VÄRMEFORSK
STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Jämförelse mellan Opsis och extraktiva metoder för NO och NO_2-analys i rökgaser

Mats Sjöberg

BRÄNSLETEKNIK 392

Jämförelse mellan Opsis och extraktiva metoder för NO- och NO_2-analys i rökgaser

Mats Sjöberg Vattenfall Utveckling AB

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING
BOX 6405 • 113 82 STOCKHOLM • TEL. 08/34 09 80
Mars 1991
ISSN 0282-3772

Vattenfall
Utveckling AB

Jämförelse mellan Opsis och extraktiva metoder för NO- och NO_2-analys i rökgaser

Av Mats Sjöberg, Vattenfall Utveckling AB

Denna rapport avser projektbeställning B7-937 från Värmeforsk till Vattenfall Utveckling AB.

Vattenfall Utveckling AB:s rapportnummer VU-V-91:4

Innehållsförteckning

Sammanfattning		3
Summary		4
1.	Inledning	5
2.	Beskrivning av provuppställning	6
3.	Det extraktiva mätsystemet	8
4.	Opsis mätsystem	8
5.	Datainsamling	9
6.	Genomförande	9
6.1	Provschema	9
6.2	Kontroller och kalibreringar	10
6.3	Prov	10
6.4	Utvärdering	11
7.	Mätresultat	11
8.	Slutsatser	19
9.	Referenser	21

Sammanfattning.

En intressant och relativt ny teknik för gashaltsmätningar i rökgaser är DOAS-tekniken (Differential Optical Absorption Spectroscopy). Tekniken tillämpas mest för in-situ mätning, dvs mätning direkt i rökgaskanalen. Den i Sverige dominerande leverantören har hittills varit Opsis AB, som marknadsför kompletta system för mätning av bl a NO, NO_2, SO_2, CO_2 och H_2O.

I tidigare rapporterade jämförelser mellan Opsis mätsystem och konventionella extraktiva mätsystem för NO och NOx-mätning har avvikelser mellan metoderna observerats.

Denna rapport redovisar resultat från jämförelser mellan Opsis och konventionella metoder för NO- och NOx-analys vid laboratoriemätningar på gasblandningar beredda av NO, NO_2, O_2, CO_2, och N_2 vid olika temperaturer mellan 25 och c:a 350 °C. Dessutom redovisas resultat från enkla mätningar på rökgaser i laboratoriet. Som jämförelsemetod användes ett extraktivt mätsystem med mätgaskylare och två NO/NOx-analysatorer av typ kemiluminescens respektive infraröd absorption.

Vid mätningarna på gasblandningar konstaterades att Opsis mätsystem hade med stigande temperatur fallande mätvärden för NO och NO_2, vid konstanta gashalter. För praktiskt bruk av Opsis mätsystem innebär detta att varje mätinstallation måste vara korrekt kalibrerad för sin aktuella rökgastemperatur.

Förutom temperatureffekten kunde inga systematiska avvikelser konstateras vid de gashalter och gashaltskombinationer som användes i gasblandningarna. Avvikelser vid nya såväl som tidigare rapporterade jämförelser vid mätning i rökgaser tyder dock på att det i verkliga rökgaser kan finnas komponenter som bl.a genererar kraftigt avvikande mätresultat för NO_2 vid jämförelser mellan Opsis NO_2-mätning och kemiluminescens där NO_2 beräknas som differensen mellan NOx och NO. Det är oklart om avvikelsen är specifik för jämförelser med kemiluminescens, eller om samma effekt uppstår även med andra konventionella analysatorkonstruktioner.

Sökord: Emissionsmätning,DOAS-teknik,kemiluminescens,IR-absorption,laboratorieprov.

Summary.

DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) is an interesting and relatively new technique for analysis of gas components in flue gases. It is mostly applied as an in-situ technique, i.e. the measurement takes place directly in the actual duct, without sampling. The main supplier in Sweden so far has been Opsis AB who supplies complete systems for analysis of NO, NO_2, SO_2, CO_2, H_2O and others.

In earlier reported comparisons, the Opsis system and traditional gas sampling analysis systems for NO and NOx have sometimes shown different results.

This report presents laboratory test results from comparisons between the Opsis system and a traditional system for NO- and NOx-analysis, using gas mixtures of NO, NO_2, O_2, CO_2 and N_2 at temperatures from 25 to approx. 350 °C. Some simple laboratory measurements on flue gases are also presented. The traditional system was a gas sample system with gas cooler and two NO/NOx analyzers using chemiluminescence and infrared absorption techniques respectively.

In the tests with gas mixtures, the Opsis system showed decreased concentration readings with increasing gas temperature, at constant true concentration. This shows that the Opsis system has to be correctly calibrated for the gas temperture at each measuring site.

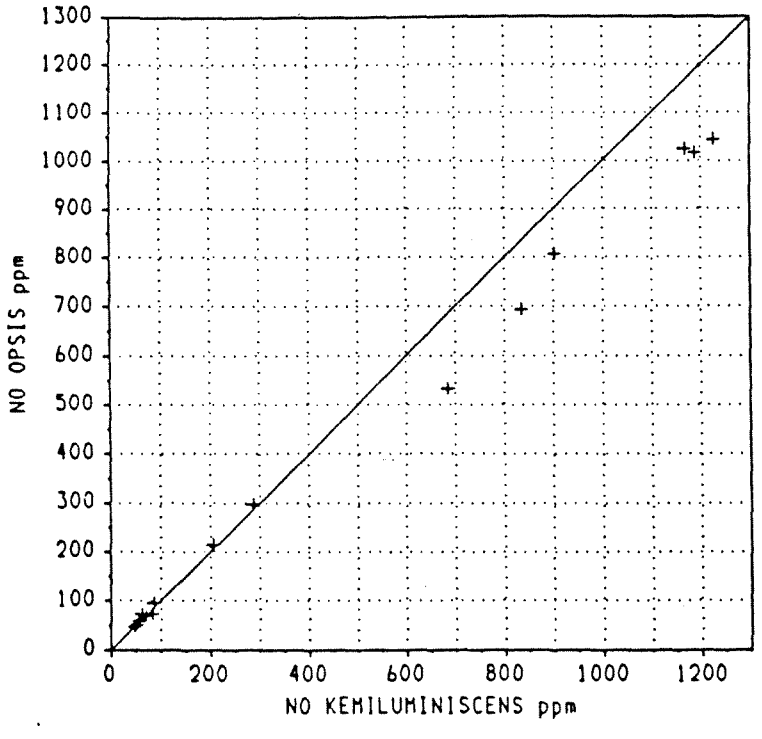
No other significant differences could be seen at the gas concentration levels and concentration combinations that were used in the test program. However, differences noticed in recent as well as earlier reported comparative measurements in flue gases suggest that there may be components in real flue gases that produces remarkable discrepancies for NO_2, when comparing the Opsis system and chemiluminiscence analyzers (chemiluminescence analyzers normally define NO_2 as the difference between NOx and NO). It has not been clarified if similar discrepancies also would appear when comparing with other traditional analyzer designs.

Key words: Emission monitoring, DOAS-technique, chemiluminescence, infrared absorption, laboratory tests.

1. Inledning.

Ett sätt att mäta gashalter är med DOAS-teknik (Differential Optical Absorption Spectroscopy). Analysatorer som nyttjar denna teknik har funnits på marknaden i ett antal år, främst för immisionsmätningar. Den i Sverige dominerande leverantören har hittills varit Opsis AB, som även marknadsför system för emissionsmätning i rökgaskanaler. Systemet är under stark utveckling och utgör ett intressant alternativ till konventionella instrument för emissionskontroll. Opsis är ett s.k. in-situ mätande instrument, dvs mätningen sker direkt på plats i rökgaskanalen. För emissionsmätning marknadsförs systemet för närvarande för mätning av bl.a. NO, NO_2, SO_2, CO_2 och H_2O. För en teknisk beskrivning av Opsis-konceptet hänvisas till bla Värmeforsk rapport 336, ref (1).

I en rapport från Vattenfall, Älvkarlebylaboratoriet redovisas erfarenheter från en serie mätningar med Opsis i flera olika förbränningsanläggningar under våren 1989, ref (2). Där konstateras avvikelser mellan Opsis och kemiluminescens vid NO-mätning, speciellt vid höga halter, se figur 1. Motsvarande avvikelser återfinns även i ref (1). Samma tendens konstaterades för NO_2 men med betydligt högre avvikelser. För SO_2 konstaterades avvikelser jämfört med svavelinnehållet i bränslet, med tendens till ökande avvikelse med stigande rökgastemperatur.



Figur 1. Samtidigt uppmätta NO-halter med Opsis resp kemiluminescens. Ur ref (2).
(Simultaneously measured NO-concentrations by Opsis and chemiluminescence. From ref(2)).

Denna rapport redovisar resultat från ett Värmeforsk projekt "Jämförelse mellan Opsis och extraktiva metoder för NO och NO_2 analys i rökgaser", projektnummer B7-937. Projektets syfte har varit att försöka få underlag till en förklaring av de ovan nämnda skillnaderna mellan Opsis och extraktiva metoder för NO och NO_2 analys i rökgaser. Projektet har genomförts i laboratorium med referensgasblandningar av olika sammansättning och temperatur. Jämförelser har gjorts med ett extraktivt system med NO/NOx-analysatorer av såväl kemiluminescens- som IR-typ.

Mätningarna har genomförts vid Vattenfall Utveckling AB, Älvkarlebylaboratoriet, av Lieselotte Carlsson och Mats Sjöberg.

2. Beskrivning av provuppställning.

I laboratoriet arrangerades en provuppställning som finns översiktligt åskådliggjord i figur 2.

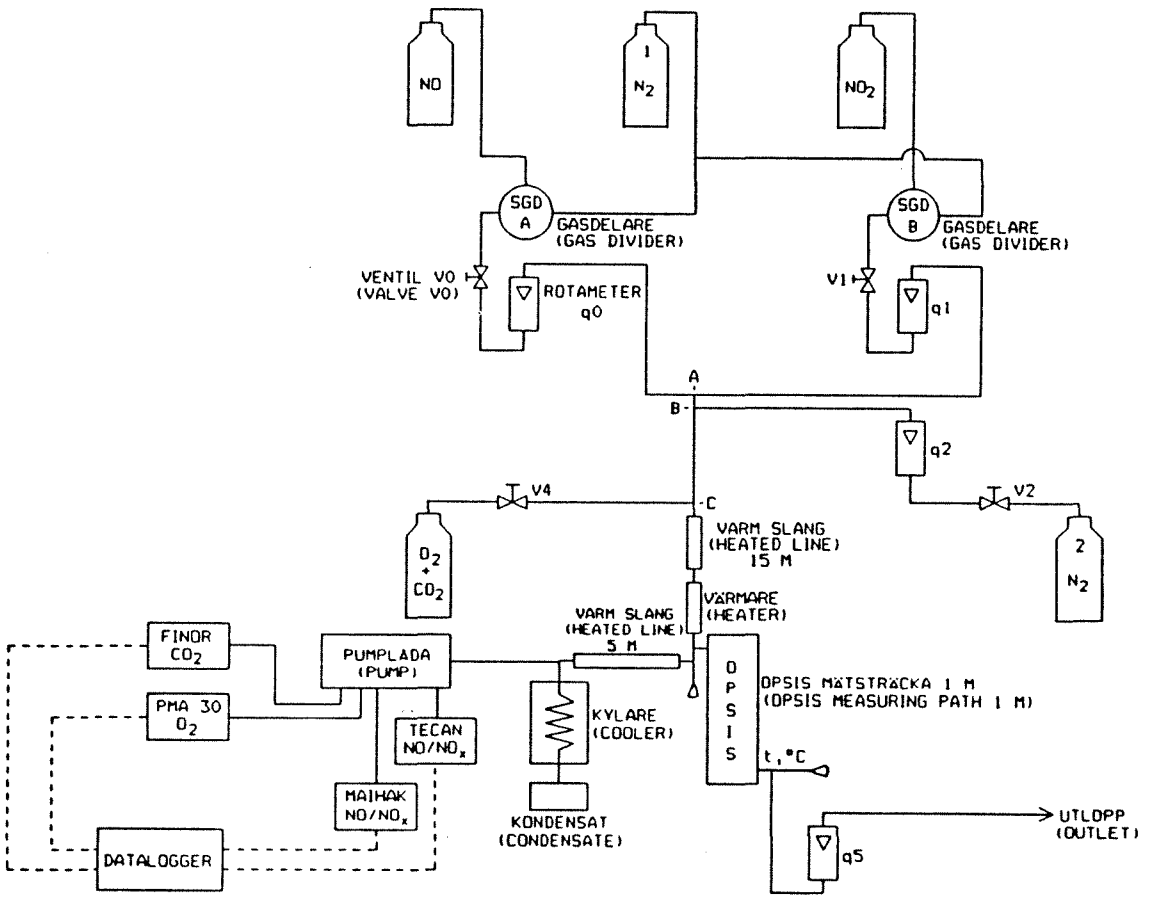
En blandning av NO och N_2 späddes i gasdelaren 'SGD A' med ytterligare N_2 och leddes vidare genom ventil 'V0' och flödesmätare 'q0'. I punkten A mötte denna blandning en på motsvarande sätt beredd blandning av NO_2 och N_2. Den erhållna blandningen kunde sedan spädas ytterligare genom att i punkt B tillföra N_2 via ventil 'V2' och flödesmätare 'q2'.
Genom att variera inställningen på gasdelarna och reglera flödena q0, q1 och q2 erhölls sålunda i punkten B en blandning av NO, NO_2 och N_2 i de blandningsförhållanden som medgavs av gashalterna i flaskorna och arbetsområden för gasdelare, ventiler och flödesmätare. Inställningen gjordes så att gasblandningen i denna punkt hade 2 ggr de önskade halterna av NO och NO_2 för resp prov.

I punkt C tillfördes en blandning av O_2, CO_2 och N_2 via ventil 'V4' till gasflödet. 'V4' justerades med hjälp av O_2-halten i den slutliga gasblandningen så att flödet $O_2/CO_2/N_2$ var lika stort som flödet $NO/NO_2/N_2$ från punkt B. Halterna NO och NO_2 blev därmed lika med de önskade för resp prov.
Den slutliga gasblandningen i punkt C bestod alltså av NO, NO_2, O_2, CO_2 och N_2. Halten NOx ($NO+NO_2$) och andelen NO_2 av total NOx kunde varieras med gasdelare och ventiler medan halten O_2 och CO_2 ändrades genom att använda gasflaskor med olika ingående halter.

Från punkt C leddes gasblandningen vidare genom en 15 m lång uppvärmbar slang (max 200 °C) till en värmare med högsta arbetstemperatur 400 °C. Efter värmaren förgrenades gasflödet i två delflöden. I förgreningspunkten var ett termoelement för mätning av gastemperaturen monterat. Det ena delflödet leddes till ett extraktivt mätsystem bestående av uppvärmd provgasledning, kylare, pump/fördelningslåda samt analysatorer för O_2, CO_2 och NO/NOx. Det andra delflödet gick till ett uppvärmbart 1 m långt mätrör (max 400 °C). I mätrörets ena ände var en Opsis

sändare (xenonlampa) monterad och i den andra änden en Opsis mottagare, som med en optisk fiber vidarebefordrade det inkomna ljuset till en Opsis analysator. Gasflödet leddes in i röret vid mottagaränden och kom ut i sändaränden. Efter utloppet, där också ett termoelement var monterat, leddes gasen vidare genom flödesmätare 'q5' till utlopp i dragskåp.

Vid höga temperaturer kan stål under vissa förutsättningar medverka till förändringar i gasblandningens sammansättning vid rökgasmätningar. För att undvika liknande effekter var värmaren utförd av glas och mätröret glasfodrat. Kopplingarna i sammanbindningspunkten mellan värmare, mätrör och varm slang var av rostfritt stål, men den totala kontaktytan med gasen var här så liten att detta kunde accepteras. Slangarna i gasblandningssystemet liksom de uppvärmda slangarna var av PTFE ('teflon').



Figur 2. Provuppställning.
(Test setup.)

3. Det extraktiva mätsystemet.

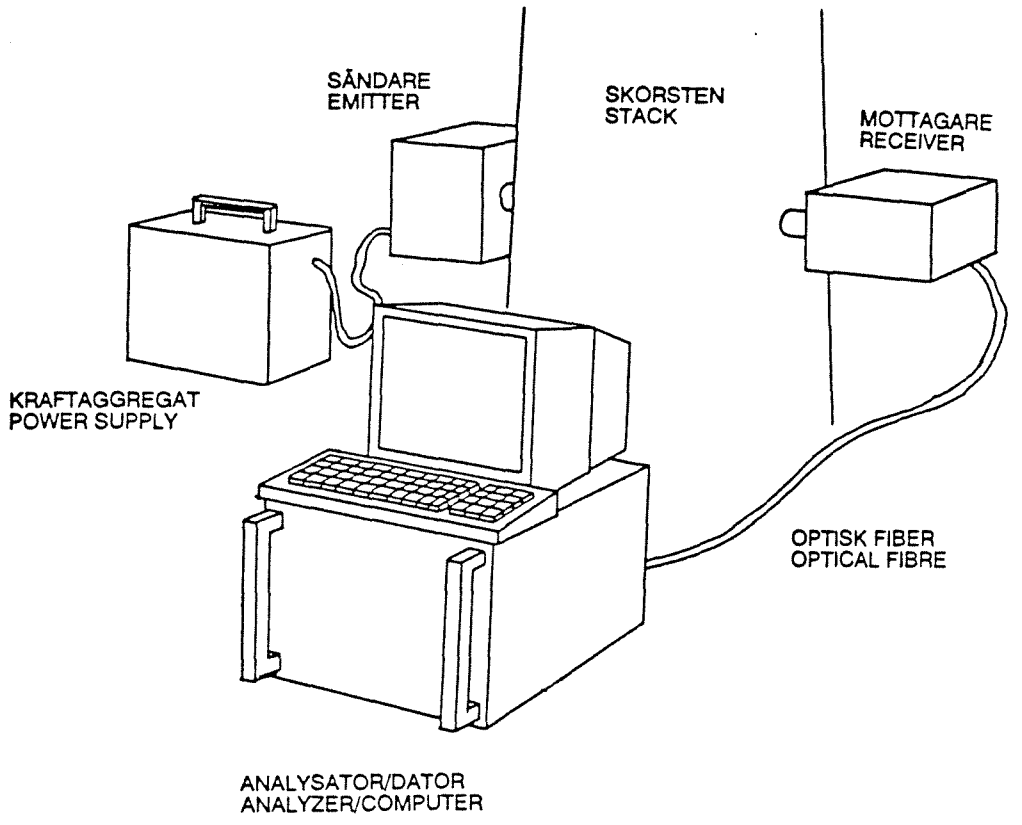
Det extraktiva mätsystemet var Vattenfall Utveckling AB's mobila emissionsmätningssystem kompletterat med en extra analysator för NO. Denna var av typ infraröd absorption (IR) med tillhörande extern konverter för omvandling av NO_2 till NO. Genom att koppla gasflödet genom resp förbi konvertern kunde analysatorn mäta antingen NO eller NOx. Den ordinarie NO/NOx-analysatorn var av kemiluminescenstyp med två reaktionskamrar, vilket medgav samtidig mätning av NO och NOx. Mätsystemets olika komponenter redovisas i tabell 1.

Uppvärmbar slang	längd 5 m , PTFE , c:a 180 °C	
Kylare M&C	glas, kompressorkyld, arbetstemperatur 5 °C	
Mätgasledning	PTFE	
Pump- och fördelningslåda		
O_2-analysator M&C	PMA30	paramagnetisk
CO_2-analysator Maihak	Finor	IR-absorption
NO/NOx-analysator Tecan	CLD502	kemiluminescens0-0,5 till 0-10000 ppm
NO-analysator Maihak	Unor	IR-absorbtion 0-500, 0-5000 ppm, TÜV-provad.
NO_2-konverter Maihak		

Tabell 1. Ingående komponenter i det extraktiva mätsystemet.
(Components in the traditional gas analysis system)

4. Opsis mätsystem.

Från Opsis AB hyrdes mätrör och ett komplett mätsystem. Mätsystemet bestod av sändare (xenonlampa) med spänningsaggregat, mottagare, optisk fiber och spektralanalysator/dator typ AR600 med programvara version 6.35. Mätsystemets ungefärliga utseende framgår av figur 3. För en enkel beskrivning av mätsystemet och dess arbetssätt hänvisas bl.a. till ref (1), (2) och (3). Enligt funktionsprincipen för instrumentet bestäms 'instrumentutslaget' av antalet molekyler av den sökta gasen som finns närvarande i mätsträckan. Detta medför att haltbestämningen resulterar i storheten mg/m^3, vid aktuellt tryck och temperatur. Genom att programmera in rådande tryck och temperatur i instrumentet erhålls halten omräknad till 0 °C och normalt tryck, dvs som mg/m^3norm. I omräkningen ingår dels en densitetskorrektion enligt allmänna gaslagen och dels en instrumentspecifik korrektion.



Figur 3. Opsis mätsystem för rökgasmätningar.
(Opsis measuring system for stack gas analysis.)

5. Datainsamling.

Till det extraktiva mätsystemets gasanalysatorer var en datalogger ansluten som mätte analysatorernas analoga utsignaler var 10:e sekund och lagrade resultaten som 1-minuts medelvärden för senare analys. Opsis-analysatorn konfigurerades för mätning av NO och NO_2 med 1 minuts mättid. Eftersom analysatorn mätte komponenterna i sekvens erhölls omväxlande värden för NO och NO_2, med c:a 1 minuts mellanrum. Dessa värden lagrades automatiskt i datafiler på analysator/datorns inbyggda hårddisk.

6. Genomförande.

6.1 Provschema.

Vid proven följdes ett provschema med två olika typer av $O_2/CO_2/N_2$-blandningar ('bärgaser'). Den ena bärgasen medförde att halten O_2 blev c:a 1% i den slutliga gasblandningen medan den andra medförde en halt av c:a 15%. CO_2-halterna var c:a 12% resp c:a 6% för de två fallen, vilket utgör normala halter vid oljeförbränning med motsvarande luftöverskott.

För varje bärgas gjordes prov vid 4 olika temperaturer, för varje temperatur vid 4 olika NO-halter och för varje NO-halt med 2 olika halter NO_2, dvs inalles 64 olika prov. Se tabell 2.

O_2-halt	1% och 15% (CO_2 12% och 6%)
Gastemperatur	25 °C, 150 °C, 275 °C och 400 °C
NO-halt	100 ppm, 400 ppm, 700 ppm och 1000 ppm
NO_2-andel (av NOx)	5% och 20%

Tabell 2. Provschema. Samtliga värden nominella.
(Test matrix. All values are nominal)

6.2 Kontroller och kalibreringar.

Före och efter provserien kontrollerades linearitetен hos Opsis och det extraktiva mätsystemets NO/NOx-analysatorer genom spädning av referensgaser med hjälp av gasdelare så att 6 punkter mellan 0 och 100% referensgashalt erhölls. Ingen linearitetsavvikelse av betydelse kunde konstateras inom de halter som var aktuella i provserien.
Varje provdag under provserien tillfördes dels nollgas i form av N_2 och dels referensgas bestående av 320 ppm NO och 367 ppm NOx i N_2 till punkt A i provuppställningen. Inga värmare var tillslagna under dessa kalibreringar. Gasflödet justerades till samma flöde som vid prov och Opsis samt de båda NO/NOx-analysatorerna avlästes. Inga justeringar gjordes på instrumenten vid kalibreringen, utan de avlästa värdena noterades och nyttjades som kalibreringskonstanter i utvärderingen. Det slumpmässiga mätfelet för respektive analysator efter utförda korrektioner bedömdes uppgå till ±3% av avläst värde.
Som ett extra prov gjordes dessutom motsvarande kalibreringar vid de högre temperaturerna enligt provschemat.

6.3 Prov.

Gasblandningar, torra gaser:
För vart och ett av de sammanlagt 64 proven ställdes gasflöden och temperaturer in för att ge så god överensstämmelse som möjligt med de önskade värdena enligt tabell 2. Pga tryckförhållanden i gasblandningssystemet och begränsningar i värmeeffekt hos värmare och mätrör måste vissa avvikelser från provschemat accepteras, bl.a. kunde gastemperaturer över 350 °C ej erhållas. Vid gasflödesinställningen tillsågs att flödet genom mätröret ej underskred 5 l/min (c:a 0,1 m/s gashastighet) eftersom för långa uppehållstider medför att UV-ljuset sönderdelar NO_2, enligt underökningar utförda av Opsis AB. Opsis-instrumentets temperaturinställning ändrades vid varje prov till ett värde som motsvarade medelvärdet av mätrörets in- och utgående gastemperatur. När stabila mätvärden erhållits på analysatorerna avbröts provet och nästa provpunkt ställdes in.

Förutom provpunkterna enligt tabell 2 gjordes även ett prov utan O_2/CO_2 i gasblandningen. Gastemperaturen var vid detta prov c:a 315 °C.

Gasblandningar, fuktiga gaser:

För att undersöka vattenångans inverkan gjordes försök att befukta gasblandningen genom att först förvärma gasen och sedan leda den genom två seriekopplade varmvattenfyllda gastvättflaskor, placerade vid punkt C i provuppställningen. Eftersom tryckfallet mellan denna punkt och gasutloppet efter analysatorerna var högre än förväntat uppstod ett ganska stort övertryck vid punkt C. Detta medförde att läckageproblem uppstod i gastvättflaskorna. Med den korta tid som stod till buds innan den hyrda utrustningen måste returneras kunde nya flaskor inte införskaffas, varför försöken med fuktade gasblandningar fick avbrytas.

Rökgaser:

Som ett extra prov avslutades provserien med mätning på rökgaser. Dessa erhölls genom att pumpa rökgas från en filterförsedd gasuttagssond monterad i en gasuppsamlare ovanför en provisorisk 'eldstad'. Den filtrerade rökgasen leddes in i provuppställningen vid punkt C. För att alstra rökgaser användes dels en bunsenbrännare med propan som bränsle och dels träspånsbriketter som eldades i ett tråg. Gastemperaturen i mätsträckan hölls vid c:a 160 °C.

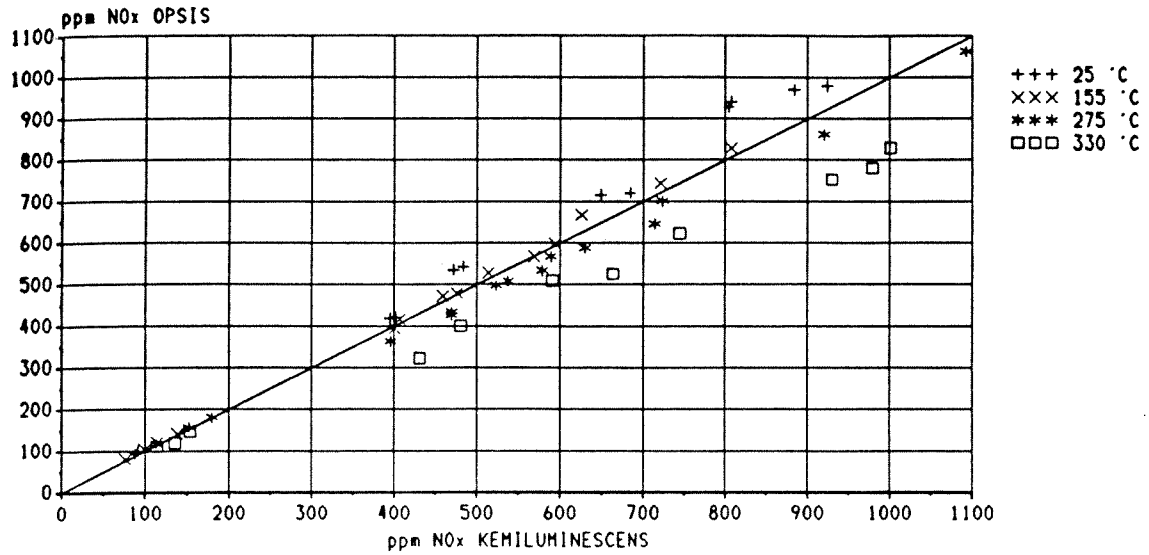
6.4 Utvärdering.

Efter avslutade prov omräknades erhållna mätvärden med de korrektionsfaktorer som bestämts vid kalibreringen enligt avsnitt 6.2. Opsis mätvärden från mätning på rökgaser räknades om till att gälla vid torr gas med hjälp av fukthaltsbestämning via bränsleanalyser.
Statistisk bearbetning och analys av insamlade data genomfördes därefter.

7. Mätresultat.

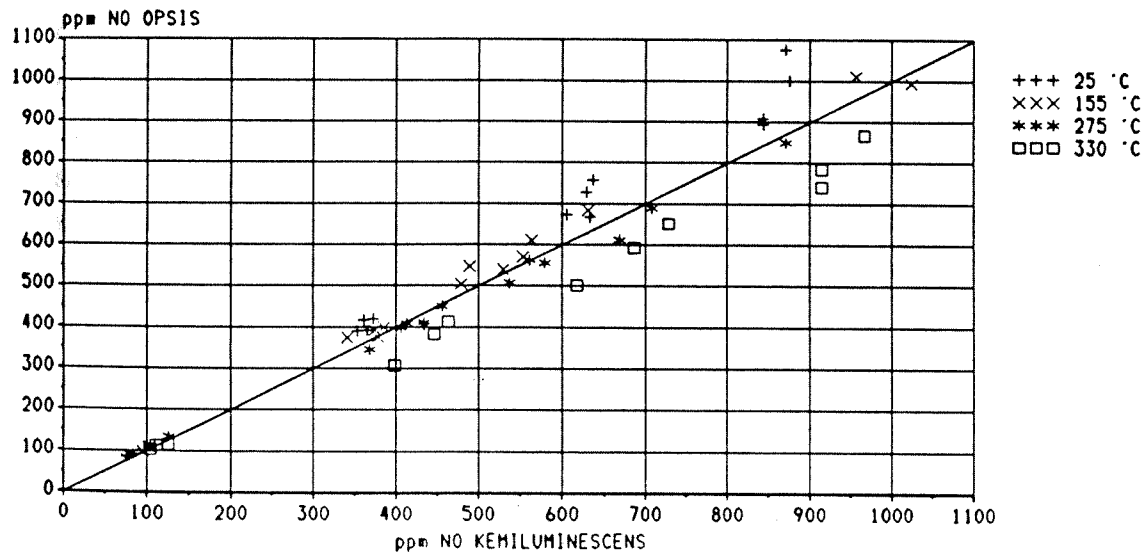
Gasblandningar:

Figur 4 visar sambandet mellan samtidigt avlästa NOx-halter på Opsis och avlästa NOx-halter på kemiluminescens (med NOx avses $NO+NO_2$). Varje markering motsvarar ett prov och har givits en symbol som visar temperaturen vid provet. Den diagonala linjen visar var samtliga markeringar skulle ligga vid exakt överensstämmelse mellan de två metoderna. Figur 5 visar motsvarande samband för NO. I figur 6 återfinns samma data som i figur 4 men i form av kvoten mellan NOx enl Opsis och NOx enl kemiluminescens, som funktion av NOx-halten enligt kemiluminescens.



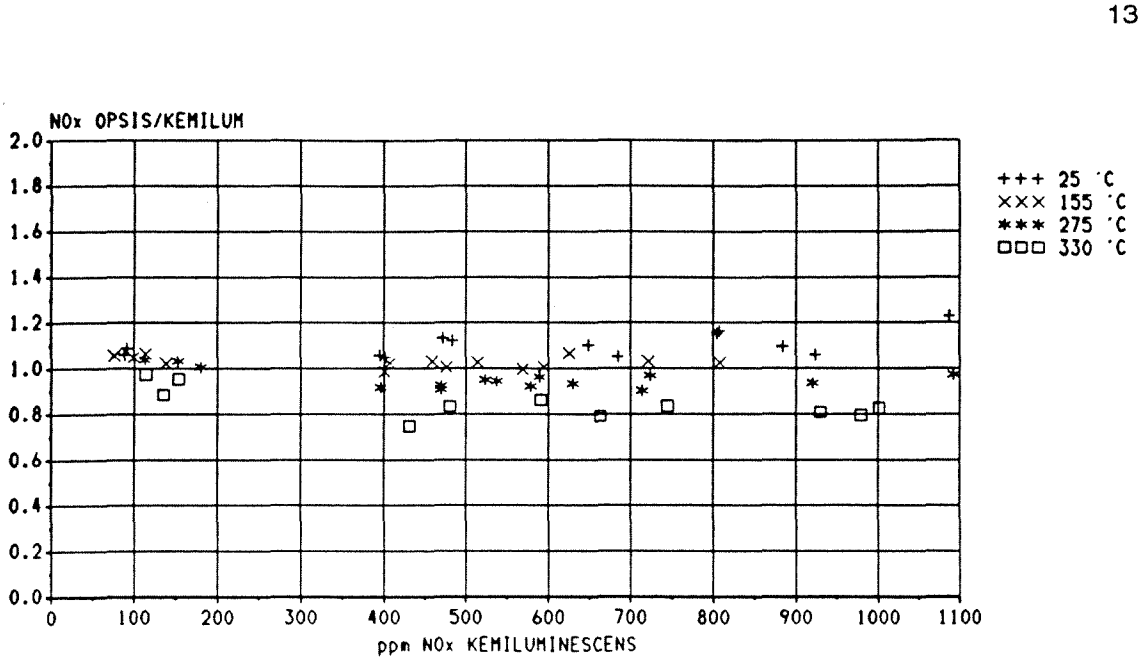
Figur 4. Samtidigt mätta NOx-halter med Opsis och kemiluminescens. Gastemperatur framgår av markering.

(Simultaneously measured NOx-concentrations by Opsis and chemiluminescence. Gas temperature shown by marker type.)



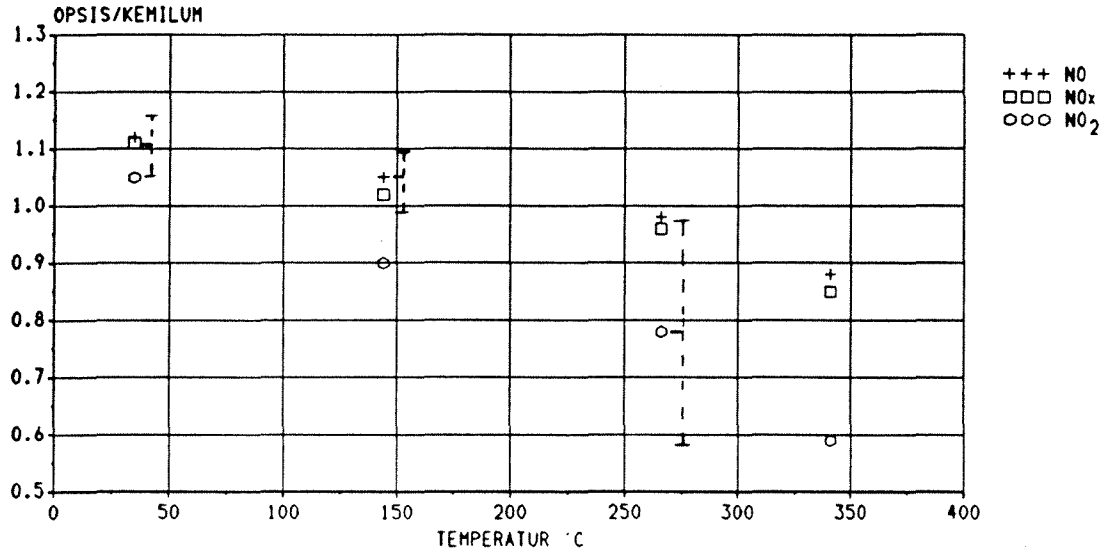
Figur 5. Samtidigt mätta NO-halter med Opsis och kemiluminescens. Gastemperatur framgår av markering.

(Simultaneously measured NO-concentrations by Opsis and chemiluminescence. Gas temperature shown by marker type.)



Figur 6. Kvot mellan mätt NOx-värde Opsis och mätt NOx-värde kemiluminescens som funktion av mätt NOx-värde kemiluminescens. Gastemperatur framgår av markering. (Ratio between measured NOx-concentration by Opsis and measured NOx-concentration by chemiluminescence, as a function of measured NOx-concentration by chemiluminescence. Gas temperature shown by marker type.)

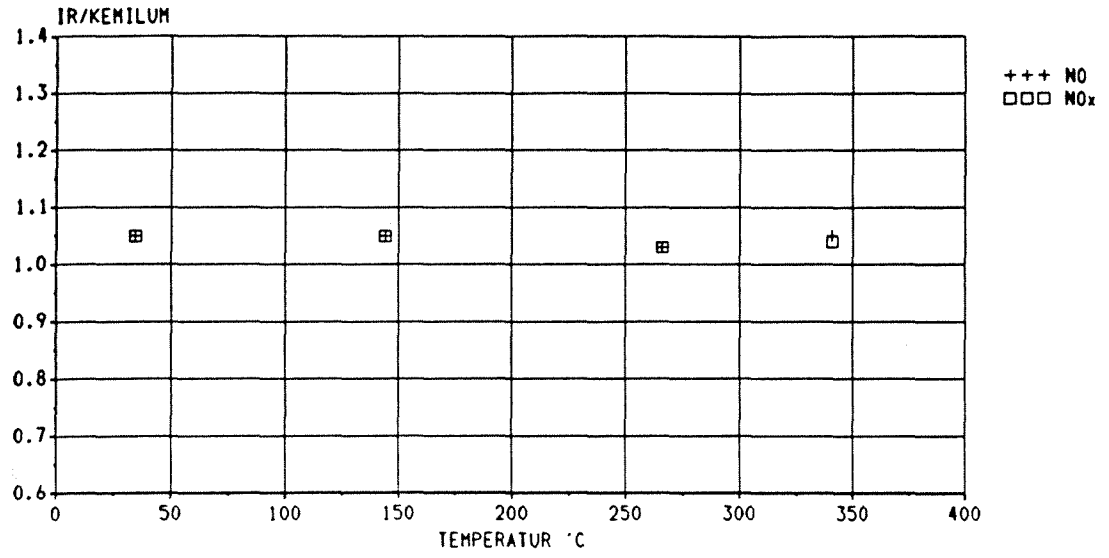
Som framgår av figurerna 4-6 utvisar mätdata ingen systematisk avvikelse som funktion av halten. Fördelningen av de olika markeringarna visar emellertid ett temperatursamband. Detta illustreras i figur 7 som visar kvoten mellan Opsis och kemiluminescens för NO, NOx och NO_2 som funktion av gastemperaturen. Varje markering motsvarar här medelvärdet av alla prov vid resp temperatur. Spridningen runt medelvärdet illustreras för några markeringar i form av vertikala streckade linjer som motsvarar ±1 standardavvikelse. För NO_2 var spridningen ganska stor, beroende på svårigheter att hålla konstant blandningsförhållande mellan NO och NO_2 under hela den tid som varje prov tog i anspråk. Linjära kurvanpassningar av sambandet temperatur – kvot Opsis/kemiluminescens utförda på samtliga data gav korrelationskoefficienterna (r-värden) 0,83 för NO; 0,88 för NOx och 0,65 för NO_2. Den tendens som medelvärdena i figur 7 visar bör därmed kunna anses säkerställd.



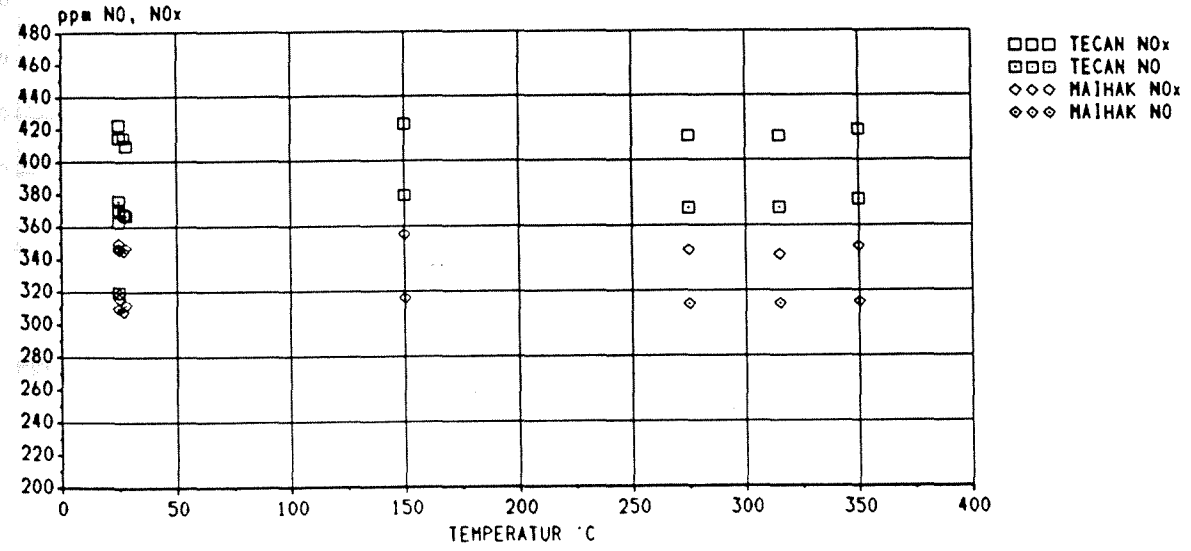
Figur 7. Kvot mellan mätt värde Opsis och mätt värde kemiluminescens som funktion av gastemperatur. Medelvärden för respektive temperaturgrupp.
(Ratio between measured concentration by Opsis and measured concentration by chemiluminescence, as a function of gas temperature. Mean values for each group of temperatures.)

Inga klara samband påträffades beträffande O_2-haltens och/eller NO_2-andelens(av NOx) inverkan på mätresultatet vid en jämförelse av de ordinarie proven enl provschemat. Provet helt utan O_2/CO_2 resulterade dock i att kvoten Opsis/kemiluminescens blev ytterligare 10 % lägre jämfört med medelvärdet av de andra proven vid motsvarande temperatur (>300 °C). Eftersom antalet prov utan O_2/CO_2 var endast 3 st kan detta inte anses som ett klarlagt samband.

För att kontrollera om den temperaturberoende avvikelsen i figur 7 härrör sig från temperatureffekter hos Opsis eller kemiluminescensinstrumentets mätvärden gjordes en jämförelse även med IR-analysatorn. Denna illustreras i figur 8, som motsvarar figur 7 men istället jämför IR och kemiluminescens. Resultatet av kalibreringar med referensgasblandning med olika temperaturer återfinns i figur 9, som visar avläst halt som funktion av gastemperatur vid provtagningspunkten. Figurens värden är rådata från kalibreringarna, dvs inga korrektionsfaktorer är införda för avvikelser mellan instrumentutslag och verklig gashalt, varför kurvorna för de båda instrumenten ligger på olika nivåer. Sammantaget kan man ur figurerna 8 och 9 dra slutsatsen att såväl referensgasblandningen som provgasblandningarna var temperaturstabila vid de temperaturer och flöden som provats, och att den temperatureffekt som kan utläsas ur figur 7 är att hänföra till Opsis-systemet.



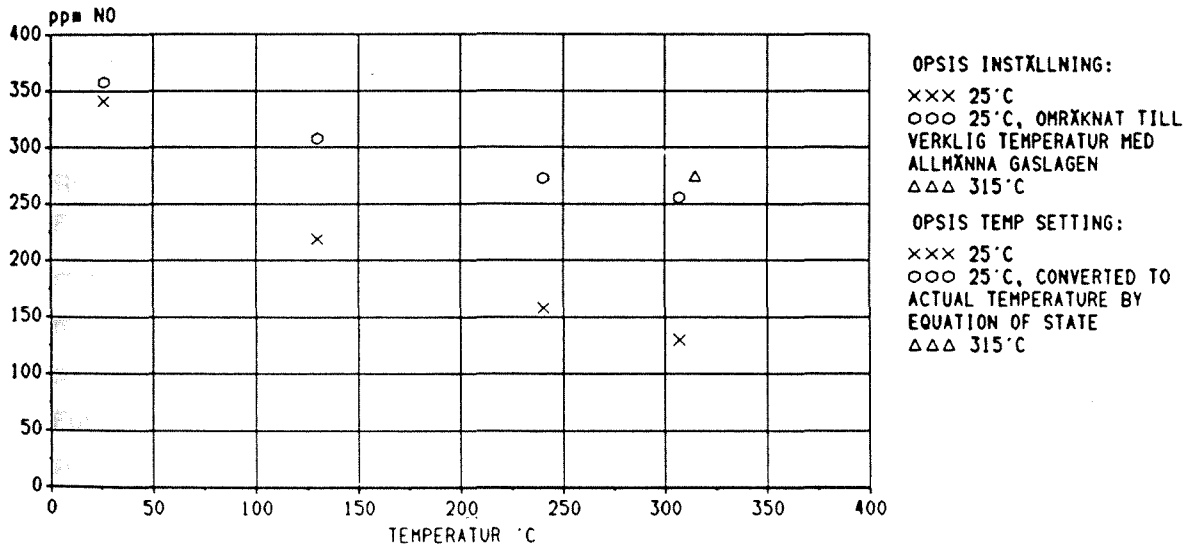
Figur 8. Kvot mellan mätt värde med IR-analysator och mätt värde kemiluminescens som funktion av gastemperatur. Medelvärden för respektive temperaturgrupp.
(Ratio between measured concentration by infrared analyzer and measured concentration by chemiluminescence, as a function of gas temperature. Mean values for each group of temperatures.)



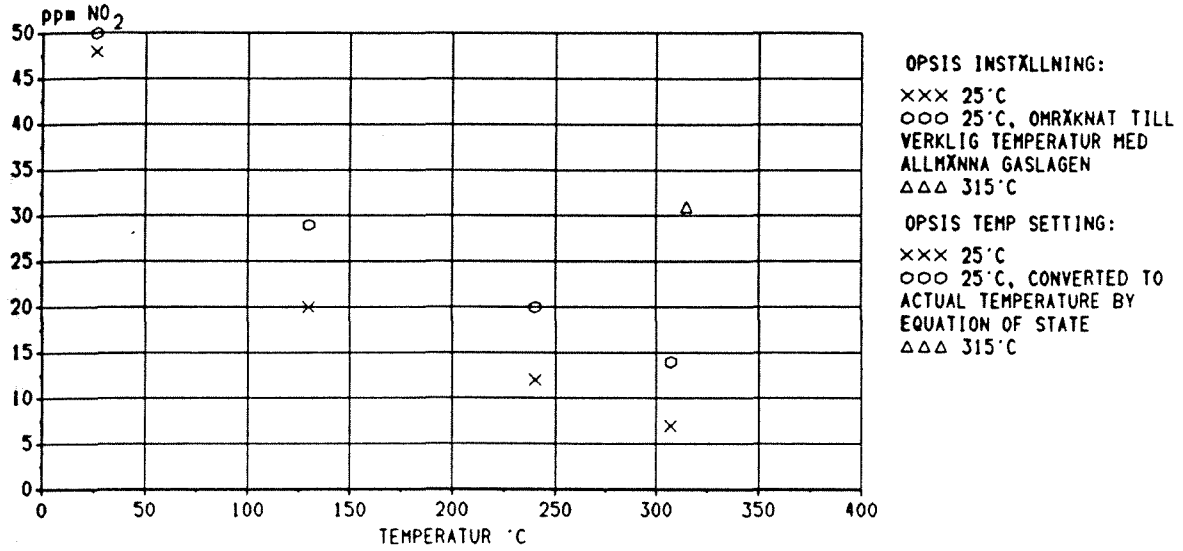
Figur 9. Kalibreringskontroller av kemiluminescens- och IR-analysator.
(Calibration checks of chemiluminescence- and infrared analyzer.)

Även Opsis kalibrerades med referensgasblandning vid olika temperaturer. Dessa utfördes dels med Opsisanalysatorn inställd på 25 °C vid gastemperaturerna c:a 25, 130, 240 och 310 °C och dels med inställningen 315 °C vid gastemperaturen 315 °C. Resultaten återfinns i figur 10 för NO och i figur 11 för NO_2. De värden som avlästes på analysatorn är markerade med kryss för inställning 25 °C och med triangel för inställning 315 °C. Eftersom analysatorn vid 25 °C-inställningen var inställd på 'fel' temperatur uppstår en avvikelse pga gasdensiteten. De värden som avlästes vid denna inställning har därför räknats om med allmänna gaslagen för att korrigera denna avvikelse. De omräknade värdena är markerade med sexkanter i figurerna 10 och 11. Även efter denna omräkning kvarstår som synes en temperatureffekt som måste bero av andra faktorer. En jämförelse mellan de omräknade värdena och avläsningen vid rätt temperaturinställning på analysatorn visar också att det i analysatorn finns andra temperaturkorrektionsfaktorer inlagda förutom allmänna gaslagen, och att dessa/denna är större för NO_2 än för NO. Trots detta är den kvarstående avvikelsen betydande.

(I alla prov utom detta var den verkliga temperaturen inprogrammerad i Opsis-analysatorn)



Figur 10. Kalibreringskontroller av Opsis. Avläst värde som funktion av temperatur och temp-inställning på Opsis-analysator. Testgas 320 ppm NO, 367 ppm NOx.
(Calibration checks of Opsis. Measured value as a function of gas temperature and temperature setting of Opsis analyzer. Test gas 320 ppm NO, 367 ppm NOx).



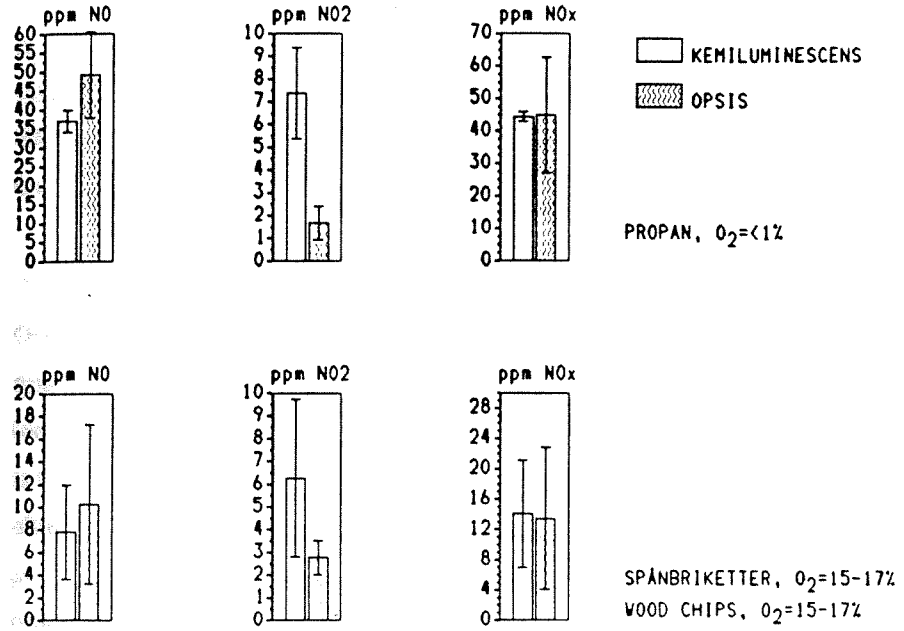
Figur 11. Kalibreringskontroller av Opsis. Avläst värde som funktion av temperatur och temp-inställning på Opsis-analysator. Testgas 320 ppm NO, 367 ppm NOx.
(Calibration checks of Opsis. Measured value as a function of gas temperature and temperature setting of Opsis analyzer. Test gas 320 ppm NO, 367 ppm NOx).

Rökgaser:

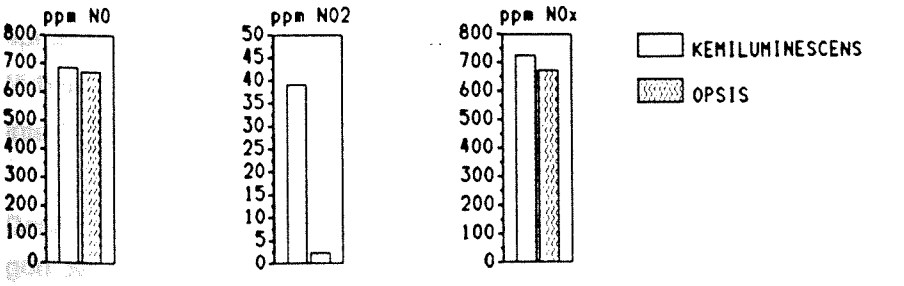
Figur 12 innehåller stapeldiagram för NO, NO_2 och NOx enligt Opsis resp kemiluminescens vid mätningar på rökgaser från förbränning av propan och spånbriketter. Varje mätning pågick c:a 30 minuter och de visade staplarna representerar medelvärden av registreringarna under denna period. De vertikala markeringarna visar spridningen i form av ±1 standardavvikelse. Förbränningen av propan var relativt stabil men spånbriketterna brann med ett ojämnare förlopp. Resultaten visar något överraskande att Opsis mätte högre halter NO än kemiluminiscens. Detta 'kompenserades' av en lägre visad NO_2-halt vilket resulterade i nästan total överensstämmense för NOx. Mätserierna var dock korta och resultaten uppvisar stor spridning på grund av de primitiva förhållandena.

Stora avvikelser för NO_2 vid mätning i rökgas har som tidigare sagts redovisats i olika sammanhang, bla i ref (1)-(2). Som en komplettering visas i figur 13 mätresultat från en tidigare ej redovisad samtidig mätning i rökgaser med Opsis och kemiluminescens. Dessa data härrör från mätningar gjorda med ett annat Opsis-system än det redovisade i denna rapport. Mätningen gjordes i skorstenen (diameter c:a 3,6 m) från en panna som eldades med olja. Rökgas-temperaturen var 137 °C och O_2-halten 4%. Mätvärdena, som är medelvärden under 2 timmars stabil drift, är för Opsis omräknade till torr gas med hjälp av rökgasens fukthalt beräknad med

hjälp av bränsleanalys och O_2-halt . Kemiluminescens-värdena är medelvärde av två parallellkopplade analysatorer av samma typ, anslutna till ett gasberedningssystem med fuktavskiljning i rökgaskylare. Kemiluminescensinstrumenten var samkalibrerade mot samma referensgas medan Opsis-systemet var kalibrerat mot en annan gasflaska.



Figur 12. Medelvärde och standardavvikelse för uppmätta gashalter i rökgaser vid laboratorieförsök med Opsis och kemiluminescens.
(Mean values and standard deviations of measured flue gas concentrations in laboratory experiment with Opsis and chemiluminescence.)



Figur 13. Medelvärde för uppmätta gashalter i rökgaser vid fältmätning med Opsis och kemiluminescens. Oljepanna med O_2=4% och temperatur 137 °C.
(Mean values of measured stack gas concentrations with Opsis and chemiluminescence. Oil fired boiler with O_2=4% and temperature 137 °C).

8. Slutsatser.

I projektet jämfördes Opsis mätsystem och konventionella analysatorer av kemiluminescens- och infraröd absorptionstyp.

Vid laboratoriemätning på gasblandningar bestående av NO, NO_2, N_2, O_2 och CO_2 i olika proportioner har ett temperatursamband påvisats. Detta yttrar sig som ett med stigande temperatur fallande mätvärde hos Opsis-systemet. Vid konstant gashalt föll mätvärdet med i genomsnitt c:a 25 % för NO och c:a 55% för NO_2, vid temperaturintervallet 25-330 °C och NOx-halter mellan c:a 100 och 1250 ppm. NO_2-andelen var 5-20% av total NOx.

Orsaken till temperatursambandet kan ej fastställas undan tillgång till detaljinformationer om Opsis-systemets uppbyggnad. En tänkbar orsak är att de referensspektra som finns lagrade i analysatorn inte är giltiga över ett stort temperaturintervall. Den praktiska konsekvensen av temperatursambandet är att ett och samma analysatorexemplar inte kan användas över ett stort temperaturintervall utan åtgärder. Den enklaste åtgärden är införande av en korrektionskonstant efter kalibreringskontroll med referensgaser vid den aktuella temperaturen. Inom ramen för detta projekt har ej kunnat utrönas om ett sådant förfarande är tillräckligt, eller om det krävs utbyte av referensspektra när mätning skall ske vid avvikande temperaturer.

I tidigare rapporterade jämförelser vid mätning på verkliga rökgaser har Opsis mätt en konstant låg NO_2-halt oberoende av NO-halten, medan kemiluminescensinstrument visat en stigande NO_2-halt (NOx-NO) när NO-halten ökat. Ur den insamlade mängden mätdata har inget sådant samband påvisats vid mätning på gasblandningar. Andra entydiga avvikelser har heller ej påvisats vid variation av gasblandningarnas halt av O_2/CO_2 och NOx eller andelen NO_2 (av NOx).

I laboratoriet gjordes även en jämförelse vid mätning på rökgaser. Insamlade mätdata uppvisar stor spridning på grund av att förbränningen och rökgasprovtagningen utfördes under något primitiva förhållanden. Några säkra slutsatser kan därför ej dras. Det finns dock tendenser till avvikelser som inte förekom vid mätning på gasblandningarna.

Data från en utanför detta projekt genomförd jämförelse i rökgas från en oljepanna visar en relativt god överensstämmelse för NO och en mycket stor avvikelse för NO_2, där Opsis visade mycket lägre värden än kemiluminescens. Avvikelsen svarade väl mot de tidigare rapporterade erfarenheterna (ref 2).

Sammantaget tyder tendenserna från laboratorieförsöket med rökgaser, den ovan nämnda fältmätningen och tidigare erfarenheter på att det uppstår vissa skillnader i mätresultat mellan

Opsis och kemiluminescens, framförallt i uppmätt NO_2-halt. Trots att förhållandena vad gäller temperatur och halter av NO, NO_2, O_2, CO_2 och N_2 vid laboratoriemätningarna på gasblandningar valdes för att efterlikna förhållandena vid fältmätningarna kunde samma avvikelser ej konstateras. Förklaringen till detta måste sålunda sökas i den verkliga rökgasens innehåll av övriga komponenter, som kan reducera Opsis-systemets mätutslag, eller höja de jämförda analysatorprincipernas mätutslag.

Det är inte otänkbart att Opsis-systemet mäter NO_2 korrekt och att kemiluminescensinstrumenten vid sin NOx-mätning kan påverkas av andra föreningar än NO och NO_2. Om detta är ett resultat av konvertertekniken som används för omvandling av NO_2 till NO gäller motvarande också för andra mätprinciper där NO_2 reduceras i konverter för bestämning av NOx. NO_2-konverter förekommer tillsammans med NO-analysatorer av såväl IR- som UV-absorptionstyp.

Detta kommer att bli föremål för fortsatta studier i andra projekt, eftersom korrekta eller i vart fall samstämmiga mätresultat är en nödvändig förutsättning bl.a. i miljöavgiftsammanhang. I en sådan studie kommer mer grundläggande data från mätningar med DOAS att analyseras, t.ex. skillnader i absorptionsspektra vid mätningar på rena gaser resp rökgaser (Värmeforsk projekt B1-033)

9. Referenser.

1. Vesely V, Nyqvist G & Jansson C, 1989: Erfarenheter av rökgasmätning med DOAS-teknik. Naturvårdsverkets rapport 3609 (= Värmeforsk rapport 336). 72 sid.

2. Sjöberg M, 1989: Rökgasanalys med DOAS-teknik. Erfarenheter från provperiod med Opsis mätsystem. Vattenfall Älvkarlebylaboratoriet rapport UL-89:51. 20 sid.

3. Opsis AB, 1988-09-29: Analys av gaser med Opsis-tekniken, ver 1.1. 13 sid.

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk Forskning och utveckling. Stiftelsens forskningsprogram är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem. Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Kraftverksföreningens utvecklingsstiftelse, VAST
- Statens Vattenfallsverk
- Studsvik Energiteknik AB
- Svenska Cellulosa- och Pappersbruksföreningen/Ångpanneföreningen
- Svenska Gasföreningen
- Svenska Värmeverksföreningen
- Tillverkande Industri

Värmeforsk samarbetar med Statens Råd för Byggnadsforskning (BFR), Statens Energiverk och Styrelsen för Teknisk Utveckling.

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING
BOX 6495 · 113 82 STOCKHOLM · TEL: 08 / 34 09 80