VÄRMEFORSK
STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

"SO_3" - mätning i rökgaser - en litteraturstudie

Martin Ferm

BRÄNSLETEKNIK 347

"SO_3" – mätning i rökgaser – en litteraturstudie

Martin Ferm, IVL

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING
BOX 6405 • 113 82 STOCKHOLM • TEL. 08/34 09 80
Juli 1989
ISSN 0282-3772

"SO_3" mätning i rökgaser

Martin Ferm

Göteborg maj 1989

INSTITUTET FÖR VATTEN-

OCH LUFTVÅRDSFORSKNING

Innehållsförteckning

Summary 3
Sammanfattning 4
Inledning 5
Mätmetoder för analys av gasformig svavelsyra 8
    Isopropanolmetoden 10
    Kontrollerad kondensation 12
    Syradaggpunktsbestämning 13
    Övriga metoder 14
Samband mellan H_2SO_4 halt, vattenhalt och syradaggpunkten 14
Jämförelser mellan olika tekniker 14
Återförsäljare av analysutrustning för SO_3 i Sverige 16
För och nackdelar med de tre teknikerna 17
Referenser 18

Summary

When fuel containing sulphur is burned not only SO_2 is formed but also traces of SO_3. SO_3 rapidly combines with water vapour forming gaseous sulphuric acid. The gaseous sulphuric acid may be adsorbed on particles or may condense to liquid sulphuric acid, if the gaseous concentration is high enough compared to the water vapour concentration and the stack gas temperature. Liquid sulphuric acid may lead to severe corrosion problems inside the plant as well as in the close surroundings. In order to obtain a suitable analysis technique for gaseous sulphuric acid or the critical temperature at which liquid sulphuric acid is formed (the acid dew point) a literature review has been carried out. Most of the published articles were found to be very old.

There are mainly two wet chemical techniques for determination of gaseous sulphuric acid (the isopropanol technique and controlled condensation). They exist in a number of variants, manual methods as well as continous instruments. There is also a technique for the direct determination of the acid dew point.

It is difficult to recommend the most suitable commercially available technique for a given situation from information obtained in the literature. It seems, however, that the wet chemical methods are the most accurate and the acid dew point meter is the most simple to use.

Keywords: SO_3, H_2SO_4, corrosion, stack gas, analysis technique, literature review.

Sammanfattning

Vid förbränning av svavelhaltigt bränsle bildas förutom SO_2 även små mängder av SO_3. SO_3 reagerar snabbt med vattenånga till gasformig svavelsyra. Denna kan adsorberas på partiklar eller kondensera till vätskeformig svavelsyra om halten är tillräckligt hög i förhållande till fuktigheten och temperaturen i rökgasen. Vätskeformig svavelsyra kan leda till svåra korrosionsproblem både i och strax utanför anläggningen. För att få fram lämplig mätteknik för gasformig svavelsyra eller den kritiska temperaturen där vätskeformig svavelsyra bildas (syradaggpunkten) har en litteraturstudie genomförts. De flesta av de arbeten som publicerats visade sig vara mycket gamla.

Det finns huvudsakligen två våtkemiska tekniker för svavelsyrabestämning (isopropanolmetoden och kontrollerad kondensation). De finns i en mängd utföranden både som manuella metoder och som kontinuerliga instrument. Dessutom finns det en teknik att direkt bestämma syradaggpunkten.

Det är svårt att ur litteraturuppgifter och kontakt med återförsäljare säga vilken av de nu kommersiellt tillgängliga teknikerna som är lämpligast i olika situationer. Det verkar dock som att de våtkemiska är noggrannast och syradaggpunktsmätaren den enklaste att använda.

Nyckelord: SO_3, H_2SO_4, korrosion, rökgas, analysmetoder, litteraturstudie

Inledning

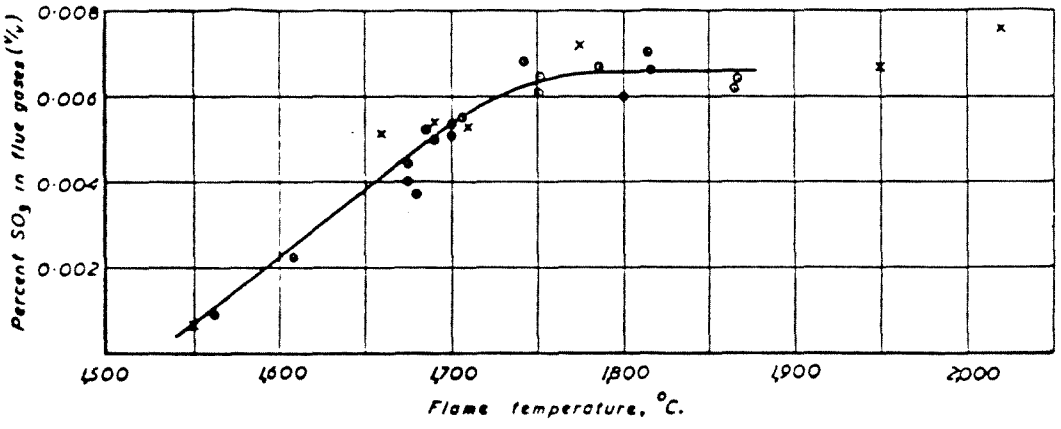
Icke metaller bildar vid förbränning sura och ofta gasformiga oxider medan metaller bildar basiska ofta fasta oxider. Ju högre oxidationstalet hos en viss ickemetall är desto surare (och mer vattenlöslig) blir oxiden. När svavelhaltigt bränsle eldas bildas huvudsakligen SO_2 av svavlet. SO_3 är termodynamiskt stabilare än SO_2, särskilt vid låga temperaturer men reaktion 1 är så långsam vid låga temperaturer att den saknar betydelse (1).

$$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightarrow SO_3 \qquad (1)$$

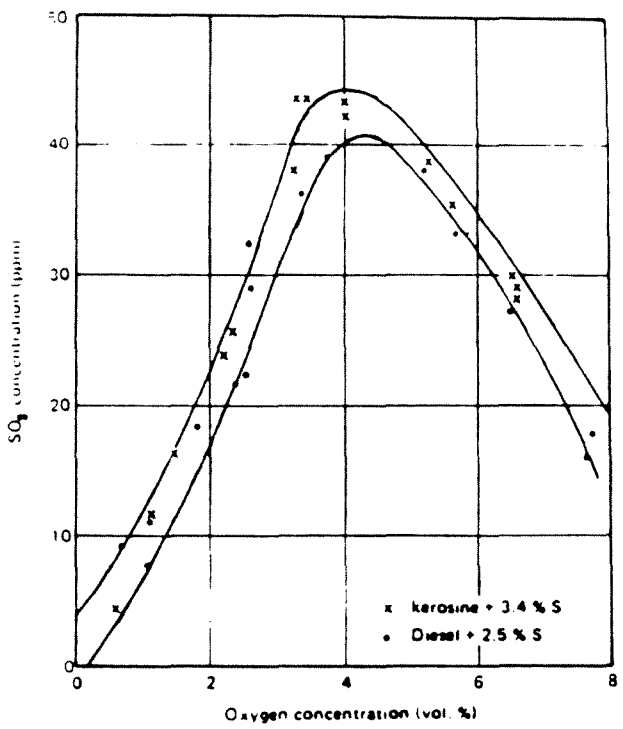
Reaktionen med syreradikaler vilka bildas i lågan är mycket snabbare (2,3). Där sker reaktionen

$$SO_2 + O \rightarrow SO_3 \qquad (2)$$

Andelen bildad SO_3 ökar bl.a. med temperaturen och syreöverskottet (4, 5). Se figur 1 och 2.



Figur 1. Bildad SO_3-halt som funktion av flamtemperaturen (5)
Formed SO_3 -concentration as a function of the flame temperature (5).



Figur 2. Luftöverskottets inverkan på bildad SO_3-halt (5).
Influence of excess air on the generation of SO_3-concentration (5).

Mindre än 5% S(VI) i förhållande till S(IV) brukar dock bildas.

Den bildade svaveltrioxiden kan inte existera i fritt tillstånd om spår av vattenånga finns. Gasformig svavelsyra bildas istället (6) genom den snabba reaktionen.

$$SO_3(g) + H_2O(g) \rightarrow H_2SO_4(g) \qquad (3)$$

Reaktionen är mycket starkt förskjuten till höger vilket enkelt kan verifieras med tabellerade ΔG^o -värden (7). I dagligt tal och i nästan all litteratur talar man märkligt nog endast om SO_3 i rökgaser i stället för H_2SO_4.

Den bildade svavelsyran reagerar med basiska partiklar. Vid ex koleldning blir partiklarna mycket basiska. Om det efter reaktionen med partiklarna finns gasformig svavelsyra kvar så kan kondensation med vattenånga ske enligt den relativt långsamma (8) reaktionen.

$$H_2SO_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^- \qquad (4)$$

P.g.a Kelvin-effekten behövs en stor övermättnad för att kondensation ska ske. På partiklar och andra ytor sker emellertid kondensationen utan övermättnads - fenomen. (Kondensation kan aldrig ske över kokpunkten för 100%ig svavelsyra, vilken är 370°C).

Vid kondensationen bildas små droppar av ungefär 60-80%ig H_2SO_4. I rökgasen är $P_{H2O} >> P_{H2SO4}$ varför svavelsyrahalten i dessa droppar endast beror av temperaturen och fuktigheten och ej av P_{H2SO4} (8). Dessa droppar är mycket korrosiva och kan orsaka stora skador på anläggningen. Dessutom kan H_2SO_4 utsläpp i form av sura sotflak vara ett problem i närområdet kring anläggningen. Korrosiviteten är proportionell mot H_3O^+ aktiviteten (9). Vid rumstemperatur erhålles ett max vid 30%ig H_2SO_4.
Partialtrycket av H_2SO_4 kan inte överstiga jämviktsvärdet för reaktion 4 om partiklar eller väggar finns närvarande. Om partialtrycket är lägre än jämviktsvärdet så bildas inga svavelsyradroppar. Gränsen för om reaktion 4 ska ske är både en funktion av temperatur, vattenånghalt och gasformig H_2SO_4 -halt. Om två av parametrarna är kända kan den tredje beräknas. För en given "SO_3-halt" och fuktighet finns det således en temperatur (vilken är högre än vattnets daggpunkt) som inte får underskridas om man vill undvika kondensation av svavelsyra. Denna temperatur kallas för syradaggpunkten.

Fenomenet upptäcktes 1929 av Johnstone. Alla vattenlösliga gaser har en sådan daggpunktsförhöjning. I rökgaser är den dock högst för SO_3 (10). Syradaggpunkten har därför betydelse för ekonomin och utsläppen för en förbränningsanläggning i och med att man inte kan ta ut mer värme ur rökgaserna än vad som motsvarar syradaggpunkten (man brukar ha en marginal av ca 10-20°C över denna).

Svavelsyrabildning är ett svårare problem vid oljeeldning än vid koleldning därför att kolet innehåller en del kalcium som med SO_3 ger neutrala sulfatpartiklar. Ett sätt att lösa problemen vid oljeeldning är att tillsätta en metalloxid i form av MgO - suspension till rökgasen.
Samtidig eldning av naturgas och olja ger mer SO_3 än om de eldas var för sig (Personligt meddelande från Franz Lehr).

Eftersom svavelsyrabildning både är ett miljöproblem och ett ekonomiskt problem (antingen p.g.a. korrosion eller sämre verkningsgrad) är det således viktigt att ha tillgång till noggrann och tillförlitlig teknik för att mäta "SO_3" -halten. Föreliggande arbete är en litteraturstudie över metoder för att mäta SO_3-halten i rökgaser samt en utvärdering av metodernas för- och nackdelar. Arbetet har tillkommit på initiativ av Gunnar Nyquist på Statens naturvårdsverk och finansierats av Stiftelsen för värmeteknisk forskning.

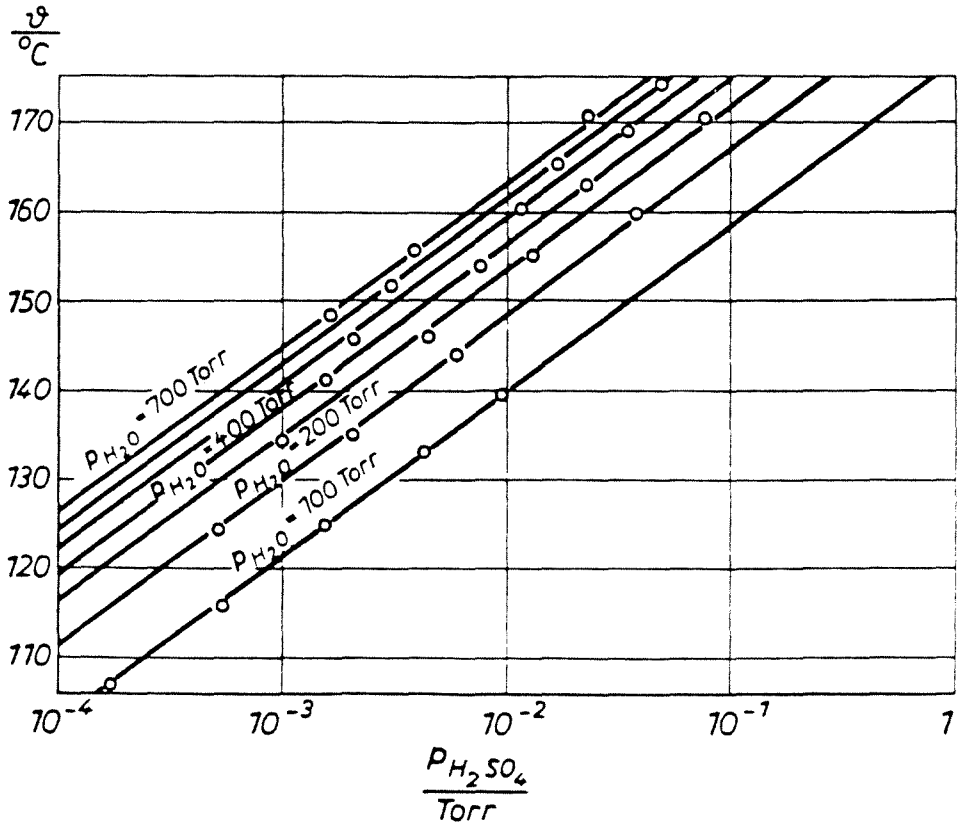
Mätmetoder för analys av gasformig svavelsyra

I den litteratur som handlar om mätningar av SO_3 i rökgaser eller sambandet mellan syradaggpunkt och "SO_3" och H_2O-halt har man huvudsakligen använt sig av tre analysmetoder. I två av dessa mäter man halten gasformig svavelsyra. Metoderna existerar i ett flertal varianter med olika design på provtagningsutrustning och olika analysmetoder för den kondenserade fasen. Ibland mäts H^+-halten och ibland SO_4^{2-}-halten.

Med den tredje metoden mäts "SO_3" -halten indirekt. Man mäter då syradaggpunkten. Ur den kan sedan halten gasformig svavelsyra beräknas ur sambandet mellan P_{H2SO4}, P_{H2O} och syradaggpunkten. Det sistnämnda sambandet har antingen beräknats ur rökgasmätningar eller laboratorieförsök i vilken man kontinuerligt förångat svavelsyra i en luftström och mätt syradaggpunkten. Svavelsyra och vattenhalten har då antingen beräknats ur luftflödet och svavelsyratillsatsen eller mätts med någon av de analytiska metoderna. Eftersom syftet med SO_3 mätningar i rökgaser ofta är att få fram en daggpunkt så blir kännedomen om sambandet mellan de tre storheterna, dvs jämviktskonstanten för ekvation 4, av central betydelse.

Eftersom daggpunktsbestämning också kan ses som en indirekt metod för SO_3-analys så beror resultatet av vilket samband som har använts. Följande enkla samband (11) har visat sig väl anpassat till de mest noggranna mätserierna. I ekvation 5 är "partialtrycken" uttryckta som kvoten mellan partilatrycken och lufttrycket. För H_2SO_4 används vanligen miljondelar (ppm) och för vattenånga hundradelar (%).

$$t\,(°C) = 18{,}7 \cdot \log P_{H2SO4}\,(ppm) + 27{,}6 \cdot \log P_{H2O}\,(vol\%) + 88{,}4 \qquad (5)$$



Figur 3. Syradaggpunkt som funktion av gasformig H_2SO_4-halt vid olika vattenånghalter.
Acid dew point as a function of gaseous H_2SO_4-concentration at different water vapour concentrations.

Som synes är syradaggpunkten logaritmiskt beroende av gashalterna och mer av vattenhalten än av svavelsyrahalten. Syradaggpunkten brukar vanligtvis ligga i intervallet 110-160°C.
En viktig konsekvens är att om man kan mäta H_2SO_4- halten med en noggrannhet av 5% så kan syradaggpunkten bestämmas på 0,4°C när, under förutsättning att vattenhalten och ovanstående formler är korrekta. Ett relativt fel i vattenhalten av 5% påverkar syradaggpunkten med 0,6°C. Omvänt så gäller för den indirekta mätningen av H_2SO_4- halten att ett fel i syradaggpunkten av 1°C ger fel i "SO_3"halten av 13%. Avvikelserna mellan olika formler varierar dock med upp till 20°C!

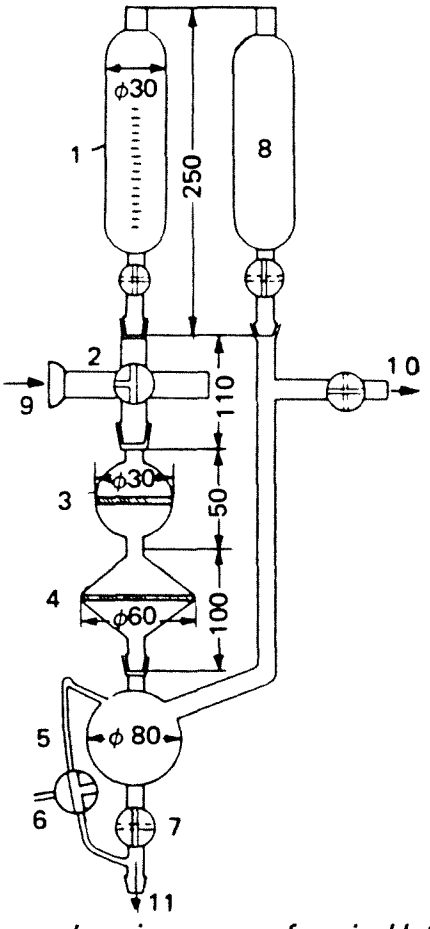
Isopropanolmetoden

Metoden beskrevs först av Flint 1948 (12). Som tidigare nämnts är lösligheten i vatten av SO_3 högre än vad den är för SO_2. Lösligheten av den senare är dock starkt pH-beroende och minskar i sur lösning. Som tidigare nämnts var oxidationshastigheten av SO_2 med O_2 låg i gasfas, den är emellertid större i vätskefas. Oxidationshastigheten avtar dock med vattnets pH (13). Vissa alkoholer kan inhibera reaktionen (14). I föreliggande metod har man valt att använda en azeotrop 80%ig blandning av isopropanol (IPA) i vatten. Gastvättflaskor användes tidigt för att tvätta ut gaser. Trots SO_3's höga löslighet i vatten är det mycket svårt att tvätta ut den i en tvättflaska med vatten därför att mycket små H_2SO_4 droppar bildas när gasen kommer i kontakt med en hög vattenånghalt ovanför vätskeytan. Dessa droppar går delvis rätt genom flaskan (15). Man kan inte förbättra eller ens mäta adsorptionseffektiviteten med flera flaskor i serie eftersom dropparna passerar rätt igenom dessa också. Absorptionseffektiviteten höjs när man använder ett lösningsmedel med låg vattenhalt (såsom IPA-lösningen), eftersom gasen då når fram till vätskan. Det kan dock vara ett problem även för 80%ig IPA (Enligt Rault's lag är vattenångtrycket proportionellt mot molbråket av vatten i lösningen vilket här motsvarar 40%). Användandet av 80%ig IPA bör därför kombineras med ett filter i stället för en gastvättflaska (16).

Olika varianter med partikelfilter i kombination med gastvättflaskor (12) har använts. Om man använder sig av 100%ig IPA så kan absorptionen av SO_3 ske kvantitativt i en gastvättflaska (17, 18). Man har använt sig av en neutral lösning därför att en hög H^+- halt förhindrar IPA's inhibering.

Efter provtagning avlägsnas löst SO_2 från isopropanollösningen genom att saltsyra tillsätts och kvävgas bubblas genom tvättflaskan. Lösningens svavelsyrahalt analyseras därefter antingen genom att H^+-halten bestäms genom titrering (i detta fall tillsätts aldrig saltsyra) eller att sulfathalten bestäms gravimetriskt, spektrofotometriskt eller titrimetriskt. På senare tid har sulfathalten även analyserats med jonkromatografi vilket är en betydligt säkrare metod (17). Nackdelarna med isopropanolmetoden är att röken innehåller sulfatpartiklar vilka måste avlägsnas först utan att $H_2SO_4(g)$ går förlorad (19) samt att absorberad SO_2 kan oxideras till sulfat. Vid filtrering kan SO_3 adsorberas i filterhållaren eller på filtret om dessa är gjorda av olämpligt material eller har för låg temperatur. Dessutom kan SO_3 reagera med rökgaspartiklar på filtret. Stora förluster (upp till 50%) har konstaterats (20). Trots att lösligheten av SO_2 är låg så kan felet bli stort därför att halten är mer

än 20 gånger så hög som H_2SO_4- halten. Löst SO_2 kan även oxideras katalytiskt om rökpartiklar innehållande metallsalter (främst Mn och Fe) deponerats i tvättflaskan. Hastigheten varmed gasformig SO_2 och H_2SO_4 adsorberas på alkaliska partiklar beror till stor del på massöverföringen mellan gas och partiklar. Den ökar när gasen passerar genom ett partikelfilter. Dessutom kan H_2SO_4(g) absorberas av filtermaterialet. Det är allmänt känt att glasfiberfilter har en alkalisk karaktär och lätt absorberar sura gaser (21). Det bästa anses vara ett upphettat kvartsfiberfilter. Isopropanolmetoden finns i många varianter, även kontinuerliga automatiska (22), i vilka SO_2 interferensen kan vara lägre eftersom lösningen analyseras direkt utan lagring. En noggrann beskrivning finns gjord av tyska VDI (16). Se fig. 4.



Figur 4. Utrustning för provtagning av gasformig H_2SO_4 enligt VDI's beskrivning av isopropanolmetoden. 1)Förrådsbehållare 2)Trevägsventil 3) Sintrat glasfilter D2 4) Sintrat glasfilter D3 5) Rundkolv 6) Luftningsventil 7)Avstängningsventil 8) Förrådsventil 9) Provgas in 10) Provgas ut 11) Anslutning för Erlenmeyerkolv

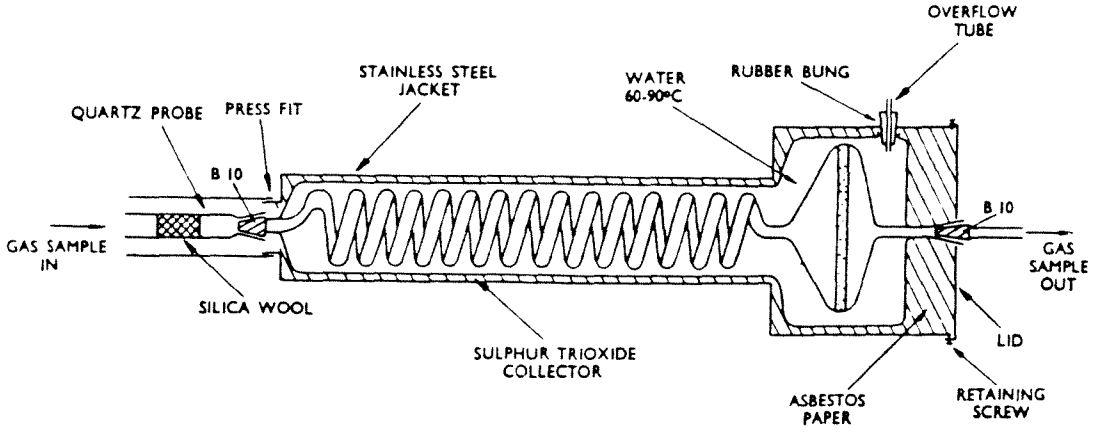
Equipment used for sampling gaseous H_2SO_4 according to the VDI description of the isopropanol technique 1) Supply vessel 2) Three-way valve 3) Glass frit D2 4) Glass frit D3 5) Spherical vessel 6) Vent cock 8) Supply vessel 2 9) Sample gas entry 10) Sample gas exit 11) Ground-glass joint for Erlenmeyer flask

Metoden finns även beskriven i ett SNV-meddelande (23) och av EPA (24). Det är även viktigt att man använder en peroxidfri isopropanol. Test på peroxider kan göras genom att tillsätta KI och se om fri jod bildas (24).

Kontrollerad kondensation

Rökgaserna kyls ner till en temperatur mellan vattnets daggpunkt och syradaggpunkten varefter kondensatet analyseras. Principen användes första gången 1936 (25) men kom till användning först efter det att Goksøyr och Ross vid Shell Research Ltd förbättrat den 1962 (26). Den kallas för övrigt ibland för Shellmetoden. Rökgasen kyls ned i en termostaterad spiral varefter den passerar igenom ett sintrat glasfilter. Kylare och filter sköljs sedan med vatten innehållande vätmedel (5% isopropanol) varefter lösningen analyseras.

Metoden är relativt snabb och praktisk. En fördel med tekniken är att kondensatet blir mycket koncentrerat (ungefär 50%ig H_2SO_4) och därmed surt, vilket minskar risken för SO_2 interferens. Även här måste man använda sig av ett förfilter vilket kan ge upphov till förluster av gasformig svavelsyra (se förra avsnittet).

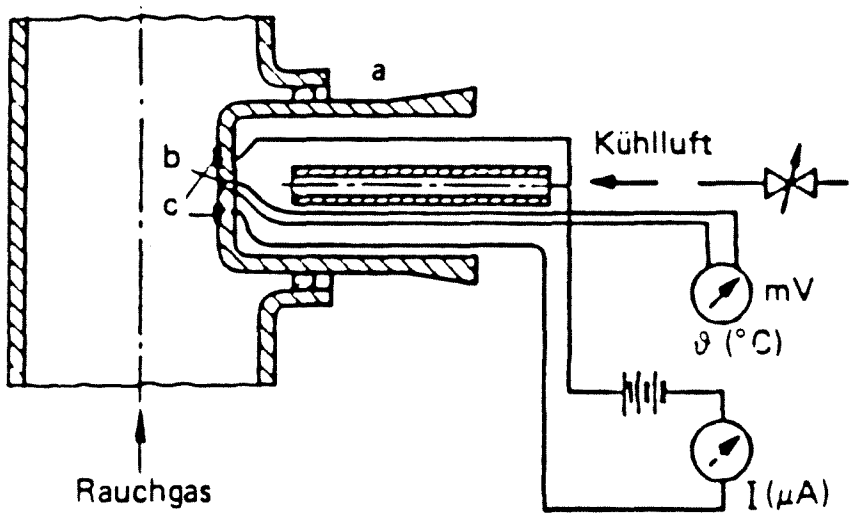


Figur 5. Utrustning för provtagning av gasformig H_2SO_4 enligt kontrollerad kondensationsmetoden.
Equipment used for sampling gaseous H_2SO_4 according to the controlled condensation technique.

Metoden återfinns även i senare beskrivningar (27, 28) och finns också i automatiska varianter (29, 30). Metoden finns också beskriven i tidigare nämnda SNV rapport (23).

Syradaggpunktsbestämning

Syradaggpunkten (temperaturen) bestäms genom att en glassond, vilken är kyld med luft på ena sidan, förs in i rökgasen. Yttersidan har elektroder för mätning av elektrisk ledningsförmåga och temperatur. se fig. 6. Kylluftens temperatur sänks och dess ledningsförmågan ökar p.g.a. att svavelsyradimma kondenseras. Syradagg - punkten avläses när ledningsförmågan ökar.



Figur 6. Syradaggpunktsmätare baserad på principen att (elektriska) ledningsförmågan mäts på den kondenserade syrafilmen a) mätsond b) termoelement c) elektrod.
Acid dew point meter based on the principle that the conductivity is measured on the condensed acid film a) probe b) thermo element c) electrode.

Metoden beskrevs första gången av Johnstone, antagligen omkring 1929 i en svåråtkomlig artikel. Hans apparatur finns dock återgiven i en senare översiktsartikel (31). Fördelarna med tekniken är att apparaturen är robust, driftspersonalen kan sköta den, resultat erhålles med det samma, samt att inget förfilter behövs. Man kan dock få problem vid höga stofthalter. Även automatiska varianter finns. Sonden rengöres då genom tryckluft, temperaturhöjning eller spolning med vatten. Ett flertal artiklar vilka behandlar tekniken finns (1, 2, 5, 9, 17, 32). Syradaggpunktstemperaturen kan utvärderas på olika sätt, antingen som temperaturen när ledningsförmågan börjar öka eller på olika vis ur filmbildnings-hastigheten dvs ledningsförmågans tidsderivata. Olika resultat erhålles med olika sensorer och olika utvärderingssätt (5). Det är därför svårt att få någon precision i mätningen, särskilt om SO_3-halten sedan ska beräknas.

Övriga metoder

I en metod absorberas rökgaser i en alkalisk lösning (33). Metoden döms dock ut eftersom SO_2 då interfererar genom högre absorption och oxidation i lösningen. En annan metod baserar sig på adsorption på en fast termostaterad fas, nämligen NaCl (34). Man använder sig av finkornig NaCl fasthållen av kvartsullproppar i en kylare. Efter provtagningen löses saltet upp i destillerat vatten och titreras med NaOH. Det verkar dock vettigare att bestämma sulfatmängden eftersom vätejoner kan förloras som flyktig HCl enligt

$$H_2SO_4(g) + NaCl(s) \rightarrow NaHSO_4(s) + HCl(g) \qquad (6)$$

I metoden har man räknat med att man får $2H^+$ per H_2SO_4.
Metoden ser lovande ut därför att man med fasta sorbenters hjälp kan komma bort från filtreringen genom så kallad denuderteknik. Ett rör beläggs då invändigt med ett tunt lager av saltet och luften sugs genom röret. Partiklarna går rakt igenom medan gasen diffunderar till väggen och fastnar. Det finns ett liknande problem i den yttre miljön när man vill analysera gasformig HNO_3 utan interferens från NO_2. Den bästa tekniken som finns idag baserar sig på en denuder belagd med NaCl (35). Alkaliska beläggningar har här visat sig ge interferens från NO_2.

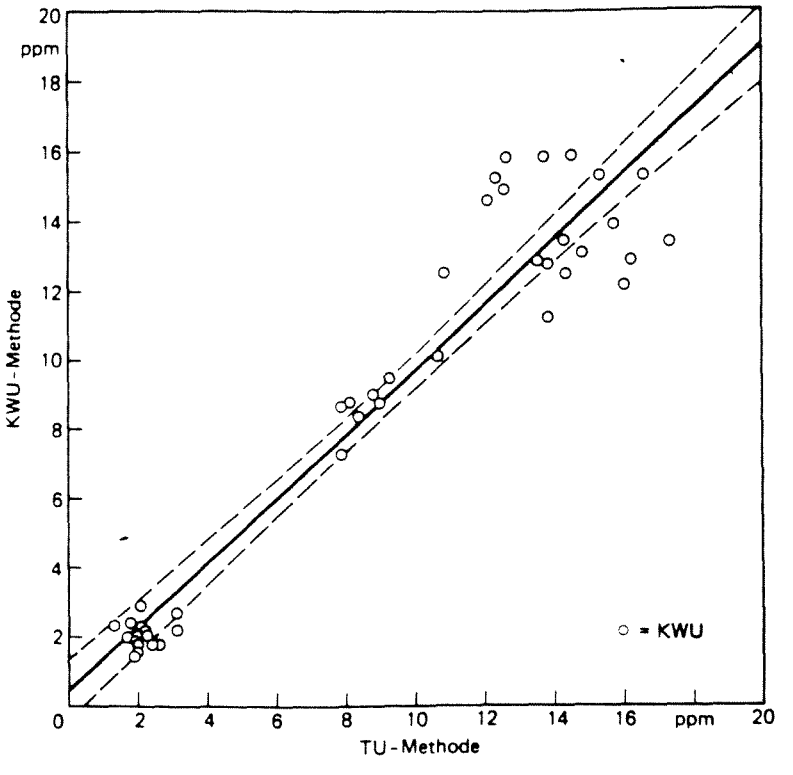
Samband mellan H_2SO_4 halt, vattenhalt och syradaggpunkten

Ett flertal formler för sambandet mellan syradaggpunkten och halterna av H_2SO_4 och H_2O finns publicerade. De skiljer sig dels genom principer att anpassa data till en formel men framförallt genom att olika mätdata ligger till grund. Mätdata har i regel alltid tagits fram i laboratorium med hjälp av syntetisk rökgas gjord från förångad svavelsyralösning. Flera mätserier finns tabellerade (11, 36, 37, 38).

Jämförelser mellan olika tekniker

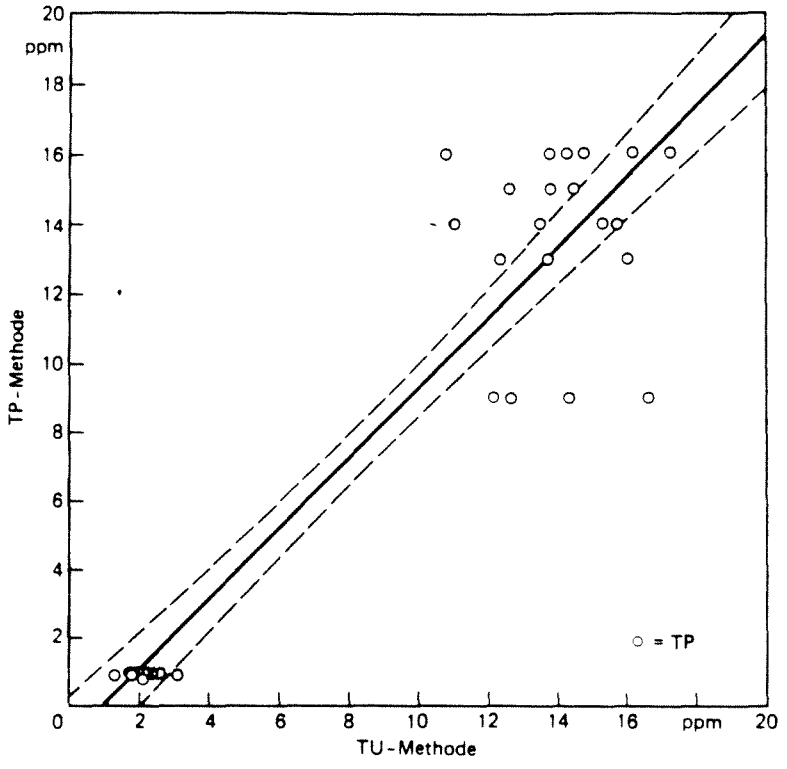
Kontrollerad kondensation och isopropanoltekniken har använts parallellt på rökgaser i flera publikationer. God överensstämmelse (ca 5%) erhölls i en tidig studie där metoderna jämfördes i lab där SO_2 och propan förbrändes (26).

Jämförelse av precisionen dvs reproducerbarheten med samma metod (39) visade sig i förbränningsanläggningen att kontrollerad kondensation gav bättre reproducerbarhet (≈4%) än IPA kombinerad med bariumkloranilatbestämning (≈11%). Det är en allmän uppfattning att kontrollerad kondensation ger ett noggrannare resultat (ex 32). Större avvikelser har erhållits i en lab.studie på syntetisk luft (40). Här togs även NaCl-metoden med, vilken stämde bättre med kontrollerad kondensation än vad IPA-metoden gjorde. Tre jämförande mätningar har gjorts på 80-talet. I en studie på syntetisk gasblandning jämfördes ett kontinuerligt instrument (Severin Science SO_3 monitor) baserad på IPA med kontrollerad kondensation varvid avvikelser kring 5% erhölls (22). Jämförelse har också gjorts vid ett oljekraftverk (17). Överensstämmelsen inom ca 10% erhölls då. Se fig. 7. Även syradaggpunktssond jämfördes med IPA metoden. Då erhölls som väntat något sämre resultat (ca 30%) se fig. 8. Syradaggpunktssond (kontinuerlig) har jämförts med kontrollerad kondensation i en annan studie (1).



Figur 7. Jämförelse mellan två tekniker för att mäta halten gasformig H_2SO_4 vid ett oljekraftverk. KWU = Kontrollerad kondensation, TU = isopropanolmetoden (100 %-ig IPA).

Intercomparison between two techniques to measure the gaseous H_2SO_4 concentration in an oil-fired power plant. KWU = The controlled condensation technique, TU = The isopropanol technique (100 % IPA).



Figur 8. Jämförande mätning mellan syradagpunktsmätare (TP) och isopropanolmetoden (TU) i samma studie som i figur 7.

Comparison between an acid dew point probe (TP) and the isopropanol method (TU) in the same experiment as figure 7.

Återförsäljare av analysutrustning för SO_3 i Sverige:

Telefonkontakt har tagits med samtliga återförsäljare av utrustning för analys av rökgaser som finns namngivna i produktregistret samt två stycken energiverk. Endast två återförsäljare av instrument hittades då. Den ena (41) säljer en manuell (Land Modell 200) och en automatisk (Land Modell 410W) syradaggpunktsmätare. Priset för dessa är ca 80 000 resp. 120 000 kr. Den andra (42) säljer ett kontinuerligt instrument (SSL SO_3monitor) baserat på isopropanolmetoden. Instrumentet är utvecklat vid CEGB i England och kostar ca 155 000 kr i Sverige. Ett möte med Felix Lehr (direktör från Pentomag AG i Basel, Schweiz) har anordnats då han besökte Sverige. Han rekommenderade SSLSO_3 för noggrannare mätningar. Den kräver dock personal med instrumentvana och kan fungera utan tillsyn i max 2 dygn. Mätintervallet är 1-50 ppm. Han kände inte till några färdiga manuella utrustningar utan de får sättas ihop av olika glasdelar av var och en som

vill mäta SO_3. Inga återförsäljare av laboratorieglas som jag har varit i kontakt med har heller haft eller känt till någon färdig utrustning. Direktör Felix Lehr hade inte tillgång till någon rapport rörande jämförelser mellan $SSLSO_3$ monitorn och andra metoder. Instrumentet som kallades Severn Science monitor (22) verkar dock vara identiskt med $SSLSO_3$ (se förra avsnittet).

För och nackdelar med de tre teknikerna

De båda våtkemiska mätprinciperna verkar, trots att de filtrerar rökgasen och därmed kan förlora en del H_2SO_4, vara de mest noggranna. SO_2 kan dock vid höga haltkvoter SO_2/H_2SO_4 ge ett positivt fel i den manuella isopropanolmetoden. Det verkar därför som om kontrollerad kondensation är den noggrannaste manuella tekniken i alla sammanhang. Den manuella ispopropanolmetoden finns i ett flertal varianter. De bästa verkar vara den där gasen absorberas på ett IPA indränkt filter (16) eller den där gastvättflaskor med 100%ig isopropanol används (17). Minsta förlusterna uppstår när rögkasen filtreras genom ett kvartsfiberfilter monterat i en upphettad sond. Eventuellt bör sonden ventileras med rökgas innan provtagningen startar. Den noggrannaste analysmetoden är utan tvivel jonkromatografi. En jonkromatograf är emellertid så dyr att den knappast kan införskaffas endast för SO_3-mätningar. En nackdel med de manuella metoderna är att resultaten inte erhålles direkt, utan först efter analys i laboratoriet. Kontinuerliga instrument har utvecklats för de bägge våtkemiska priniciperna. Endast instrument baserat på isopropanolmetoden verkar finnas tillgängliga i Sverige nu. Den absolut enklaste tekniken att använda är syradaggpunktsmätning. Man behöver ingen instrument-vana. Metoden fungerar över hela tänkbara haltintervallet. Det finns ingen undre eller övre detektionsgräns. Instrumentet behöver inte kalibreras. Det är mycket enkelt att mäta temperatur med en stor noggrannhet. Det är emellertid besvärligare att definiera syradaggpunkten. Mätningen försvåras om stoftet är elektriskt ledande (gäller speciellt vid koleldning). I vissa fall kan onoggrannheten röra sig om ca 10°C. Om man vill uttrycka resultatet som en SO_3- halt blir osäkerheten mycket stor dels på grund av de exponentiella beroendet av syradaggpunkten och dels p.g.a. osäkerheten i det använda sambandet mellan syradaggpunkten och SO_3- halten. Men oftast är det ju just syradaggpunkten man vill veta. En klar fördel med tekniken är att man verkligen mäter syradaggpunkten antingen den är orsakad av H_2SO_4 eller någon annan syra. Vid exempelvis vedeldning bildas mycket organiska syror medan H_2SO_4 halten förblir låg.

Värmekraftanläggningar skaffar ofta endast en av teknikerna och kan därför inte jämföra dem. I de fall som flera typer har införskaffats så stannar informationen ofta hos energiproducenten. Återförsäljare av instrument har därför inte mycket jämförande information att ge.

För att kunna ge ett bättre svar på vilken teknik som är bäst lämpad i olika situationer bör en jämförande fältstudie utföras, där frågor såsom kostnader, tillförlitlighet, reproducerbarhet, tidsåtgång, osv undersöks med de instrument eller utrustningar som idag finns på marknaden. Vid manuell provtagning bör man eventuellt även pröva olika analysmetoder. Jonkromatografi kan då användas som en referensmetod.

Referenser

1. Struschka, M. und Baumbach, G. (1986)
Säuretaupunktsmessung in Feurungsabgasen. *BWK* **38**, 288-291.

2. Dooley, A. and Whittingham, G. (1946)
The oxidation of sulphur dioxide in gas flames. *Trans Faraday Soc.* **42**, 354-366

3. Hunter, S.C. (1982)
Formation of SO_3 in gas turbines. *Journal of Engineering for Power* **104**, 44-51.

4. Sten, L. (1984)
Mätning av svavelsyradaggpunkt. Arbetsgruppen för Drifterfarenhet från Värmeanläggningar. Konferens nr 14.

5. Struschka, M. und Baumbach, G. (1986)
Messtechnik für die säuretaupunktsmessung in Feuerungsabgasen *VDI-Fortschrittberichte* Reihe 19 Nr 2, 118 pp.

6. Goodeve, C.F., Eastman , A.S. and Dooley, A. (1934)
The reaction between sulphur trioxide and water vapours and a new periodic phenomenon. *Trans Faraday Soc.* **30**, 1127-1133

7. Chase et al. (1985)
JANAF Thermochemical Tables. Third Edition Part II, Cr-Zr

8. Taylor, H.D. (1951)
The condensation of sulphuric acid on cooled surfaces exposed to hot gases containing sulphur trioxide. *Trans Faraday. Soc.* **47**, 1114-1120

9. VGB (1967)
Rauchgastaupunkt und Niedertemperaturkorrosion - Meßverfahren.
Verinigung der Grosskesselbesitzer E.V. (VGB) Essen. Merkblatt nr. 17

10. Müller, P. (1958)
Beitrag zur Frage des Einflusses der Schwefelsäure auf die Rauchgas - Taupunkttemperatur. *Chemie-Ing.-Techn.* **31**, 345-351

11. Haase, R. und Borgmann, H.-W. (1962)
Präzisionsmessungen zur Ermittlung von Säuretaupunkten *VGB* **76**, 16-19

12. Flint, D. (1948)
A method for the determination of small concentrations of SO_3 in the presence of larger concentrations of SO_2. *J. Soc. Chem. Ind.* **67**, 2-5

13. Penkett, S.A., Jones, B.M.R., Brice, K.A. and Eggleton, A.E.J. (1979)
The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidizing sulphur dioxide in cloud and rainwater. *Atmospheric Environment* **13**, 123-137

14. Alyea, H.N. and Bäckström, H.L.J. (1929)
The inhibitive action of alcohols on the oxidation of sodium sulfite.
J. Amer. Chem. Soc. **51**, 90-109

15. Dooley, A. and Goodeve, C.F. (1936)
On sulphuric acid mist. *Trans. Faraday Soc.* **32**, 1209-1218

16. VDI (1985)
Measurement of gaseous emissions. Measurement of the sulphur-trioxide concentration. 2-propanol method VDI 2462. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft. Band 5, Blatt 7

17. Israël, G.W. und Kapolka, G.S. (1987)
Schwefeltrioxidbestimmung bei hohen Schwefeldioxidkonzentrationen in Grossfeuerungsanlagen. *Staub/Umwelt* ML7-ML10

18. Lieback, J.U. (1988)
Schutz durch Staub. *Energi Spectrum.* Februar, 38-44

19.Maddalone, R.F., Newton, S.F., Rhudy, R.G. and Statnick R.M. (1979)
Laboratory and field evaluation of the controlled condensation system for SO_3 measurements in flue gas streams. *J.A.P.C.A.* **29**, 626-631

20. Jain, A.K., Blosser, R.O., and Oglesby, H.S. (1978)
Measurement of SO_3 /H_2SO_4 concentration in Kraft Recovery Furnace Stack Gas Using Controlled Condensation. Proc. Primary Sulfate Emissions from combustion sources Volume 1 Measured Technology PB-287436 pp 41-52

21. Barton, S.C. and McAdie, H.G. (1970)
Preparation of glass fiber filters for sulphuric acid aerosol collection.
Env. Sci. & Technol. **4**, 769-770

22. Jackson, P.J., Hilton. D.A. and Budderey, J.H. (1981)
Continuous measurement of sulphuric acid vapour in combustion gases using a portable automatic monitor. *J. Institute of Energy* **54**, 124-135

23. Hellèn, G. (1984)
Mätning av svavel- och kväveoxider i utsläpp till luft från fasta anläggningar. SNV PM 1822

24. EPA (1987)
Method 8 - Determination of sulphuric acid mist and sulphur dioxide emissions from stationary sources. Federal register, Standards of Performance for New Stationary Sources. CFR Ch.I (7-1-87 Edition) 628-636

25.Goodeve, C.F. (1936)
The removal of mist by centrifugal methods. *Trans. Faraday Soc.* **32**, 1218-1223

26 .Goksøyr, H. and Ross, K. (1962)
The determination of sulphur trioxide in flue gases. *J. Inst. Fuel* **255**, 177-179

27. Lisle, E.S. and Sensenbaugh, J.D. (1965)
The determination of sulphur trioxide and acid dew point in flue gases.
Combustion (Jan). 12-16

28. Chory, J.P. (1962)
Methode zur quantitativen Bestimmung von SO_3 und SO_2 in Rauchgasen.
BWK **14**, 601-603

29. Nacovsky, W. (1965)
Determination of Sulphur Trioxide in Stack Gases On-Stream. Automation in Analytical Chemistry. Technicon Symp. New York pp. 224-227

30. Richter, E. und Sattelberger, S. (1972)
Automatische Bestimmung von SO_3-konzentrationen
in Rauchgasen. *Brennst.-Wärme-Kraft* **24**, 339-342

31. Weichert, R. (1962)
Die Taupunktmessung von Rauchgasen. *Energie* **14**, 415-419

32. Schneider, W. (1971)
Die automatische Bestimmung des SO_3-Gehaltes und des Schwefelsäuretaupunktes von Rauchgas. *Energietechnik* **21**, 505-509

33. Urone, P. (1974)
Source and ambient air analysis for sulphur trioxide and sulphuric acid: A state-of-the-art report. *Health Lab. Sci.* **11**, 246-255

34. Schneider, W. (1968)
Einfaches Gerät zur Bestimmung von Schwefeloxiden in Rauch- und Abgasen.
Chem. Techn. **20**, 299-300

35. Perrino, C., DeSantis, F. and Febo, A. (1988)
Criteria for the choice of a denuder sampling technique devoted to the merasurement of atmospheric nitrous and nitric acids.
To be published.

36. Taylor A.A. (1942)
Relation between dewpoint and the concentration of sulphuric acid in flue gases. *J. Inst. Fuel* **16**, 25-28

37. Halstead, W.D. and Talbot, J.R.W. (1980)
The sulphuric acid dewpoint in power station flue gases. *J. Inst. Energy* **53**, 142-145

38. Evans, F.D. and Targett, B.H. (1978)
Some applications of the ultramicrobalance to power station flue gas research. *Thermochimica Acta* **24**, 281-291

39.Berger, A.W., Driscoll, J.N. and Morgenstern, P. (1972)
Review and statistical analysis of stack sampling procedures for the sulphur and nitrogen oxides on fossil fuel combustion. *Am. Ind. Hyg. Assoc.* **33**, 397-405

40. Schneider, W. (1967)
Einfache Methoden zur SO_2 und SO_3-Bestimmung in Rauchgasen. *Energitechnik* **17**, 543-546

41. Texon Palgo AB, Fredriksbergsgatan 16, 212 11 Malmö

42. Pentomag AB, Förrådsvägen 1, Box 79, 137 01 Västerhaninge

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

- Elforsk
- Värmeverksföreningen
- Övrig industri

Värmeforsk samarbetar med Närings- och teknikutvecklingsverket (NUTEK).

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Box 1765 · 111 87 Stockholm
Tek: 08-7900600 · Fax 08-796 00 37