

Meetproblematiek

SO₂, SO₃ en H₂SO₄

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

G. Lenaers

Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

- Inleiding
- LUC/III/008 schema's
- Programma
- Conclusies
- LUC/III/008-aanpassingen

Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

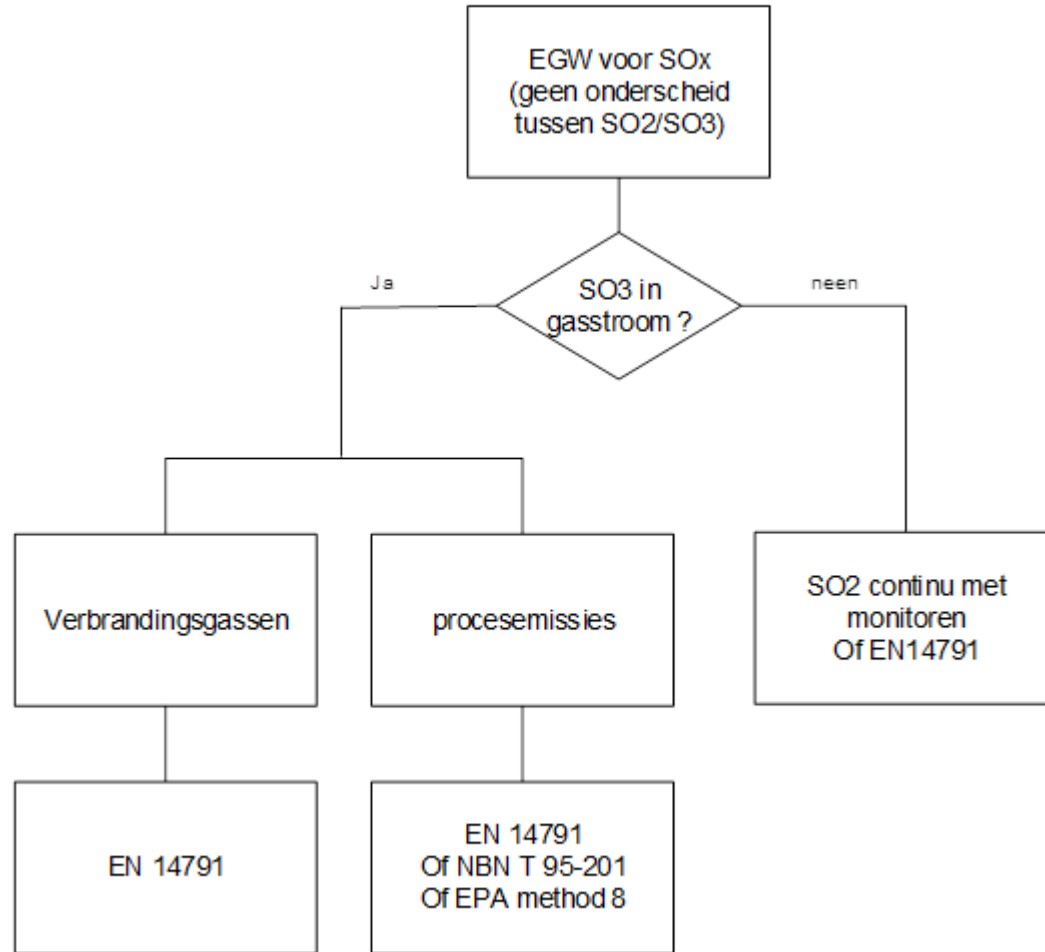
Inleiding

LUC/III/008 is van toepassing voor bepaling van SO_x, SO₂, SO₃ en H₂SO₄ in geleide emissies

- Afhankelijk van EGW en dus te bepalen componenten alsook van herkomst/samenstelling van de afgassen: Verwijzing naar relevante normen
- SO_x/SO₂ (natchemisch) conform EN 14791: 2017
- SO₂ continu met analyzers (CEN/TS 17021)
- Gescheiden H₂SO₄+SO₃ en SO₂ voor chemische processen (natchemisch): NBN T95-201 of EPA method 8 = 1 i.p.v. 2 impingers met IPA 80% + extra: nageschakelde glasvezelfilter na IPA 80%
- Gescheiden SO₃ en SO₂ voor verbrandingsgassen (natchemisch): condensatiemethode NBN T95-202

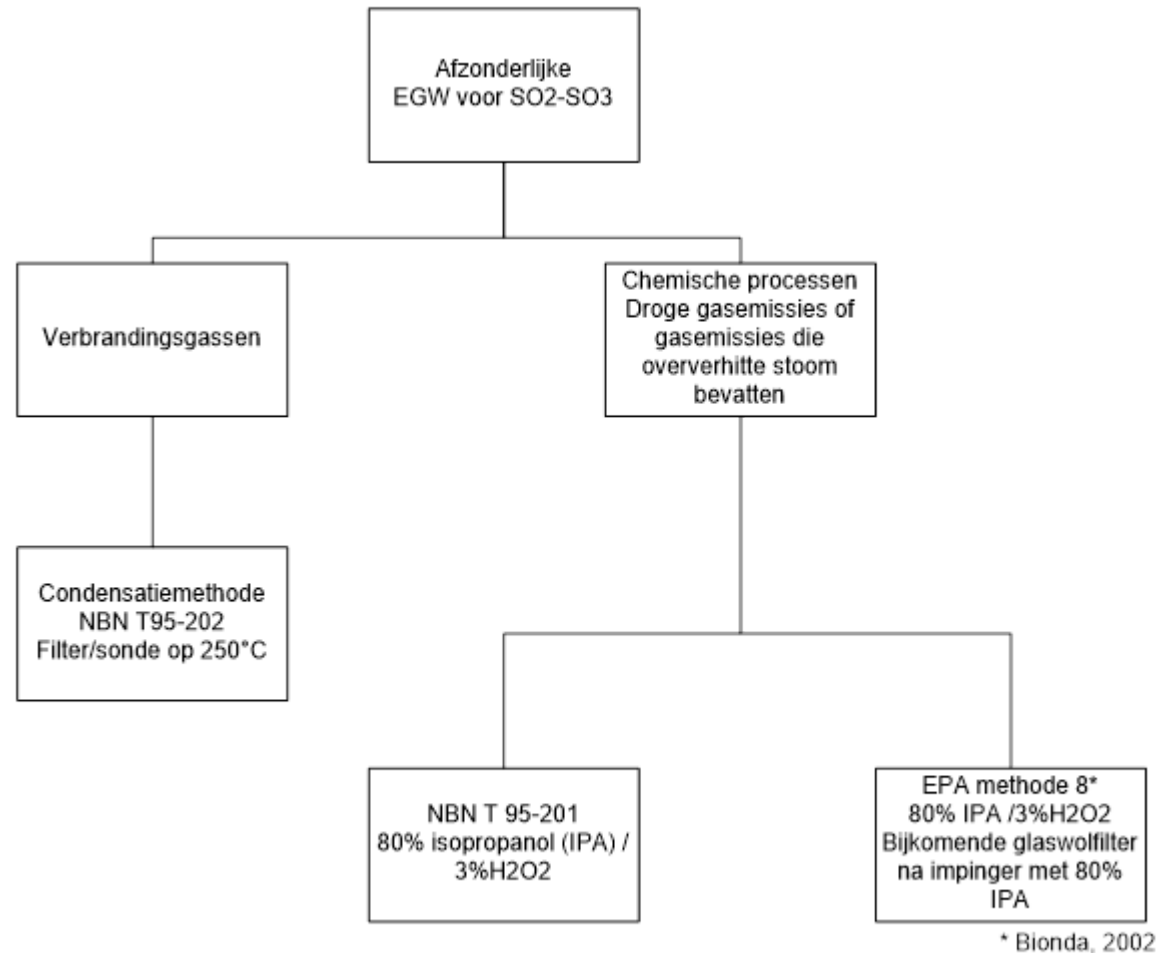
Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

LUC/III/008 schema's



Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

LUC/III/008 schema's



* Bionda, 2002

Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

Programma

- Juistheid van de natchemische bemonsteringsmethode conform NBN T 95-201 en EPA method 8
 1. Stabiliteit van sulfiet (SO₃²⁻) en sulfaat (SO₄²⁻) standaarden in IPA 70% en IPA 80%; om na te gaan of eventuele SO₂-absorptie -zie punt 2- gepaard gaat met partiële oxidatie van resulterende SO₃²⁻ naar SO₄²⁻
 2. Onderzoek naar verliezen van SO₂ in isopropanol 80% (IPA 80%)
 3. Onderzoek van doorbraak van SO₃ doorheen isopropanol 80% en effect van een nageschakelde glasvezel- of glaswolfilter
- Vergelijkende SO_x-metingen met een SO₂-NDUV analyzer en natchemische monsternemingen volgens de EN 14791
 1. Test van mogelijke interferenties bij de meting met SO₂-NDUV analyzer NGA 2000 van Rosemount
 2. Interferentie van HF en HCl op natchemische SO_x meetmethode EN 14791
- Beladingen van filters met zwavelzuur(oplossingen)

Meetproblematiek SO_2 , SO_3 en H_2SO_4

Juistheid natchemische bemonsteringsmethode conform NBN T 95-201 en EPA method 8

1. Stabiliteit van sulfiet (SO_3^{2-}) en sulfaat (SO_4^{2-}) standaarden in 70% en 80% isopropanol (IPA)

- Bij aanmaak van een standaard van 10 mg/l sulfiet in IPA70% of IPA80% is reeds onmiddellijk een deel als sulfaat aanwezig
- Dit aandeel stijgt in functie van de tijd
- Een kwantitatieve analyse van sulfiet samen met sulfaat met ionchromatografie is niet mogelijk

Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

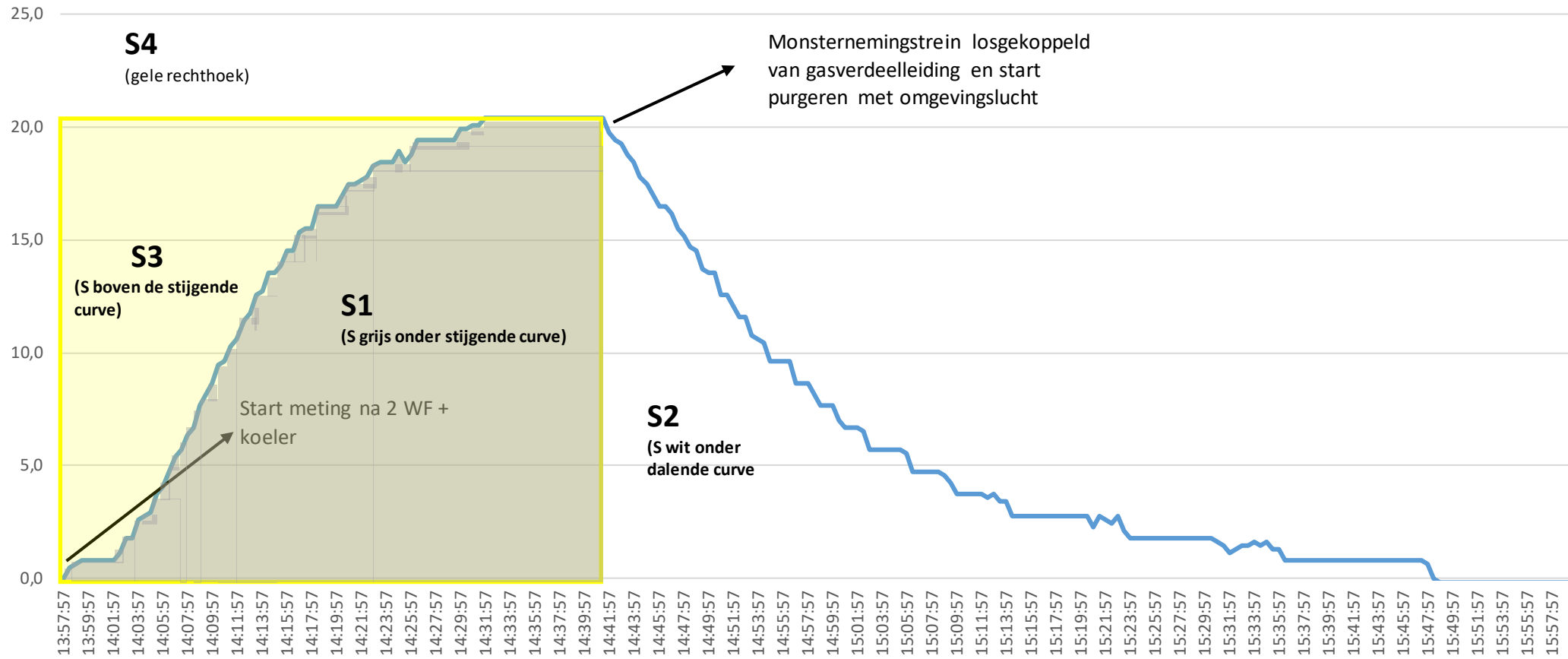
Juistheid natchemische bemonsteringsmethode conform NBN T 95-201 en EPA method 8

2. Onderzoek naar verliezen van SO₂ in isopropanol 80% (IPA 80%) – deel 1 Metingen met analyzer

- SO₂ gasstroom met resp. 50 en 500 mg/Nm³ en resp. zonder en met 30 mg/Nm³ NO₂ in een matrix met 16% O₂ doorheen 2 impingers met insteekstuk gestuurd
- Continue meting met een SO₂-NDUV analyzer (NGA-2000) met voorafgaande M&C afgaskoeler ECP na de impingers
- De analyseresultaten van de analyzer zijn indicatief en dienen vooral om effecten in de tijd op te volgen.



Bepaling van SO₂-verliezen in 2 wasflessen met IPA 80% dmv meting met SO₂-analyzer na deze WF
Vergelijking van oppervlakten onder de SO₂-curve tijdens bemonstering en purgeren met omgevingslucht



Onderzoek naar verliezen van SO₂ in isopropanol 80% met analyzer: resultaten

SO ₂ -conc generatie mg/Nm ³	NO ₂ -conc generatie mg/Nm ³	Duur bemonstering (min)	Duur purgeren* min	% recovery tov aangeboden SO ₂ -conc	mg SO ₂ /Nm ³ verlies zonder purgeren	mg SO ₂ /Nm ³ verlies na purgeren
49,0	-	30	30	95	17	2,7
49,1	-	60	30	91	15	4,4
55,9	30,3	34	30	88	24	6,9
498	-	35	30	97	99	17
502	-	60	30	95	95	23
504	30,8	60	30	98	87	9,3

* De oppervlakte onder de curve gedurende 30 minuten purgeren werd genomen

Onderzoek naar verliezen van SO₂ in isopropanol 80% met analyzer: resultaten

SO ₂ -conc generatie mg/Nm ³	NO ₂ -conc generatie mg/Nm ³	Duur bemonstering (min)	Duur purgeren* min	% recovery tov aangeboden SO ₂ -conc	mg SO ₂ /Nm ³ verlies zonder purgeren	mg SO ₂ /Nm ³ verlies na purgeren
49,0	-	30	30	95	17	2,7
49,1	-	60	60	98	15	1,2
55,9	30,3	34	67	94	24	3,3
498	-	35	32	97	99	17
502	-	60	60	97	95	14
504	30,8	60	60	100	87	0 (-0,9)

* De oppervlakte onder de curve gedurende purgeren tot zerosignaal

Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

Juistheid natchemische bemonsteringsmethode conform NBN T 95-201 en EPA method 8

2. Onderzoek naar verliezen van SO₂ in isopropanol 80% (IPA 80%) – deel 1 Metingen met analyzer

- 70% tot 89% van het achtergebleven SO₂ wordt terug vrijgesteld na 30 minuten purgeren (na purgeren tot een zero-signaal 83% tot 101%)
- Het vanuit de analyzertesten berekende verlies van SO₂ na 30 minuten purgeren met omgevingslucht bedraagt bij **50 mg/Nm maximum 6,9 mg SO₂/Nm³, bij 500 mg/Nm³ maximum 23 mg SO₂/Nm³.**
- Bij de hoogste SO₂-concentratie van 500 mg/Nm³ in aanwezigheid van NO₂ blijft het minste SO₂ na purgeren achter; dit is omgekeerd (hogere MO?) bij 50 mg SO₂/Nm³ + NO₂

Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

Juistheid natchemische bemonsteringsmethode conform NBN T 95-201 en EPA method 8

2. Onderzoek naar verliezen van SO₂ in isopropanol 80% (IPA 80%) – deel 2 Natchemische bemonsteringen

- Generatie van eenzelfde SO₂ gasstroom met resp. 50 en 500 mg/Nm³ en resp. zonder en met 30 mg/Nm³ NO₂ in een matrix met 16% O₂
- Natchemische bemonsteringen volgens NBN T 95-201: 2 WF IPA 80% + 2 WF H₂O₂ 3%



Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

Juistheid natchemische bemonsteringsmethode conform NBN T 95-201 en EPA method 8

- Bepaling verliezen van SO₂ in IPA 80% op 2 verschillende manieren
- Meting in wasflessen met IPA 80% via de titratiemethode: maximum **5,6 mg SO₂/Nm³** en **gemiddeld 3 mg SO₂/Nm³**
 - **Gem. 3,9 en 2,3 mg SO₂/Nm³** bij een aangeboden gasstroom van **50 mg/Nm³** resp. **zonder en met NO₂**
 - **Gem. 2,5 en 3,4 mg SO₂/Nm³** bij een aangeboden gasstroom van **500 mg/Nm³** resp. **zonder en met NO₂**.
- De berekende absolute SO₂-verliezen vanuit het verschil tussen de referentie SO₂-concentratie en de SO₂-concentratie gemeten in H₂O₂ (IC)
 - **9,9 en 4,4 mg SO₂/Nm³** bij een aangeboden gasstroom van **50 mg/Nm³** resp. **zonder en met NO₂**
 - **9,3 en 6,9 mg SO₂/Nm³** bij een aangeboden gasstroom van **500 mg/Nm³** resp. **zonder en met NO₂**.

Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

Juistheid natchemische bemonsteringsmethode conform NBN T 95-201 en EPA method 8

2. Onderzoek naar verliezen van SO₂ in isopropanol 80% (IPA 80%) – deel 2 Natchemische bemonsteringen

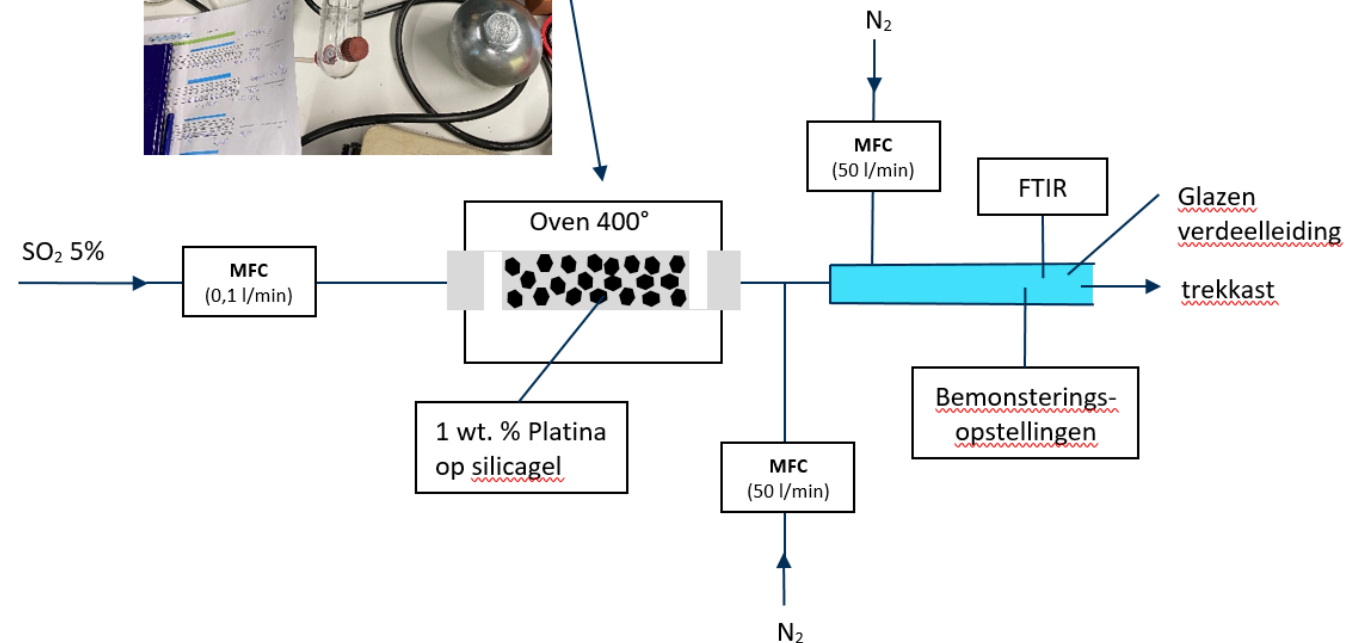
- De SO₂-verliezen via indirecte bepaling (SO₂ gegenereerd - SO₂ in H₂O₂ met IC) zijn groter dan via rechtstreekse methode via titratie met bariumperchloraat met thorin als indicator; bij de indirecte berekeningsmethode minder verliezen bij aanwezigheid NO₂ in de gasstroom
- Titratiemethode: kleine volumes bariumperchloraat tot (moeilijke) kleuromslag; lage gehalten (meestal < 5 mg SO₂/Nm³)
- Indien verhouding SO₂/SO₃ groot is, dan zal de natchemische methode conform NBN T 95-201 een significante overschatting van de SO₃-concentratie geven.

Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

Juistheid natchemische bemonsteringsmethode conform NBN T 95-201 en EPA method 8

3. Onderzoek van doorbraak van SO₃ doorheen isopropanol 80% en effect van een nageschakelde glasvezel- of glaswolfilter

- SO₃-generatiemethode!!

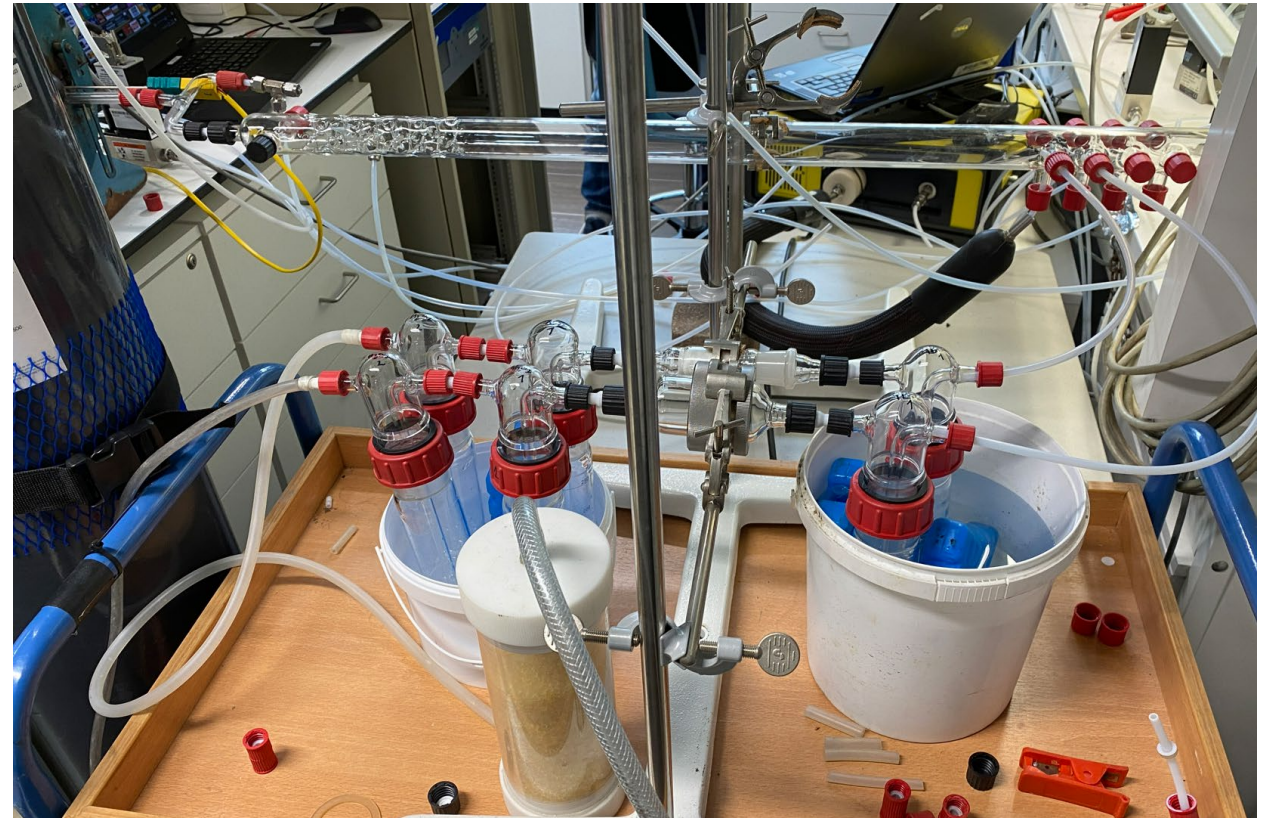


Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

Juistheid natchemische bemonsteringsmethode conform NBN T 95-201 en EPA method 8

3. Onderzoek van doorbraak van SO₃ doorheen isopropanol 80% en effect van een nageschakelde glasvezel- of glaswolfilter

- (gemodificeerde) EPA method 8:
 - 1 impinger IPA 80% + glasvezel vlakfilter of glaswolprop
 - + 2 impingers H₂O₂ (hier 0,3% i.p.v. 3%)

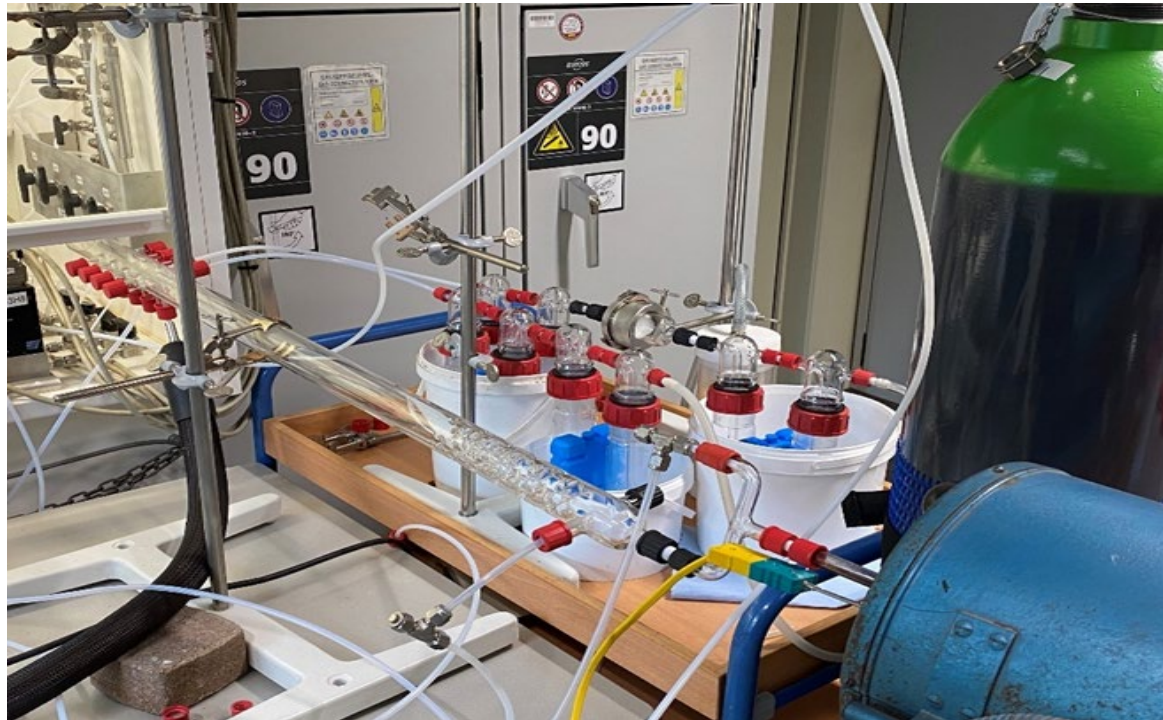


Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

Juistheid natchemische bemonsteringsmethode conform NBN T 95-201 en EPA method 8

3. Onderzoek van doorbraak van SO₃ doorheen isopropanol 80% en effect van een nageschakelde glasvezel- of glaswolfilter

- **NBN T 95-201:**
hier 0,3% H₂O₂
i.p.v. 3%
- **Opstelling NBN T 95-201,**
maar met extra glasvezel
vlakfilter na 2 WF met IPA
80%



met 2-propanol

met H₂O₂

wasfles

er

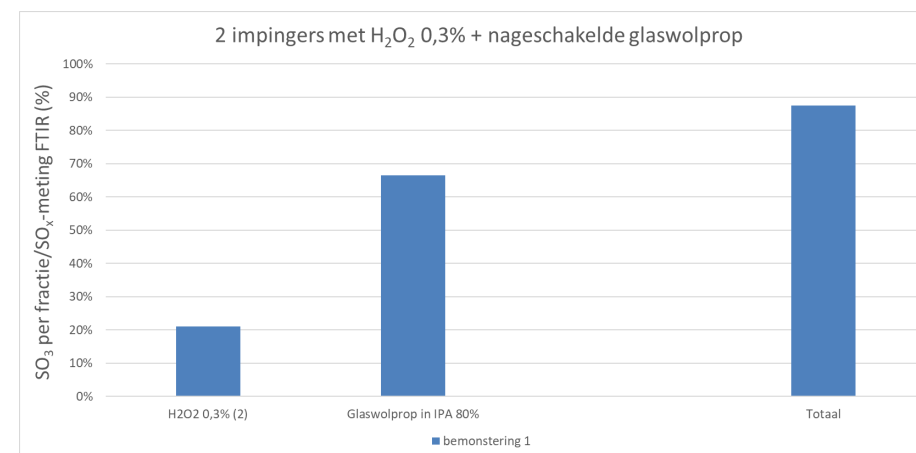
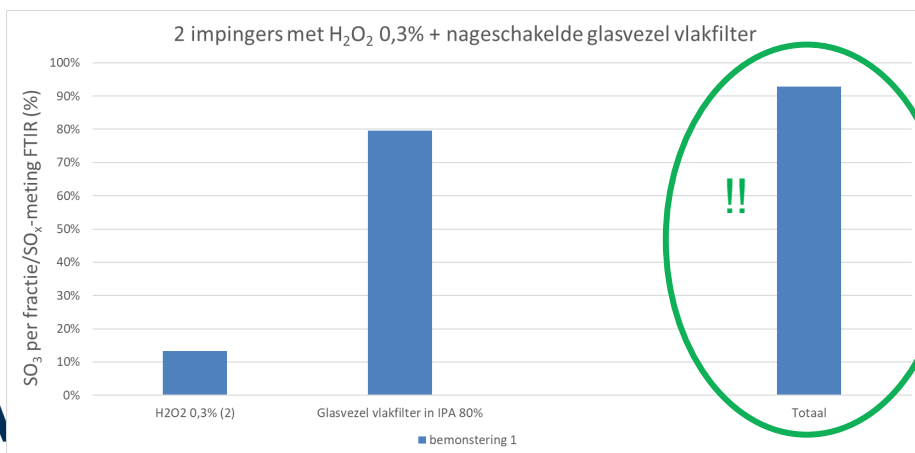
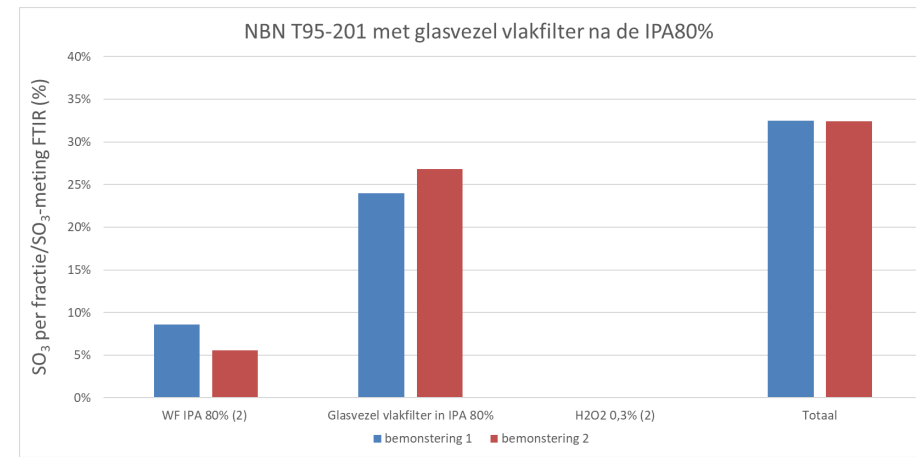
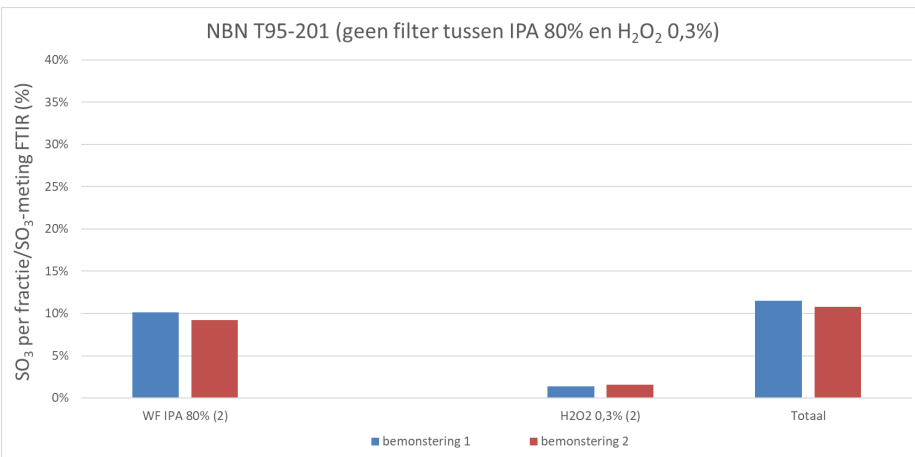
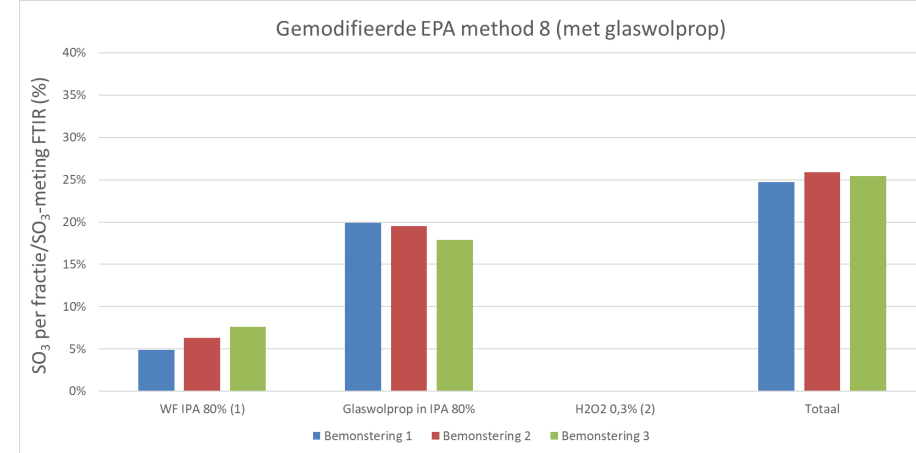
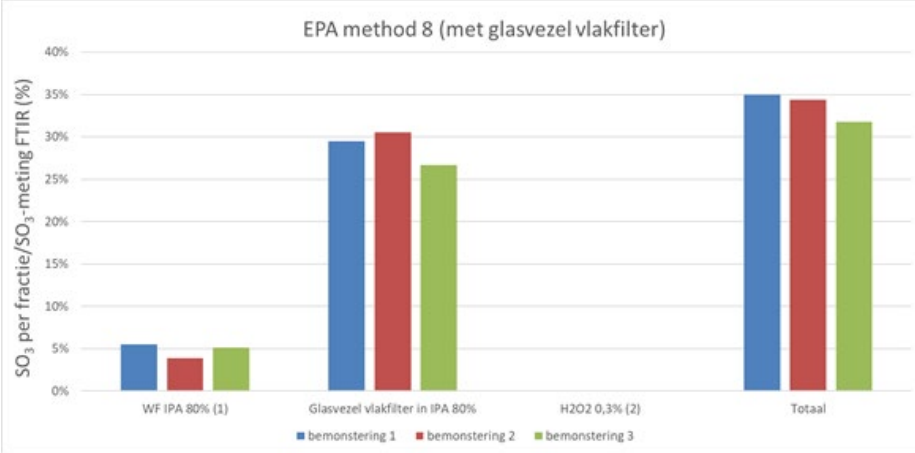
laar

Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

Juistheid natchemische bemonsteringsmethode conform NBN T 95-201 en EPA method 8

3. Onderzoek van doorbraak van SO₃ doorheen isopropanol 80% en effect van een nageschakelde glasvezel- of glaswolfilter

- Opstelling met twee impingers met 0,3% H₂O₂, gevolgd door resp. een glasvezel vlakfilter of glaswolprop = EN 14791 ('SO_x', SO₃ is interferent) met extra glasvezel filter (vlakfilter of glaswolprop)



Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

Juistheid natchemische bemonsteringsmethode conform NBN T 95-201 en EPA method 8

3. Onderzoek van doorbraak van SO₃ doorheen isopropanol 80% en effect van een nageschakelde glasvezel- of glaswolfilter

- SO₃ wordt slechts in beperkte mate (max 10% t.o.v. de met FTIR gemeten SO₃ conc) in impingers met IPA 80% gecapteerd.
- Het grootste deel van de totaal natchemisch gemeten SO₃-concentratie zit op de nageschakelde filter, maar ook dit is beperkt.
- Geen enkele van de door LUC/III/008 voorgeschreven bemonsteringsconfiguraties voor afzonderlijke bepaling van SO₃/SO₂ in procesgassen geeft goede totale SO₃-terugvindingen t.o.v. de SO₃-meting met FTIR: max 35% t.o.v. FTIR.
- Slechtste recovery tov van SO₃-meting met FTIR bij NBN T 95-201 (geen filter na IPA 80%)
- De EN 14791 ('SOx') stelt dat SO₃ een interferent is maar SO₃ wordt slechts in beperkte mate in H₂O₂ 0,3% geabsorbeerd. Methode EN 14791 + nageschakelde glasvezel vlakfilter geeft wel SO₃ recoveries t.o.v. FTIR rond 90%.

Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

Vergelijkende SO_x-metingen met een SO₂-NDUV analyzer en natchemische monsternemingen volgens EN 14791

- **Aanleiding:** systematisch hogere meetwaarden met SO₂ NDUV analyzer t.o.v. SO_x natchemisch cfr EN 14791 bij vroegere studie **steenbakkerijen**
 1. Test van mogelijke interferenties bij meting met SO₂-NDUV analyzer NGA 2000 van Rosemount



2. Interferentietesten natchemische SO_x meetmethode EN 14791 (met resp. 0,3 en 3% H₂O₂)

Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

Vergelijkende SO_x-metingen met een SO₂-NDUV analyzer en natchemische monsternemingen volgens EN 14791

1. Test van mogelijke interferenties bij meting met SO₂-NDUV analyzer NGA 2000 van Rosemount

- Selectie interferenten op basis van CEN/TS 17021: 2017 & EN 15267-4
- Basismatrix steenbakkerijen (SO₂/O₂/CO₂/H₂O) + telkens 1 potentiële interferent (NO₂/NO/CO/HCl; HF afzonderlijk via aparte leiding) per stap toegevoegd

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% H₂O		
1	500 mg/Nm ³ SO ₂ + 16% O ₂ + 5% CO ₂ + 6% H ₂ O	-
2	500 mg/Nm ³ SO ₂ + 16% O ₂ + 5% CO ₂ + 6% H ₂ O	+ 20 mg/Nm ³ HCl
3	500 mg/Nm ³ SO ₂ + 16% O ₂ + 5% CO ₂ + 6% H ₂ O	+ 300 mg/Nm ³ CO
4	500 mg/Nm ³ SO ₂ + 16% O ₂ + 5% CO ₂ + 6% H ₂ O	+ 300 mg/Nm ³ NO
5	500 mg/Nm ³ SO ₂ + 16% O ₂ + 5% CO ₂ + 6% H ₂ O	+ 30 mg/Nm ³ NO ₂



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

→ NO₂, NO, CO, HCl geven geen significant effect op de gemeten SO₂-concentratie = geen interferentie

Stap	Meetperiode	HF-conc gasstroom ppm HF	ppm gemeten met analyzer	SO ₂ met	ppm verschil t.o.v. stap 1	SO ₂ t.o.v.	watergehalte in gasstroom naar koeler kg/Nm ³	watergehalte in gasstroom naar koeler vol % H ₂ O
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

→ Verschil tussen de gemeten SO₂-concentraties met en zonder HF overall < 1 ppm

→ HF: geen significant effect op de gemeten SO₂-concentratie = geen interferentie

Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

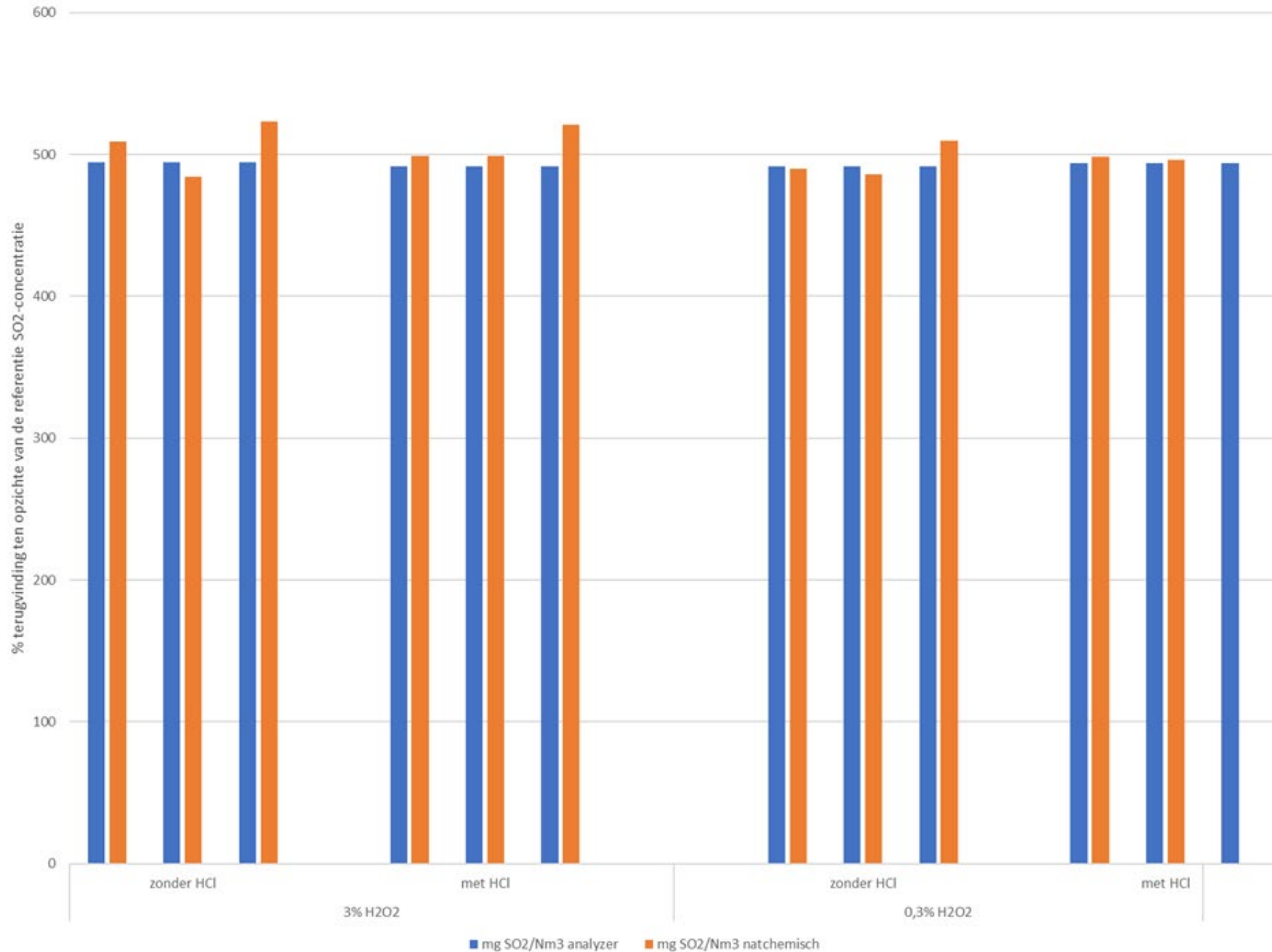
Vergelijkende SO_x-metingen met een SO₂-NDUV analyzer en natchemische monsternemingen volgens EN 14791

2. Interferentie van HF en HCl op natchemische SO_x meetmethode EN 14791

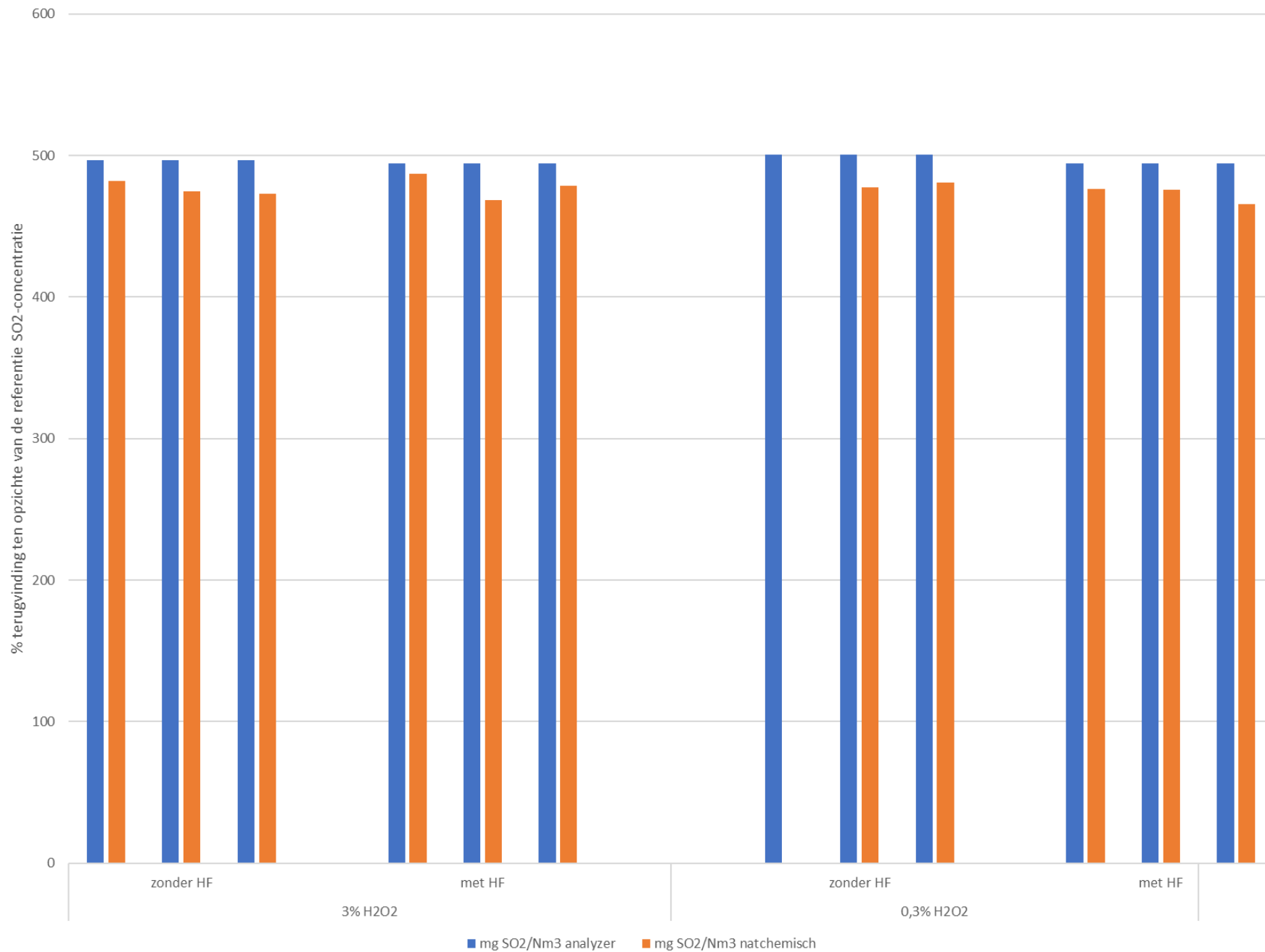
- componenten die typisch in belangrijke mate in emissies bij steenbakkerijen kunnen voorkomen: **HCl en HF**
- EPA method 8: **fluorides**, vrij ammoniak en dimethylamine worden als mogelijke interferenten vermeld, zonder bijkomende info van de manier waarop ze interfereren (bij analyse of monsterneming?)

Stap	Basis Matrix	Toe te voegen interferent	Concentratie H ₂ O ₂
Testen zonder water, met HCl als mogelijke interferent			
1	500 mg/Nm ³ SO ₂ + 16% O ₂ + 5% CO ₂	-	3% H ₂ O ₂
2	500 mg/Nm ³ SO ₂ + 16% O ₂ + 5% CO ₂	+ 20 mg HCl/Nm ³	3% H ₂ O ₂
3	500 mg/Nm ³ SO ₂ + 16% O ₂ + 5% CO ₂	+ 20 mg HCl/Nm ³	0,3% H ₂ O 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 ₂ O ₂
2	500 mg/Nm ³ SO ₂ + 16% O ₂ + 5% CO ₂	+ 5 mg HF/Nm ³	0,3% H ₂ O ₂
3	500 mg/Nm ³ SO ₂ + 16% O ₂ + 5% CO ₂	+ 5 mg HF/Nm ³	3% H ₂ O ₂
4	500 mg/Nm ³ SO ₂ + 16% O ₂ + 5% CO ₂	-	3% H ₂ O ₂

Invloed van HCl in de gasroom op de % SO₂-terugvinding gemeten met de SO_x natchemische bemonsteringsmethode (0,3 en 3% H₂O₂ als absorptievloeistof)



Invloed van HF in de gasstroom op de % SO₂-terugvinding gemeten met de SO_x natchemische bemonsteringsmethode (0,3 en 3% H₂O₂ als absorptievloeistof)



Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

Vergelijkende SO_x-metingen met een SO₂-NDUV analyzer en natchemische monsternemingen volgens EN 14791

2. Interferentie van HF en HCl op natchemische SO_x meetmethode EN 14791

- Telkens in triplo natchemisch gemeten
- 3de meting bij HCl testen ligt systematisch hoger dan andere 2 (oorzaak onduidelijk); gemiddelde overige 2 ligt bij alle testen rond 100% t.o.v. SO₂-concentratie gemeten met analyzer; geen significant verschil tussen testen zonder en met HCl
- HF-testen: geen significant verschil tussen testen met of zonder HF; SO₂-conc. gemeten met analyzer wel systematisch 3 à 4% hoger dan SO₂-conc. natchemisch
- Geen interferentie van HCl of HF tijdens deze testen vastgesteld

Meetproblematiek SO_2 , SO_3 en H_2SO_4

Belading van filters met zwavelzuur(oplossingen)

- Kwartsvlakfilters worden na preconditionering in een droogstoof op 200°C + voorweging met verschillende afgewogen hoeveelheden zwavelzuur(oplossingen) beladen
- Graduele temperatuursverhoging van de droogstoof tot 200°C na inbrengen filters
- Alle filters worden gedurende 30 minuten bij 200°C in de droogstoof blootgesteld = simulatie bemonstering (5 filters nog 1 uur extra op 200°C = duurtijd naconditionering), afgekoeld in een handschoenkast bij 0% vocht en opnieuw gewogen
- Max 0,6% van de opgebrachte hoeveelheid zwavelzuuroplossing blijft na de testen over op de filters; nagenoeg alle zwavelzuur is na 30' @ 200°C van de filter verdampt.
- Geen significant verschil tussen drogen van filters gedurende 30 of 90 minuten bij 200°C



Meetproblematiek SO₂, SO₃ en H₂SO₄

Vereiste aanpassingen aan LUC/III/008

1) De isopropanolmethode voor gescheiden bemonstering van H₂SO₄+SO₃ en SO₂ dient geschrapt te worden omwille van volgende vaststellingen:

- Een deel SO₂ blijft achter in de impingers met isopropanol. De isopropanolmethode zal een significante overschatting van de SO₃ concentratie geven als de verhouding SO₂/SO₃ 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 SO₃-terugvindingen ten opzichte van de FTIR-meting op: max 35% t.o.v. FTIR wordt gemeten. De impingers met isopropanol 80% capteren slechts een beperkte fractie SO₃. Bij gebruik van een nageschakelde glasvezel vlakfilter of glaswolprop wordt het meeste SO₃ op de filter gemeten.

Knelpunt: geen meetmethode meer voor gescheiden bepaling van SO₂ en SO₃ in (droge) procesgassen!

2) Bij installaties waar een SO_x-emissiegrenswaarde van toepassing is en er kans is op aanwezigheid van SO₃, dient na de wasflessen met H₂O₂ een glasvezel vlakfilter geplaatst te worden. SO₃ is een interferent van EN 14791 maar wordt slechts in beperkte mate in de impingers met waterstofperoxide gecapteerd.