3 Bemonstering door absorptie

Bij de bemonstering door absorptie worden de afvalgassen bemonsterd via doorborrelen door een al dan niet gekoelde vloeistof. De gasvormige component lost op in de vloeistof of wordt geadsorbeerd aan een hygroscopische vaste stof. Soms vindt na de absorptie een chemische reactie plaats.

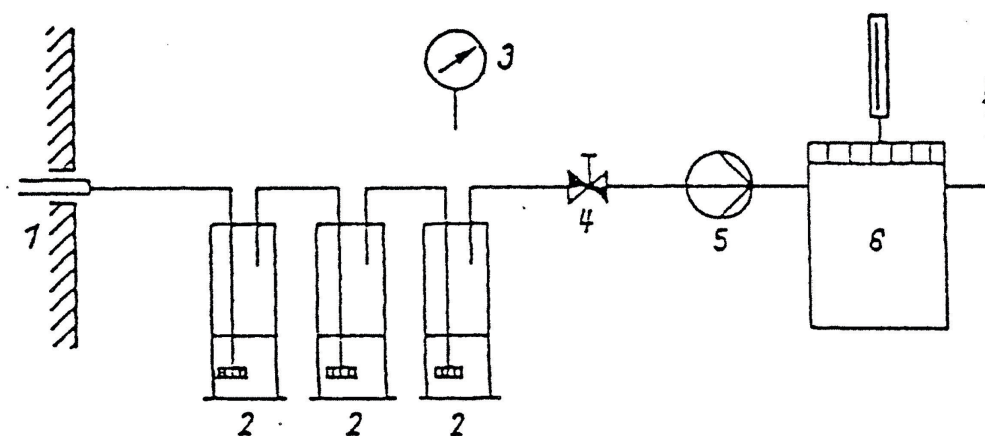
De absorptie-efficiëntie hangt af van de te bepalen component en van het oplosmiddel. De absorptievloeistof moet een hoog kookpunt hebben en chromatografisch goed te scheiden zijn van de te bepalen componenten.

In verschillende referentiemethoden voor emissiemetingen wordt gebruik gemaakt van deze bemonsteringsmethode. Hierbij worden meerdere wasflessen achter elkaar geschakeld (zie Figuur 6). Tabel 3 geeft een overzicht van een aantal mogelijke absorptievloeistoffen die bij de bepaling van een geselecteerd aantal VOS kunnen aangewend worden.

Tabel 3: Absorptievloeistoffen voor verschillende organische componenten

VDI-norm	Te bepalen component	Absorptievloeistof
VDI 2457 B12	1, 1, 1-trichloorethaan	tetrachloorethyleen
VDI 2457 B13	trichloorethyleen	tetrachloorethyleen
VDI 2457 B14	tetrachloorethyleen	tetrachloorethaan
VDI 2457 B15	benzeen, toluen, xyleen	nitrobenzeen
VDI 2457 B16	n-, iso- en tertbutylacetaat	chloorbenzeen
VDI 2460 B12	dimethylformamide	tetrachloorethyleen
VDI 2460 B13	kresolen	tetrachloorethyleen
EPA Draft Method 0011	formaldehyde, ketonen en andere aldehydes	2,4-dinitrofenylhydrazine

Figuur 6: Bemonsteringsschema voor VOS door absorptie



1 sonde
2 wasfles
3 barometer

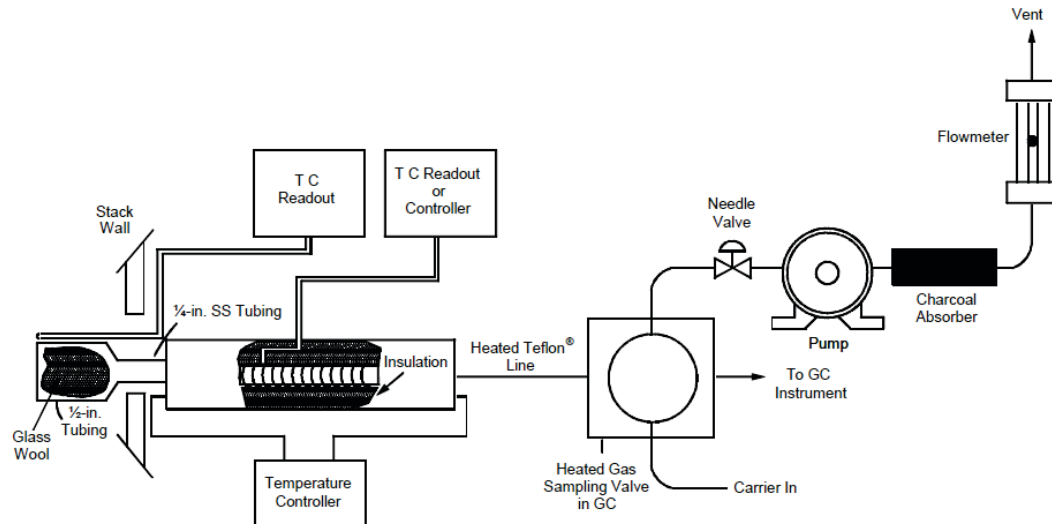
4 regelventiel
5 pomp
6 gasteller

2.1.4 Directe koppeling aan het meetinstrument

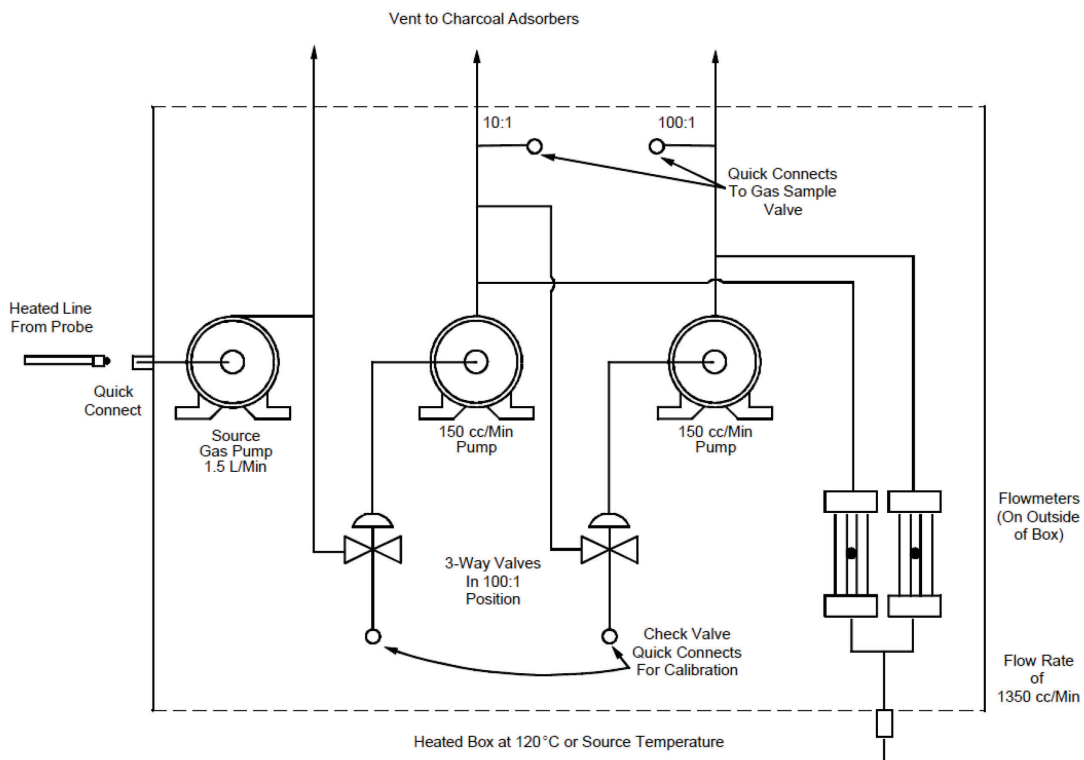
Directe koppeling van de gasstroom aan het meetinstrument (Figuur 7) wordt toegepast bij het gebruik van FID-monitoren en bij draagbare gaschromatografen. De monitoren worden zo dicht mogelijk bij het emissiepunt geplaatst, waarbij de afvalgassen worden aangezogen via een verwarmde leiding. De temperatuur van de leiding bepaalt welke componenten doorgelaten worden en moet ten minste 150°C bedragen om condensatie van VOS te vermijden. De maximum toegelaten temperatuur is 200°C omdat bij hogere temperaturen de aanzuigleidingen kunnen ontbinden.

Bij toepassing van een directe koppeling aan het meetinstrument moet de concentratie van VOS in de afvalgassen voldoende laag zijn en binnen het meetbereik van de detector liggen. Wanneer dit niet het geval is, kunnen de afvalgassen verdund worden. Dit kan gebeuren door middel van een verwarmde verdunningsbox met gasflessen en pompen (Figuur 8) of door middel van een verdunningssonde (Figuur 9).

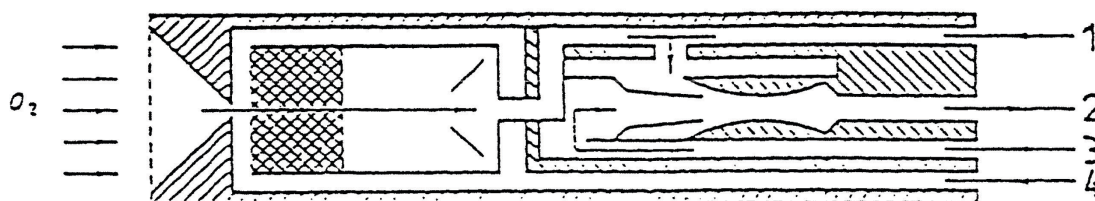
Figuur 7: Schema van de meetopstelling voor VOS via directe koppeling aan het meetinstrument



Figuur 8: Schema van de verdunningsbox



Figuur 9: Schema van de verdunningssonde



1 Probe depression
2 Diluted sample (O1 + O2)

3 Dilution air (O1)
4 Calibration / air bleed

De methoden van directe koppeling aan het meetinstrument en deze met verdunning van de afvalgassen door middel van een verdunningsbox worden beschreven in referentiemethode 18 van EPA (Measurement of Gaseous Organic Compound Emissions by Gas Chromatography).

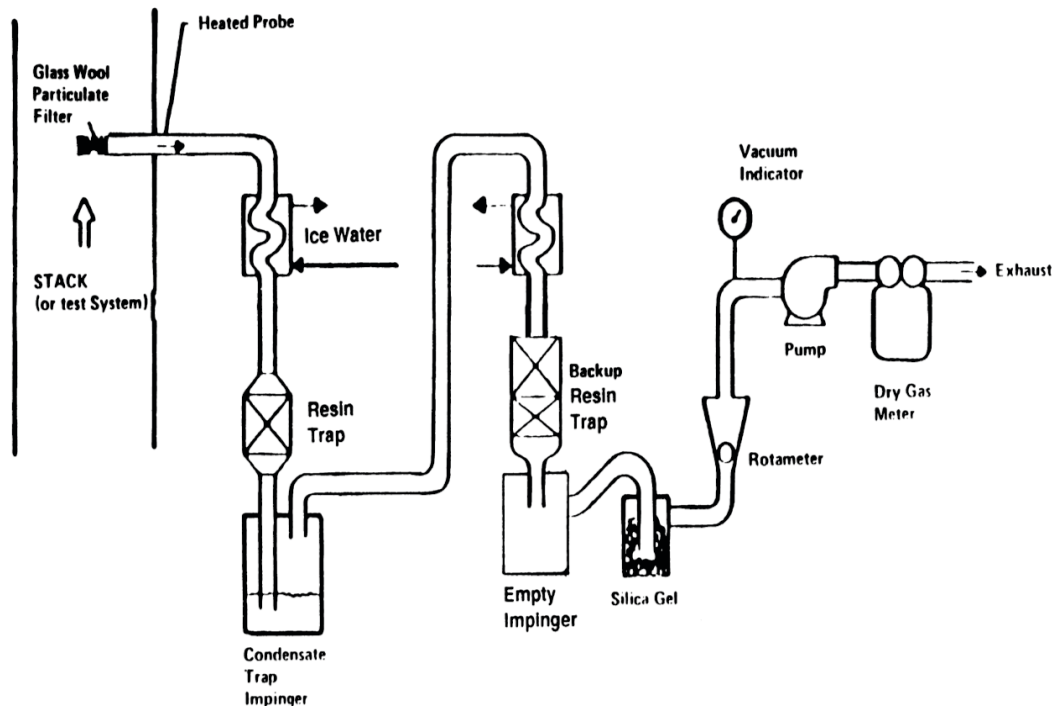
2.1.5 Volatile Organic Sampling Train (VOST)

Wanneer het watergehalte in de te bemonsteren gasstroom zeer hoog is, kan gebruik gemaakt worden van een VOST om het water te condenseren.. Deze bemonsteringstrein wordt schematisch voorgesteld in Figuur 10. In een condensor wordt de gasstroom gekoeld tot 20 °C. Vervolgens worden de vluchtige organische stoffen gecollecteerd in twee adsorptiestappen (met Tenax en Tenax/actieve kool als adsorbens). Tussen beide trappen wordt een impinger geplaatst om het condensaat op te vangen.

Bemonstering door middel van een VOS-trein kan voor verschillende organische componenten toegepast worden. De componenten waarop deze methode van toepassing is en de methode zelf worden beschreven in:

EPA Method 0030: Volatile Organic Sampling for the Determination of Volatile Principal Organic Hazardous Compounds in the Effluent of Hazardous Waste Incinerators

Figuur 10: Schematische voorstelling van de Volatile Organic Sampling Train (VOST)



2.2 Bemonsteringsmethoden voor probleemgevallen

2.2.1 Hoog watergehalte

Bij aanwezigheid van hoge watergehaltes in het afgas moet watercondensatie in de leidingen, op actief koolpatronen en in gaszakken vermeden worden.

Mogelijke oplossingen hierbij zijn verwarming of verdunning van het afgas of een voorafgaandelijke verwijdering van het water, bijvoorbeeld door condensatie of uitvriezen.

Wanneer grab-sampling wordt toegepast, kan verdunning op de volgende wijze worden uitgevoerd:

- Bij gebruik van een gasmuis kan de ampule slechts gedeeltelijk met afvalgas gevuld worden (bv. tot 0,2 bar) en vervolgens op atmosferedruk gebracht worden met droge stikstof of lucht.
- Het gebruik van canisters is analoog aan dat van de gasmuis. Hier kunnen de afgassen ook verdund worden bemonsterd om condensatie te vermijden.
- Bij gebruik van gaszakken kan vooraf de aanzuigleiding verwarmd worden. Een andere mogelijkheid is verdunning door op voorhand een gekende hoeveelheid van een inert gas, bijvoorbeeld stikstof, in de zak te brengen.

Bij bemonstering door adsorptie kan door een juiste keuze van het adsorbens de invloed van het watergehalte geminimaliseerd worden. XAD-2 (poly-(styreen-divinylbenzeen) bijvoorbeeld is, wegens zijn ongevoeligheid voor water, geschikt voor afvalgassen met een hoog watergehalte.

Wanneer er geen geschikt waterongevoelig adsorbens voorhanden is dient condensatie via verwarming, verdunning of voorafgaandelijke waterverwijdering vermeden te worden. Het verzamelde condensaat moet eveneens geanalyseerd worden op de aanwezigheid van VOS.

Bij bemonstering door absorptie kan door een gepaste keuze van het absorbens gezorgd worden dat er weinig water geabsorbeerd wordt.

Bij een directe koppeling van het afgas aan het meetinstrument kan het gas vooraf verdund worden om condensatie te vermijden. De verdunning kan dan gebeuren met een verwarmde verdunningsbox met gasflessen en pompen (zie EPA methode 18) of door een verdunningssonde.

Eventueel kan de temperatuur van de aanzuigleiding verhoogd worden om condensatie te vermijden.

Bij zeer hoge watergehalten in de te bemonsteren gasstroom kan gebruik gemaakt worden van VOST. In deze bemonsteringstrein wordt via een condenser de gasstroom gekoeld tot 20 °C. In twee daaropvolgende adsorptiestappen worden de VOS geïncubateerd (met Tenax en Tenax/actieve kool als adsorbens). Tussen deze twee stappen wordt een impinger geplaatst om het condensaat op te vangen. EPA methode 0030 beschrijft de methode en de componenten die gemeten kunnen worden.

Bijkomende mogelijkheden om water te elimineren zijn uitvriezing en totale condensatie. Bij uitvriezen wordt het gas achtereenvolgens door ijswater (0 °C), ijs met zout (- 21 °C), droog ijs (- 79 °C), vloeibare lucht (- 149 °C) en/of vloeibare stikstof (- 196 °C) geborrelt. Op deze manier zullen grote hoeveelheden water mee bemonsterd worden.

Bij beide methoden moet het verzamelde condensaat in het laboratorium eveneens geanalyseerd worden op de aanwezigheid van VOS.

2.2.2 Aanwezigheid van druppels

Bij aanwezigheid van druppels in het te bemonsteren afgas moet de bemonstering zodanig worden uitgevoerd dat er verhoudingsgewijs evenveel druppels in het staal aanwezig zijn als in het afgas.

VOS-druppels kunnen zich, net als waterdruppels, afzetten op actief kool. Dit kan aanleiding geven tot een overschatting van de meetresultaten. Waterdruppels zorgen over het algemeen voor een onderschatting van het meetresultaat, omdat de adsorptie van VOS op actief koolpatronen negatief beïnvloed wordt door de aanwezigheid van water.

Afscheiding van de druppels en latere analyse van de afgescheiden druppels kan een oplossing bieden.

Verhoging van de temperatuur, waarbij de druppels verdampt worden en terug overgaan in gasvorm is een andere mogelijkheid. Nadien kan dan het te analyseren afgas (indien nodig) verdund worden om latere druppelvorming bij afkoeling te vermijden.

2.2.3 Aanwezigheid van componenten met een hoog kookpunt

Componenten met een hoog kookpunt kunnen condenseren in of op de gebruikte monsternamen-apparatuur (in aanzuigleidingen, op adsorptiepatronen, in gaszakken, enz...). Wanneer op actief kool bemonsterd wordt, zullen deze componenten bovendien sterk adsorberen en zal de desorptie moeilijker verlopen.

De problematiek is analoog als bij § 2.2.1 (hoog watergehalte in het afgas). Ook hier kan verdunning of verhoging van de temperatuur een oplossing bieden.

2.2.4 Discontinue emissies

In het geval van discontinue emissies moet, om een representatief beeld van de realiteit te bekomen, ervoor gezorgd worden dat de bemonsteringsperiode een geheel aantal cycli beslaat. Hierdoor worden mogelijke concentratiefluctuaties op de juiste wijze in rekening gebracht. Kennis van het verloop of het mechanisme van discontinue emissies is hierbij belangrijk (bv. indien het een batchproces betreft).

2.2.5 Hoge temperatuur van de afgassen

Bij te hoge temperaturen van de afgassen ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) kan de bemonstering niet meer rechtstreeks in de afgasleiding gebeuren. Ze moet dan noodgedwongen op lagere temperatuur buiten de afgasleiding gebeuren, waardoor er wel een probleem kan ontstaan bij hogere watergehaltes en/of bij aanwezigheid van hoogkokende componenten in het afgas.

Mogelijke oplossingen hiervoor kunnen in §§ 2.2.1, 2.2.2 en 2.2.3 teruggevonden worden. Eventueel kan een combinatie van oplossingen worden toegepast.

2.2.6 Hoge of sterk schommelende concentraties

Bij sterk schommelende concentraties is de problematiek vergelijkbaar met deze van discontinue emissies. Ook hier kan via een aanpassing van de bemonsteringsperiode een oplossing bekomen worden; meten over een voldoende lange periode en/of een geheel

aantal cycli levert een representatief beeld van de realiteit. Bij hoge concentraties aan VOS mag omwille van oververzadigingseffecten, de bemonsteringsperiode echter niet te lang gemaakt worden.

Oververzadiging van FID, adsorbentia en/of absor bentia kan eveneens voorkomen worden door verdunning van het a fgas met lucht of stikstof.

Een apart geval zijn incidenteel hoge emissies (vb. piek emissies bij het opstarten,...). Om foutieve conclusies te vermijden zullen afhankelijk van het geval de meetperiode moeten aangepast worden, speciale situaties afzonderlijk gekarakteriseerd of continue metingen over langere perioden moeten georganiseerd worden.

2.2.7 Hoog stofgehalte

Bemonsteringsproblemen bij aanwezigheid van hoge stofconcentraties kunnen voorkomen worden door het plaatsen van een bijkomende stoffilter. Een voorbeeld is het aanbrengen van een hulsfilter over de aanzuigsonde naar de FID-monitor, of een bijkomende filter in de bemonsteringstrein bij gebruik van gaszakken, -muizen, canisters, vaste adsorbentia en absor bentia.

2.2.8 Overzichtstabel

Volgende Tabel 4 een samenvatting van mogelijke bemonsteringsmethoden die kunnen worden toegepast in de beschouwde probleemgevallen.

Bij het simultaan optreden van verschillende bemonsteringsproblemen kan een combinatie van de voorgestelde oplossingen worden toegepast.

Tabel 4: Overzicht van de mogelijke oplossingen bij bemonsteringsproblemen

Probleem	Oplossing
hoog watergehalte	- verwarming - verdunning met verdunningsbox of verdunningssonde - verwijdering van het water uit het afgas via totale condensatie of uitvriezen - keuze van een waterongevoelig adsorbens (bv. XAD-2; Tenax) - keuze van een waterongevoelig absorbens
aanwezigheid van druppels	- afscheiding van de druppels met VOST of door totale condensatie - verhoging van de temperatuur gevolgd door verdunning - keuze van een geschikt adsorbens - keuze van een geschikt absorbens
aanwezigheid van componenten met een hoog kookpunt	- verdunning met verdunningsbox of verdunningssonde - verwarming van de aanzuigleiding - keuze van een geschikt adsorbens (bv. Tenax) - keuze van een geschikt absorbens
discontinue emissies	- aangepaste keuze bemonsteringsperiode
hoge temperatuur van de afgassen	Voor mogelijke oplossingen zie: - hoog watergehalte - aanwezigheid van druppels - aanwezigheid van componenten met een hoog kookpunt
hoge of sterk schommelende concentraties	- sterk schommelende concentraties: - aangepaste bemonsteringsperiode (zie discontinue emissies) - hoge VOS-concentraties: verdunning - incidenteel hoge emissies, afhankelijk van het geval: - meetperiode meting aanpassen - afzonderlijke karakterisatie van speciale situaties - continue metingen over langere perioden
hoog stofgehalte	- plaatsen van een stoffilter

3 SELECTIE VAN METHODEN VOOR DEBIETSMETING BIJ LAGE GASSNELHEDEN

Volgens de Belgische Norm NBN T95-001 "Bepaling van het volumedebiet van een gas in een leiding met behulp van een Pitotbuis" is de procedure met Pitotbuis van toepassing voor gassnelheden groter dan 2 m/s. Voor lagere gassnelheden kan overgegaan worden op een van de volgende alternatieve meetinstrumenten en methoden:

1. Anemometer
2. Bepaling van het integrale emissiedebiet met een gasteller
3. Tracermethode
4. Swirlmeter
5. Flowrater of rotameter
6. Massadebietsmeter
7. Meetflenzen, -tuiten en venturi's

3.1 Anemometers

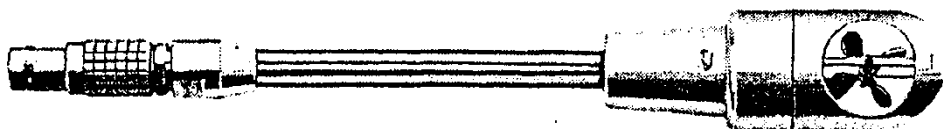
In zijn algemene betekenis kan de anemometer gedefinieerd worden als een meetinstrument voor de bepaling van de gassnelheid zoals o.a. een Pitotbuis, maar gewoonlijk refereert de anemometer naar een van de volgende instrumenten:

- de vleugelradsonde
- de turbine-flowmeter
- de stroommeter
- de hete-draad anemometer
- de verwarmde-thermokoppel anemometer
- de laser-Doppler anemometer

Het principe van elk van deze types zal in de volgende paragrafen kort worden toegelicht.

Vleugelradsondes (Figuur 11) kunnen aangewend worden voor het meten van gassnelheden van 0,3 tot 45 m/s. Zij werken volgens het principe dat het stromingsmedium het vleugelrad in beweging zet waarna deze draaibeweging wordt omgezet in een elektrisch signaal. Vleugelradsondes zijn schokgevoelig en kunnen niet gebruikt worden in een corrosieve omgeving. Ze dienen op regelmatige tijdstippen gekalibreerd te worden.

Figuur 11: De vleugelradsonde



De turbine-flowmeter bestaat uit een rechte stromingsbuis waarin een turbine gemonteerd is die vrij kan roteren op een schacht en in het midden van de buis gelokaliseerd is. De draaisnelheid die proportioneel is aan de gassnelheid kan magnetisch gedetecteerd worden. Het gebruik van de turbine-flowmeter is beperkt tot zuivere, niet-corrosieve gassen.

De stroommeter wordt over het algemeen gebruikt in open kanalen zoals rivieren en irrigatiekanalen. Er bestaan twee verschillende types, de cupmeter en het propellertype. Het eerstgenoemde type kent de meeste toepassing en bestaat uit 6 conische cups die gemonteerd zijn op een verticale as en vrij kunnen draaien tussen de armen van een U-vormige haak waarop een vaanstaartstuk bevestigd is. Het wiel draait omwille van het verschil in kracht dat op de beide zijden van de cup wordt uitgeoefend, en het signaal is proportioneel met het aantal omwentelingen. De snelheid wordt berekend uit het aantal omwentelingen per tijdseenheid. Het meetbereik ligt tussen 0,15 en 4,5 m/s met een nauwkeurigheid van 2 %.

De hete-draad anemometer bestaat uit een elektrisch verwarmde fijne draad, meestal uit platina, die in de te meten gasstroom gebracht wordt. Een verhoging van het gasdebiet gaat gepaard met een versnelde warmteoverdracht van de draad naar het gasmedium, hetgeen op zijn beurt een afkoeling van de draad en een daarmee gepaard gaande toename van de draadweerstand bewerkstelligt. In een constante-stroom anemometer wordt de gassnelheid bepaald aan de hand van een weerstandsmeting van de draad, bij het constante-weerstand type wordt de snelheid bepaald uit de gemeten stroomhoeveelheid die nodig is om de draadtemperatuur en de daarmee gepaard gaande weerstand constant te houden. Het essentiële verschil tussen beide types ligt in het elektrisch circuit en de gebruikte instrumenten.

Het meetbereik van de hete-draad anemometer situeert zich in het gebied van 0,15 tot 30 m/s.

De hete-film anemometer werd ontwikkeld voor toepassingen waarin het hete-draad type voor problemen zorgde. Hij bestaat uit een platinum film die afgezet is op een glasachtig substraat. Verschillende geometrieën zijn beschikbaar: de meest verspreide bestaat uit een wig die onder een hoek van 30 % bevestigd is aan het einde van een staaf. De wig is gewoonlijk 1 mm lang en 0,2 mm breed aan elk uiteinde. Vergeleken met de hete draad heeft dit systeem een grotere mechanische sterkte wanneer het gebruikt wordt in hete gassen en bij hoge gassnelheden en heeft het een hogere signaal/ruis verhouding.

De verwarmde-thermokoppel anemometer meet de gassnelheid uit het koeleffect dat een gasstroom uitoefent op een warme-las overgang van een thermozuil die gevoed wordt via een constante elektrische bron. Voor het effect van de omgevingstemperatuur wordt een compensatie doorgevoerd bij omgevingstemperatuur.

Een glas gecoate parel-thermistor anemometer kan gebruikt worden voor het meten van lage snelheden tot 0,001 m/s in lucht en 0,0002 m/s in water.

De laser-Doppler anemometer meet lokale stroomsnelheden uit de verandering van de stralingsfrequentie tussen een stationaire bron en een ontvanger, te wijten aan de scattering in het meetpad door de aanwezigheid van deeltjes. Als stralingsbron wordt gewoonlijk een laser gebruikt. De meting is onafhankelijk van lokale temperatuur en druk. Dit systeem kan gebruikt worden in vele verschillende flowmedia zoals o.a. transparante stromen die deeltjes bevatten.

3.2 Bepaling van het emissiedebiet door volumemeting van de integrale gasstroom

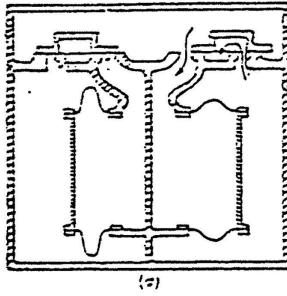
Het principe van deze meting bestaat erin de integrale gasstroom door het meetapparaat te sturen en het totale volume te meten gedurende een gekende tijdsspanne. De meest gekende totaliserende meetapparaten zijn de droge en de natte gasteller, maar ook andere apparaten zoals de rootsmeter en de turbinegasmeter behoren tot de mogelijkheden.

De specifieke eigenschappen van elk van bovenstaande gasvolumemeters kunnen samengevat worden als volgt:

De droge gasmeter is opgebouwd uit een gesloten kast, verdeeld in twee gescheiden compartimenten. Ieder deel bevat een balg en een in- en uitlaatopening. Deze openingen worden per compartiment geopend of gesloten door middel van een schuifklep. De kleppen worden via een mechanisme bediend en zijn gekoppeld aan een telwerk. De werking van de droge gasteller verloopt in vier stadia die schematisch zijn weergegeven in onderstaande figuur. Vooreerst wordt de balg in het rechtercompartiment gevuld met het instromende gas waardoor, door het uitzetten van de balg, het gas dat in dit compartiment aanwezig is wordt uitgedreven (schema a). Vervolgens speelt zich hetzelfde fenomeen af in het tweede compartiment (schema b). In het derde en vierde stadium (schema c en d) worden achtereenvolgens het rechter- en linkercompartiment gevuld met gas, waardoor de balg wordt ingedrukt en het in deze balg aanwezige gas wordt uitgedreven. Deze vierdelige cyclus vindt telkens opnieuw plaats.

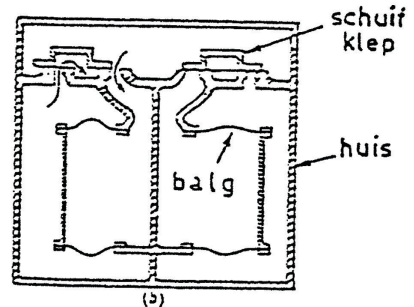
De minimum en maximum capaciteit van de droge gasmeter liggen in de buurt van 50 l/h respectievelijk 60m³/h. Hij heeft als voordelen dat hij goedkoop en licht is en geen onderhoud hoeft.

Schema a



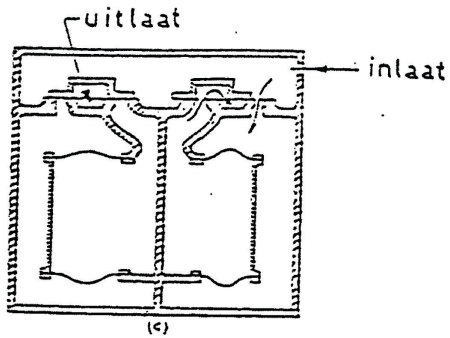
(a)

Schema b



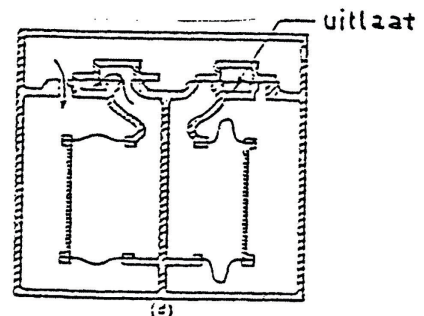
(b)

Schema c



(c)

Schema d



(d)

De natte gasteller (Figuur 12) bestaat uit een huis dat voor ongeveer 2/3 gevuld is met een vloeistof waarin een trommel kan roteren. Deze trommel is verdeeld in vier secties die elk voorzien zijn van een gasinlaat en een gasuitlaat.

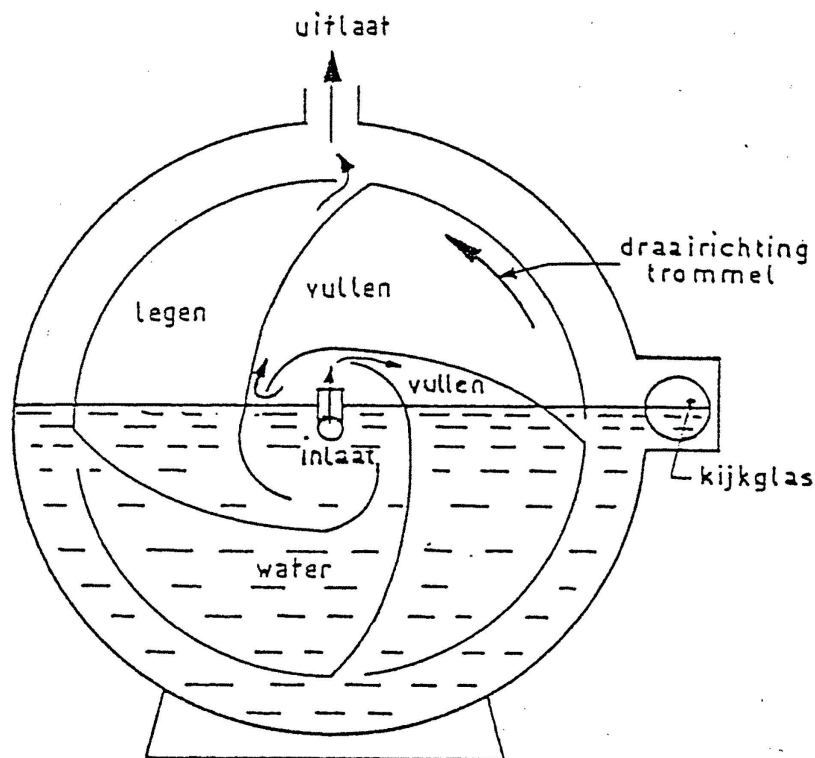
Wanneer het gas in een sectie binnenstroomt, ontstaat hier een opwaartse druk waardoor de trommel gaat draaien. Nadat de sectie gevuld is met gas, staat automatisch de volgende sectie in de goede positie zodat het gas hierin kan verder stromen. Door de draaiende beweging van de trommel stroomt vloeistof in de reeds met gas gevulde sectie waardoor dit gas wordt uitgedreven.

De meter is voorzien van een ronde wijzerplaat met vaste wijzer, die gekoppeld is aan een telwerk. Een omwenteling van de wijzer komt overeen met het volume gas dat door de omwenteling van de trommel wordt verplaatst.

De gasmeter heeft een zichtbaar vloeistofniveau met vul- en aftapkraan en een waterpas. Tevens bestaat de mogelijkheid een thermometer aan te brengen om de temperatuur van de binnenstromende gassen te meten. Om het drukverschil tussen de gasdruk in de meter en de buitenluchtdruk te meten kan tevens een manometer aangesloten worden.

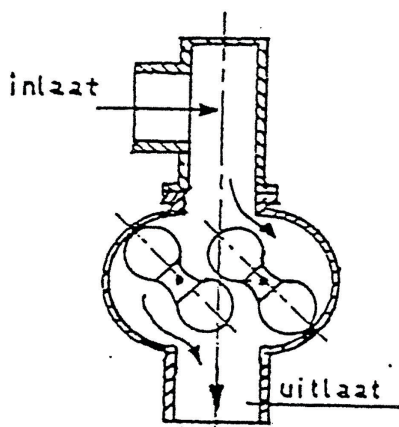
Voor de natte gasmeter geldt dat de trommel tenminste twee omwentelingen moet gemaakt hebben terwijl zijn maximum capaciteit in de regel bij 1,5 a 3 m³/h ligt. De voordelen van deze meters zijn hun nauwkeurigheid van ca. 0,2 % en de kleine werkdruk van 0,02 tot 0,04 kPa. Als nadelen gelden de hoge prijs, het niet kunnen toepassen op gassen die in water of siliconolie oplossen en zijn relatief groot gewicht.

Figuur 12: De natte gasteller

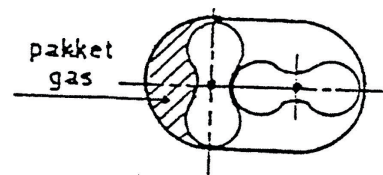


De rootsgasmeter bestaat uit een horizontaal cilindrisch huis waarin parallel met elkaar twee verdringerlichamen draaien die de vorm van een tandwiel hebben met elk slechts twee tanden (zie schets a). De assen van de twee verdringerlichamen zijn door middel van een overbrenging met elkaar verbonden en hebben ten opzichte van elkaar een tegengestelde draairichting. Het gas stroomt de cilinder binnen en oefent aan een kant op de verdringerlichamen druk uit zodat een zeker pakket gas naar de uitlaat wordt gedrukt (zie schets b). Dit gebeurt per omwenteling van een verdringerlichaam twee keer, zodat per omwenteling van beide lichamen vier pakketten gas in de meter worden verplaatst naar de uitlaat. Het aantal omwentelingen van de verdringerlichamen wordt geteld en in luchthoeveelheid omgezet. De rootsgasmeter kan voor zeer hoge capaciteiten worden aangewend. Types tot $100 \text{ m}^3/\text{h}$ zijn beschikbaar. De voordelen van deze meters zijn de kleine werkdruk van 0,4 tot 0,5 kPa en de nauwkeurigheid (miswijzing $< 1 \%$). Als nadelen gelden de prijs en de massa.

Schets a

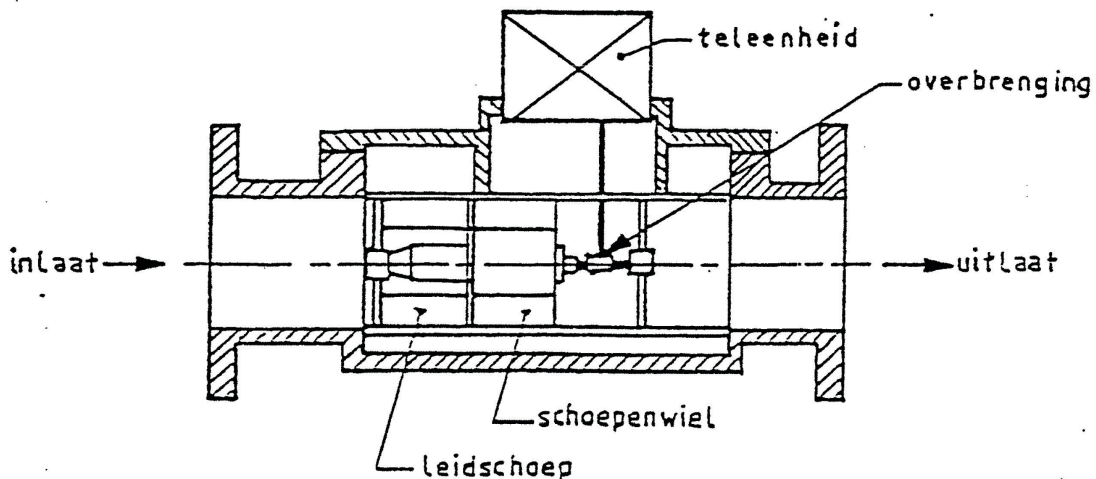


Schets b



Bij een turbinegasmeter (Figuur 13) wordt een schoepenwiel in een cilindrische buis aangedreven door het gas dat door de buis stroomt. Het aantal omwentelingen van het wiel wordt geteld en is een maat voor de hoeveelheid gas die door de meter stroomt. De turbinegasmeter kan, afhankelijk van het fabricaat, een zeer grote capaciteit hebben, zelfs tot $15\,000 \text{ m}^3/\text{h}$. De voordelen van de volumeturbine gasmeters zijn de zeer kleine werkdruk (0,01 tot 0,1 kPa) en de nauwkeurigheid (1 a 2 %). Nadeel is de hoge prijs.

Figuur 13: De turbinegasmeter



Voor de volumemeting worden de organische stoffen en het water afgescheiden van de volledige afgasstroom via een condensor, bestaande uit een spiralen koperen buis in een ijsbad en een kooladsorber. Vervolgens worden de afgassen over het volumemeetapparaat gestuurd.

Voordelen van deze methode zijn voornamelijk de zeer hoge nauwkeurigheid bij het gebruik van een nauwkeurige gasdebietmeter of gasteller. Als beperkingen kunnen de beperkte meetrange, de hoogste debieten zijn van de orde van grootte van 50 tot 100 m³/h, en het feit dat de capaciteit van de condensor en afscheider de mogelijke meetduur beperken, vermeld worden.

3.3 De tracergasmethode

Bij deze methode wordt er een hoeveelheid tracergas, bijvoorbeeld CO, geïnjecteerd in het gaskanaal. De berekening van het debiet is gebaseerd op de wet van behoud van massa.

Via een massadebietsregelaar wordt, om een homogene menging te verzekeren, zover mogelijk van het bemonsteringspunt een afgemeten hoeveelheid CO aan de gasstroom toegevoegd. Wanneer de afstand tussen de CO-injectie en de meetplaats beperkt is, kan men eventueel CO injecteren via twee loodrecht op elkaar gemonteerde buisjes met verschillende openingen over de volledige kanaaldiameter.

In het bemonsteringspunt wordt de CO-concentratie gemeten met een continue CO-monitor. Hierbij wordt het aangezogen afvalgas gedroogd door koeling met een Peltierkoeler die de temperatuur verlaagt tot 4 °C. Vervolgens worden de laatste waterresten verwijderd door adsorptie op silicagel. Het droge afvalgas wordt uiteindelijk naar een NDIR (Niet Dispersief Infra Rood) monitor gestuurd die het CO-gehalte continu registreert.

Het afvalgasdebiet in het meetkanaal kan via de volgende formule berekend worden:

$$D = d \frac{[CO]_i}{[CO]_u} - d$$

met D = debiet van het afvalgas in m³/h

d = debiet van de geïnjecteerde CO in m³/h

[CO]_i = concentratie van de geïnjecteerde CO in ppm

[CO]_u = gemeten CO-concentratie in ppm

Een belangrijk voordeel van deze methode is het continu karakter waardoor debietsfluctuaties in het proces op de voet kunnen gevolgd worden.

Nadelen en/of beperkingen zijn het vinden van een geschikt tracergas dat geen interferentie uitoefent op andere te meten parameters of zelf niet beïnvloed wordt, en een aangepaste meet- en registratiemethode.

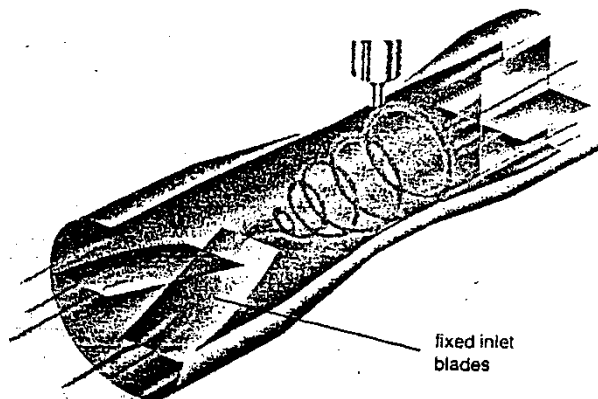
3.4 De swirlmeter

Het meetprincipe van de swirlmeter (Figuur 14) berust op de aanmaak van wervelingen in het meetkanaal, waaruit het debiet kan afgeleid worden via een lineair verband. Wanneer het afgas de meter binnenstroomt wordt het over vastgezette dunne inlaatplaten gestuurd waardoor er een gedwongen rotatie van de gasstroom ontstaat. De meter heeft geen bewegende onderdelen. Nadat het gas een vergroting van de pijp is binnengetreden plant het centrum van de wervel zich voort in een snel expanderende spiraal tot het de pijpwand bereikt. De snelheid of frequentie van de voortplantende wervels staat in een rechtstreeks verband met het volumetrisch debiet. De detectie van de draaifrequentie gebeurt via sensoren voor drukverandering (piezo-elektrische methode) of temperatuursverandering (thermistor methode). De pulsen worden verwerkt via een signaalconvector en kunnen verder gebruikt worden voor continue registratie.

De voordelen van de swirlmeter zijn zijn goede reproduceerbaarheid en onafhankelijkheid van de fysische eigenschappen van de afgassen; hij kan bijvoorbeeld gebruikt worden voor vochtige, vervuilde afgassen, zelfs onder hoge druk, zoals Cl₂, SO₂, methaan, ammoniak, O₂, N₂, lucht, propaan, CO, CO₂, HCl...e.a.

De signaaltransmissie is mogelijk over grote afstanden.

Figuur 14: De swirlmeter



3.5 Flowraters of rotameters

Flowraters of rotameters bestaan uit een conische meetbuis waarop een schaalverdeling is aangebracht. In deze meetbuis bevindt zich een bewegende vlotter. Voor het meten van gasstromen zijn de vlotters meestal kogelvormig. Wanneer ze roterend zijn uitgevoerd worden de meters rotameters genoemd.

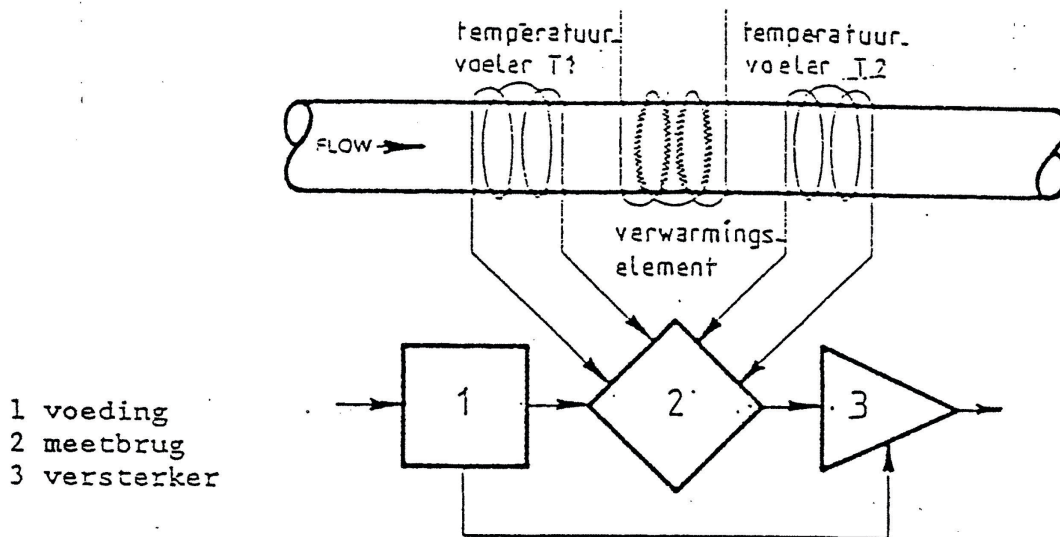
De te meten gasstroom treedt langs onder in de buis binnen. De vlottermassa oefent een neerwaartse kracht uit op het gas, het gas een opwaartse op de vlotter, evenredig met het kwadraat van de gasvolumestroomdichtheid. Wanneer deze opwaartse kracht groter wordt dan de neerwaartse beweegt de vlotter naar boven. Aangezien de buis conisch is, neemt het oppervlak van de doorsnede tussen de vlotter en de buiswand toe. Dit veroorzaakt een vermindering van de gasvolumestroomdichtheid. Deze dichtheidscomponent neemt af totdat zich een nieuw evenwicht instelt. De conische meetbuis wordt in de regel zo ontworpen dat het oppervlak van de doorsnede tussen de vlotter en de buiswand recht evenredig toeneemt met de hoogte. De positie van de vlotter, en daarmee de grootte van het debiet, wordt afgelezen op een schaalverdeling die op de buis is aangebracht.

Flowraters of rotameters hebben een meetbereik van 1 ml/min tot 10 m³/min. Het meetbereik van de individuele flowrater ligt globaal tussen 10 % en 100 % van de maximale doorstroomsnelheid. Het kan veranderd worden door een vlotter met andere massa te kiezen.

3.6 De massadebietsmeter

De massadebietsmeter is opgebouwd uit een voeler, een meetbrug en een regelklep (Figuur 15). In het voelergedeelte wordt aan de totale gasstroom of aan de deelstroom een constante hoeveelheid warmte toegevoegd. Op gelijke afstanden van het warmte-element wordt aan de beide zijden de temperatuur gemeten.

Figuur 15: De massadebietsmeter



De temperatuurvoelers zijn opgenomen in een brugschakeling waarvan het uitgangssignaal nul is als er geen gas door de voeler stroomt. Is dit wel het geval dan ontstaat een temperatuursverschil waarvan de waarde evenredig is met het massadebiet volgens

$$T = T_2 - T_1 = H / (C_p - Q_m)$$

met: T_2 : de temperatuur in K, stroomafwaarts van het warmte-element
 T_1 : de temperatuur in K, stroomopwaarts van het warmte-element
 H : de warmtereflux in J/s
 C_p : de specifieke warmte in J/g.K
 Q_m : het massadebiet in g/s

Het massadebiet Q_m is gelijk aan $H / (C_p \cdot \Delta T)$

Het volumedebiet Q_v is gelijk aan Q_m / ρ waarin ρ de dichtheid is in g/cm^3 .

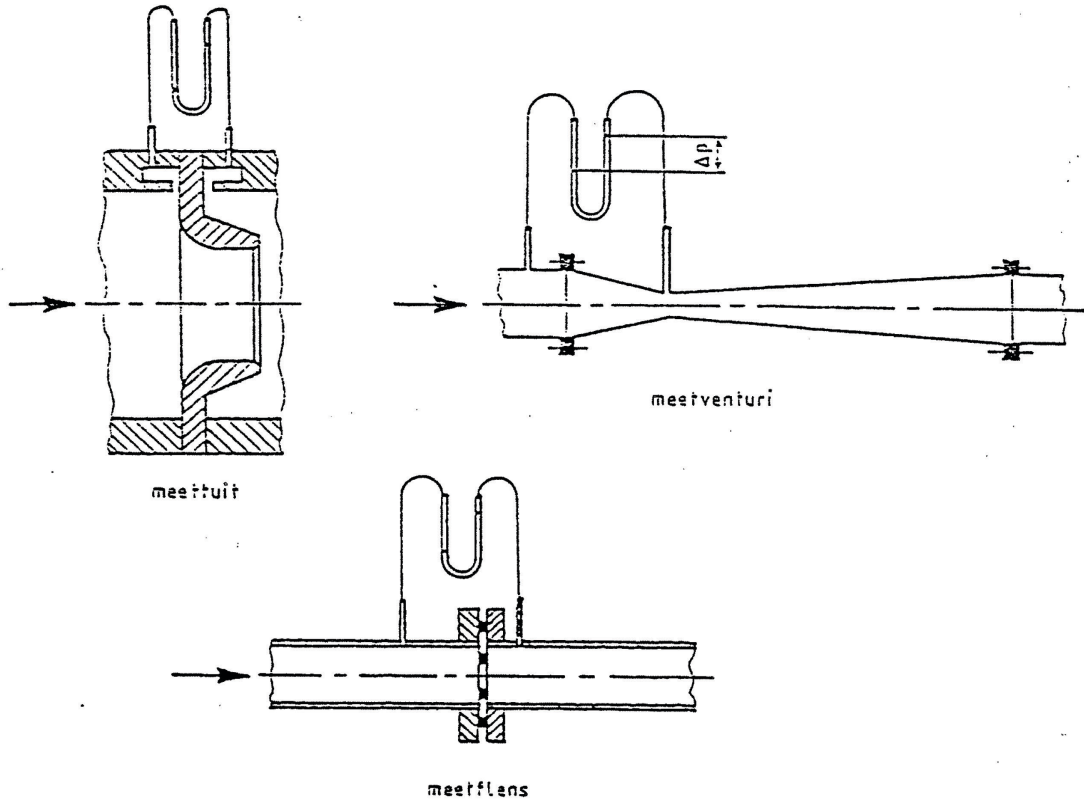
Het signaal van de meetbrug wordt vergeleken met de waarde behorende bij het vooraf ingestelde massadebiet. Bij afwijkingen ten opzichte van deze waarde wordt met behulp van de regelklep de gasstroom vergroot of verkleind tot deze gelijk is aan de ingestelde stroom.

Het meetgebied van de massadebietsmeter ligt tussen 1 ml/min en 500 m³/h.

3.7 De meetflens, -tuit en venturi

Debietsmetingen met de meetflens, meettuit en venturi (Figuur 16) steunen op de wet van Bernouilli waarbij via een vernauwing in het gaskanaal een verschildruk wordt gemeten die in verband kan gebracht worden met het debiet. Ze kunnen worden toegepast voor het meten van debieten in gesloten leidingssystemen.

Figuur 16: Verschijningsvormen van de meetflens, meettuit en venturi



Het principe van de methode is gebaseerd op het aanbrengen van een obstructie in een leiding waar het medium doorheen stroomt. Als het medium door de vernauwing stroomt neemt de volumestroomdichtheid toe. Dit veroorzaakt een toename van kinetische energie en daarmee samenhangend een verlaging van de druk, in overeenstemming met de wet van behoud van energie. De wet van Bernoulli geeft de volgende relatie tussen het drukverschil ΔP en de volumestroomdichtheid in een leiding

$$v = \left(\frac{2\Delta P}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}$$

waarin ρ en v respectievelijk de dichtheid en de snelheid van het gas bij een ongestoorde stroming in de leiding zijn. Voor de meting met een meetflens, meettuit of venturi gaat de vergelijking over in

$$Q_v = \alpha \varepsilon \frac{\pi}{4} d^2 \left(\frac{2\Delta P}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}$$

met: Q_v : het debiet in m^3/s
 α : het doorstroomgetal
 ε : de expansiefactor
 d : de middellijn van de desbetreffende obstructie in m
 ρ : de dichtheid van het gas in kg/m^3
 ΔP : het drukverschil tussen de druk voor en na de obstructie in N/m^2

Het toepassingsgebied is beperkt tot meetinstrumenten waarvoor geldt dat het medium door de meetsectie stroomt met een volumestroomdichtheid die kleiner is dan de snelheid van het geluid en constant is of slechts langzaam in de tijd verandert. Het is tevens beperkt tot pijpen met een middellijn groter dan 50 mm en kleiner dan 1 200 mm terwijl het Reynoldsgetal groter moet zijn dan 3 150. De ondergrens van het meetgebied wordt beïnvloed door de keuze van het drukregistratie-element dat een vloeistofmanometer of een membraan-drukopnemer kan zijn.

Het Reynoldsgetal wordt betrokken op:

- de bovenstroomse condities van het gas en de bovenstroomse pijpmiddellijn en wel volgens

$$Re = \frac{vD\rho}{\mu}$$

- of op de middellijn van de doorstroomopening volgens

$$Re = \frac{vD\rho D}{\mu d}$$

waarin: Re : het Reynoldsgetal. Het Reynoldsgetal is dimensieloos en is het product van de snelheid van het in de leiding stromende medium en de middellijn van de leiding, gedeeld door de kinematische viscositeit van het medium.
 v : de gemiddelde axiale volumedichtheid van het gas in de leiding in m/s
 μ : de dynamische viscositeit in Pa.s
 D : de interne middellijn van de leiding bovenstroom in m
 d : de middellijn van de doorstroomopening in m
 ρ : de relatieve dichtheid van het gas.

4 ONDERZOEK NAAR DE MOGELIJKHEDEN VOOR WATER GEHALTEBEPALING VAN DE AFGASSTROOM BIJ HOGE BELADING MET VOS

Voor de watergehaltebepaling van afgasstromen kunnen volgende meetmethoden toegepast worden:

- Gravimetrische bepaling
- Dauwpuntsmeting
- Elektrolyse
- Karl-Fischer
- EPA methode 4
- Psychrometrie
- Condensatie

4.1 Gravimetrische bepaling

Bij de gravimetrische watergehaltebepaling wordt gebruik gemaakt van het hygroscopische karakter van bepaalde vloeistoffen of vaste stoffen. De gravimetrische bepaling van het watergehalte gebeurt dikwijls met geconcentreerd zwavelzuur als absorbens. Bij deze methode wordt een gekende hoeveelheid rookgas (met een debiet van 5 a 6 l/min) aangezogen doorheen een voorgewogen wasfles met geconcentreerd zwavelzuur. De gewichtstoename van de wasfles samen met deze van de aanzuigsonde is een maat voor de waterinhoud van het rookgas.

Aangezien uit praktijktoepassingen blijkt dat verschillende organische stoffen (zoals toluen) eveneens absorberen in en reageren met zwavelzuur, is deze methode niet altijd geschikt om het watergehalte van gasstromen, beladen met VOS, te bepalen. De gravimetrische bepaling kan wel toegepast worden wanneer gebruik gemaakt kan worden van een hygroscopische stof waarmee de VOS niet reageren. Mogelijke stoffen hierbij zijn fosforpentoxide, calciumchloride, bariummonoxide en magnesiumperchloraat

4.2 Dauwpuntsmeting

De dauwpuntbepaling gebeurt door waarneming van de neerslag van condensaat op een spiegel of een gepolijst oppervlak dat langzaam afgekoeld wordt en waarvan de temperatuur nauwkeurig geregeld en gemeten wordt. Het rookgas wordt over het inert oppervlak geleid. De temperatuur van dit oppervlak wordt thermo-elektrisch of met een koelvloeistof geregeld en met een thermokoppel of een thermistor gemeten. Wanneer de temperatuur van het oppervlak gelijk wordt gesteld aan het dauwpunt, zal condensaat ontstaan. Dit kan elektrisch of optisch gedetecteerd worden. De detectie gebeurt meestal

optisch, door een verandering van de lichtreflectie op een inerte spiegel.

Wanneer de gasstroom methanol of glycolen bevat, komt het dauwpunt overeen met het gemeenschappelijke dauwpunt van het water en de alcoholen. Wanneer het alcoholgehalte gekend is, kan een correctie van het gemeten dauwpunt doorgevoerd worden.

Wanneer organische stoffen aanwezig zijn waarvan het dauwpunt hoger is dan dat van water kunnen deze eveneens condenseren en de meting beïnvloeden. Deze invloed kan gereduceerd worden door vooraf de gasstroom door een paraffinische vloeistof met een hoog kookpunt te sturen.

Dauwpuntsmetingen zijn slechts toepasbaar tot afgastemperaturen van 70 °C.

4.3 Elektrolyse

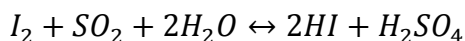
Een hoeveelheid rookgas wordt aangezogen doorheen een elektrolytische cel. In deze cel wordt het water geabsorbeerd in geconcentreerd fosforzuur. Door middel van elektrodes in de fosforzuurfilm, wordt het geabsorbeerde water onmiddellijk geëlektrolyseerd. De elektrische stroom die opgewekt wordt, is een rechtstreekse maat voor het watergehalte van de doorgezogen gasstroom.

De methode kan niet gebruikt worden wanneer de gasstroom verzadigd is met water of wanneer in de gasstroom stoffen (bv. olie) aanwezig zijn die de fosforlaag gaan bedekken. Bovendien gaat de fosforzuurlaag als polymerisatiekatalysator optreden voor onverzadigde koolwaterstoffen. Ook de aanwezigheid van basische componenten en alcoholen kan problemen veroorzaken aangezien deze met de zuurfilm kunnen reageren.

4.4 Karl - Fischer

De Karl-Fischer methode is een geautomatiseerde laboratoriummethode.

De bepaling van het watergehalte volgens Karl-Fischer is gebaseerd op de oxidatie van zwaveldioxide door jood in de aanwezigheid van water. Hiertoe wordt een oplossing van I_2 en SO_2 in een niet-waterig, watervrij solvent gebracht, namelijk methanol.



De gevormde zuren H_2SO_4 en HI worden geneutraliseerd met pyridine.

De bepaling van het titratie-eindpunt is gebaseerd op de detectie van de overmaat I_2 . Dit jood ontstaat wanneer geen water meer aanwezig is in de titratiecel.

De overmaat I_2 wordt bivoltammetrisch bepaald: tussen twee identische indicator-elektrodes wordt een constante stroom aangelegd. Het potentiaalverschil tussen beide elektrodes wordt gemeten.

Vooraleer het eindpunt van de titratie bereikt is, is er geen vrij jood aanwezig in de oplossing en kan reductie van I_2 en dus stroomdoorgang niet optreden. Wanneer het laatste spoor water weg gereageerd is zal vrij jood aanwezig zijn: het potentiaalverschil daalt zeer sterk en stroomdoorgang is mogelijk. Deze potentiaaldaling of stroomdoorgang wordt gebruikt als indicator voor het titratie-eindpunt.

4.5 EPA - methode 4

Methode 4 van EPA (Determination of Moisture Content in Stack Gases) bestaat uit een condensatie gevolgd door een volumetrische en een gravimetrische watergehaltebepaling. De methode is schematisch weergegeven in Figuur 17 en verloopt in twee stappen. In een eerste stap wordt het afvalgas gecondenseerd in een ijsbad. De hoeveelheid condensatiewater wordt volumetrisch bepaald. Het water dat na de condensatie nog in de gasstroom aanwezig is, wordt geadsorbeerd op een silicagelpatroon. Deze hoeveelheid wordt gravimetrisch bepaald. Het watergehalte van de afgastromen wordt berekend als volgt:

$$\%H_2O = \frac{(V_{w,c} + V_{w,s})}{(V_{w,c} + V_{w,s} + V_m)}$$

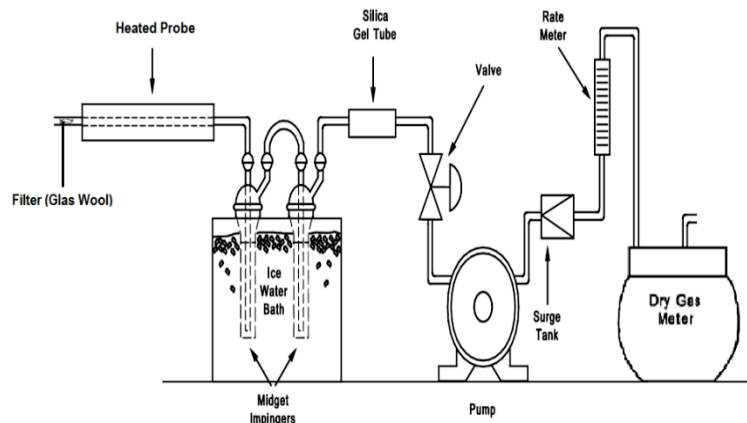
met % H₂O: volume % water

$V_{w,c}$: het volume water dat gecondenseerd is

$V_{w,s}$: het volume water dat op het silicagelpatroon verzameld werd

V_m : aangezogen volume van het afvalgas

Figuur 17: Bemonsteringstrein voor de watergehaltebepaling volgens methode 4 van EPA



EPA beschrijft eveneens twee alternatieve methodes om het watergehalte te bepalen. De eerste methode is een variant van methode 4. Voor de condensatie wordt gebruik gemaakt van drie impingers in een ijsbad. In de eerste twee impingers wordt 10 ml water toegevoegd in de laatste ongeveer 15 g silicagel.

Bij de tweede methode (een variante op methode 6) wordt gebruik gemaakt van vier ijsgekoelde impingers. De eerste twee bevatten 15 ml 80% isopropanol, de derde bevat 3 % waterstofperoxide en de laatste 15 g silicagel.

4.6 Natte-bol methode

Bij de natte-bol methode wordt de natte en droge-bol temperatuur van een afgas gemeten voor de bepaling van het vochtgehalte. De natte-bol temperatuur wordt gemeten via contact van het afgas met een thermometer, waarvan de bol bedekt is door een wick die verzadigd is met water. Wanneer het proces adiabatisch is, geeft de bol van de thermometer de natte-bol temperatuur weer.

Wanneer de natte en droge-bol temperaturen gekend zijn kan de vochtigheidsgraad grafisch afgeleid worden.

4.7 Condensatie

Deze methode berust op het condensereren van het aanwezige water in de gasstroom. Hierbij wordt de gasstroom door een impinger geleid die gekoeld wordt in een ijsbad. Het aanzuigdebiet wordt gecontroleerd door een pomp met een gasteller. Het volume aan gecondenseerd water kan nadien bepaald worden door middel van een aangebrachte schaal op de impinger. De hoeveelheid gecondenseerd water kan eveneens bepaald worden uit de gravimetrische bepaling van het gewichtsverschil van de impinger voor en na condensatie. Het watergehalte wordt vervolgens berekend uit het aanzuigdebiet en het watervolume.

Wanneer er nog andere stoffen dan water condensereren resulteert dit in een overschatting van het watergehalte. Om de methode toch nog te kunnen toepassen moet een correctie worden doorgevoerd door het volume van de gecondenseerde stoffen nauwkeurig te bepalen.