

# Gasanalyser er ikke trivielle – Del II

## Praktisk udførelse af gasanalyser har faldgruber, der kan have store konsekvenser for miljøet

Af Morten Thellefsen, Gurli Mogensen, Keld Johansen og Henrik Guldborg Pedersen, Haldor Topsøe A/S

Gasanalyser i forbindelse med produktudvikling og evaluering af katalysatorer i drift er ikke trivielle som man umiddelbart kan tro. Automatiske analyseapparater giver hurtigt »nøjagtige« resultater, men prøveudtagningen, kontrol af prøvens betingelser på vej til analyseapparat samt selve målemetoden indeholder faldgruber, som kan have store konsekvenser både for miljøet og for bedømmelsen af nyudviklede produkters potentiale. Faldgruber er her illustreret med et eksempel fra et amerikansk kraftværk der indhyllede en hel by i svovlsyreåge.

### Generelt om faldgruber for gasanalyser

I hele forløbet fra udtagning af gasprøven på prøvestedet til måling i analyseapparatet kan der ske ændringer i prøvens kemiske sammensætning. Derfor er forståelse af mulige kemiske og fysiske forandringer i gasprøven sammenholdt med den mulige kontrollerede konditionering af gasblandingen af største vigtighed for analyseresultatets pålidelighed. I praksis er gasblandinger ofte »levende« systemer, hvor både kemiske reaktioner og fase-separationer kan foregå i den tid hvor gasprøven »transporteres« i slange, stålrør etc. til måleapparatet. Analysen kompliceres som regel altid af partikler i gassen. En oversigt over sådanne faldgruber er givet i Faktaboks 1.

### Gasanalyser case: Måling af svovlsyreemissioner fra kulfyrede kraftværker

Måling af  $\text{SO}_3$  eller rettere  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i en vandholdig gas er på ingen måde trivielt og fejlmåling kan i værste fald få katastrofale konsekvenser, som da et amerikansk kraftværk efter installation af SCR katalysatorer (Selective Catalytic Reduction) til  $\text{NO}_x$  fjernelse indhyllede en hel by i åger af svovlsyre – se Faktaboks 2.

#### Faktaboks 1. Faldgruber for gas analyser

Er prøveudtagningssted og -metode rigtig?: Er det repræsentativt i tværsnittet, eller skal der traverseres med prøveudtagningsproben? Er prøven udtaget isokinetisk (samme lineære hastighed som gasstrømmen i røggassen)?

Er der risiko for ændringer under transport af gasprøve i slanger og rør? Kan der ske kemiske reaktioner, fase-separation (f.ex vandkondensation) og adsorption på medfølgende partikler fra røggassen eller på vægge?

Ved udtagning af gennemsnitsprøve over længere tid f.eks. i Tedlar poser: Kan der ske ændringer i gassammensætningen i løbet af ventetid inden analyse.

Metoden kan umiddelbart være rigtig valgt for måling af den ønskede gaskomponent, men andre komponenter eller partikler kan interferere med analysemetoden

#### Faktaboks 2 – Svovlsyre indhyllede amerikansk by efter start af de $\text{NO}_x$ anlæg på kraftværk

I 2000 annoncerer et af USA's største energiselskaber AEP at man efter længere tids besvær med emissioner vil opgradere røgrønsningssystemet på Gavin kraftværket (25000 ton kul/dag, 2600 MW)



Foto: Gavin Blue Plume 1.jpg

med SCR katalysatorer til

$\text{NO}_x$ -fjernelse. Ved opstarten af SCR anlægget i 2001 udsendes en blålig røg af  $\text{SO}_3$  og  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fra kraftværkets skorstene og den nærliggende landsby Chesire (Ohio) med 221 indbyggere bliver indhyllet i svovlsyreågen (kaldet blue plume).

På trods af flere forsøg på at dæmpe effekten af denne uønskede emission, førte nye klager fra byens indbyggere til et sagsanlæg mod AEP. I løbet af foråret 2002 annoncerer AEP at man vil købe byens indbyggere ud for et beløb på totalt 20 millioner \$ (værdien af de 86 huse og nogle få forretninger var vurderet til i alt 6 millioner \$). I løbet af den efterfølgende vinter og forår flytter beboerne og AEP starter nedrivningen af deres huse. 10 indbyggere blev boende, enten fordi de var ældre (over 71) eller fordi de nægtede at sælge.

Årsag:  $\text{SO}_3$  målingerne på kraftværket under opstarten af røgrønsningssystemet var ikke foretaget korrekt og valg af SCR katalysator var heller ikke optimal. Haldor Topsøe A/S havde naturligvis ikke noget med denne sag at gøre.

#### Svovlsyre emissioner ved afbrænding af kul

Afhængigt af oprindelsessted kan kul indeholde op til 6-7 vægt-% svovl bundet i forskellige mineraler. Ved forbrændingen bliver størstedelen frigivet til røggassen, primært som  $\text{SO}_2$ , men typisk er ~1% af  $\text{SO}_2$  mængden oxideret videre til  $\text{SO}_3$ . Alle kulfyrede kraftværker i Danmark har installeret SCR-de $\text{NO}_x$  anlæg, der ved reaktion med  $\text{NH}_3$  katalytisk omdanner  $\text{NO}$  og  $\text{NO}_2$  til  $\text{N}_2$  og  $\text{H}_2\text{O}$ . På grund af indholdet af vanadium i katalysatoren oxideres yderligere en lille del af  $\text{SO}_2$  til  $\text{SO}_3$  over katalysatoren. Graden af denne omdannelse afhænger af gassens temperatur og katalysatorens vanadium-indhold, men typisk vil yderligere cirka 1% af  $\text{SO}_2$ -mængden blive omdannet til  $\text{SO}_3$ , hvilket cirka fordobler  $\text{SO}_3$  koncentrationen i røggassen.

Emissionen af svovlsyre fra et kraftværk afhænger af de

## Faktaboks 3. SO<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i kraftværker

- Ved afbrænding af svovlholdige brændsler bliver cirka 1% af den frigivne SO<sub>2</sub> omdannet til SO<sub>3</sub>.
- I SCR deNO<sub>x</sub> anlæg oxideres 0-3 % (typisk < 1%) af SO<sub>2</sub>'en til SO<sub>3</sub>.
- SO<sub>3</sub> reagerer i gasfasen med vand og danner svovlsyre.
- Svovlsyren kan kondensere og forårsage korrosion og medvirke til tilstopninger i kraftværket.
- Svovlsyren fjernes i nogen grad i luftforvarmer, elektrostatisk askeudskiller og afsvovlingsanlæg.

Svovlsyre har tendens til tågedannelse og denne tåge vil selv ved meget lave koncentrationer ses fra skorstenen som en hvid/grå/blå sky der kun forsvinder som følge af opblanding med luften.

processer og procesbetingelser, der foregår nedstrøms SCR-katalysatoren, se Faktaboks 3.

## Måling af SO<sub>3</sub> i vandholdige gasser med aske og SO<sub>2</sub>

Som leverandør af SCR katalysatorer bliver Haldor Topsøe A/S mødt med krav om begrænset SO<sub>2</sub> oxidation over katalysatoren, og derfor er det vigtigt at være i stand til at vise at vores katalysator lever op til vores forpligtelser ved målinger ikke bare i laboratoriet men også i støvfylde røggasser på kraftværker.

Der anvendes ingen universel standard for måling af SO<sub>3</sub>, men på basis af ASTM standard D-3226-73 T har vi tilpasset vores transportable måleudstyr til måling af SO<sub>3</sub> i varme røggasser med højt askeindhold.

## Kontrolleret kondensation metoden til måling af SO<sub>2</sub> og SO<sub>3</sub>

Røggassen udtages vinkelret på strømningsretningen for at få en præfiltrering af det groveste støv, hvorefter gassen passerer gennem et quartz-uld filter placeret ved spidsen af proben. Se Figur 1 og faktaboks 4. Den askefri gas ledes via opvarmet glasprobe og Teflonslange til en kondenser, som holdes ved konstant temperatur i intervallet 60-90 °C. I dette temperaturinterval kondenserer svovlsyren på den kolde overflade samtidig med at gassen holdes over dugpunktet for vand. En del af svovlsyren vil ved afkølingen af gassen

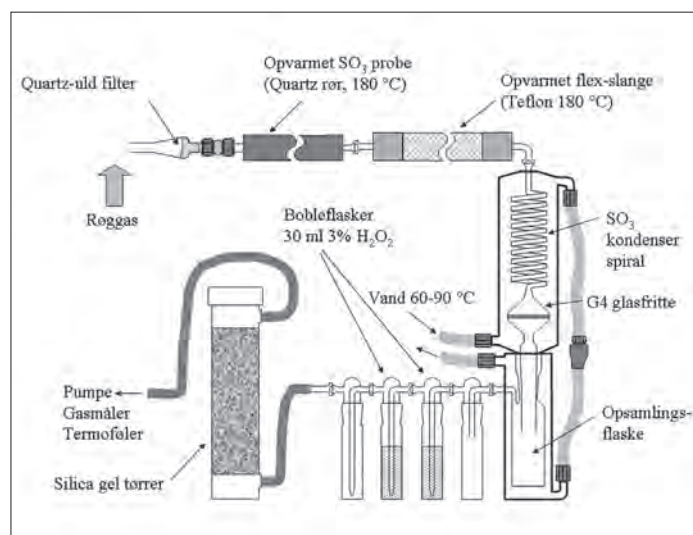


Fig. 1 Skitse af kontrolleret kondensationsudstyr der anvendes hos Haldor Topsøe A/S til måling af SO<sub>2</sub> og SO<sub>3</sub>. Aske fjernes ved udsugning vinkelret på røggasretningen og filtrering igennem quartz-ulds filter placeret for enden af udtagningsproben. Gassen holdes varm indtil kondenseren, hvor svovlsyre kondenserer selektivt. Gassen ledes dernæst gennem bobleflasker, hvori SO<sub>2</sub> absorberes og oxideres til svovlsyre.

danne en fin syretåge, som opfanges i en glasfritte monteret i kondensoren. SO<sub>2</sub> passerer kondensator og fritte og absorberes og oxideres i bobleflasker med H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> opløsninger. Efter endt prøveudtagning køles probe og teflonslange, og kondensoren, probe og slange skylles med en 80 vol% isopropanol/20 vol% H<sub>2</sub>O blanding. Denne del udgør SO<sub>3</sub> prøven. Sulfatindholdet fra SO<sub>3</sub> og SO<sub>2</sub> prøverne bestemmes enten med ion-chromatografi eller titrering med Bariumperchlorat og Thorin som indikator.

## Faldgruber ved SO<sub>3</sub> måling på støvholdige røggasser

På grund af det relativt høje SO<sub>2</sub> indhold (SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> = 50-100) vil ganske få procent oxidation af SO<sub>2</sub> i måleudstyr og/eller analyse betyde en flerdobling af det målte SO<sub>3</sub> indhold. Ved *kontrolleret kondensationsmetoden* kondenseres kun svovlsyre som har meget lille opløselighed af SO<sub>2</sub>, der selv i værste fald ikke har signifikant betydning på SO<sub>3</sub> indholdet.

Svovlsyre har en kraftig tendens til dannelse af fin syretåge, der kræver et tæt filter at fange. Vi har påvist at kondenser og glasfritte fanger mere end 99% af svovlsyren. Det er set at anvendelse af kondenser alene leder til underbestemmelse af SO<sub>3</sub>-koncentrationen.

Den klart vigtigste faldgrube ved måling på støvholdige røggasser er indflydelsen af asken der, afhængigt af den kemiske sammensætning, kan absorbere SO<sub>3</sub> i større eller mindre grad. ►

## Faktaboks 4. Specielt vedrørende SO<sub>3</sub> analyser

- Hos Haldor Topsøe A/S anvender vi den såkaldte "kontrolleret kondensations metode" til bestemmelse af SO<sub>3</sub> i røggasser.
- SO<sub>3</sub> opfanges ved at kondensere svovlsyre ved 60-90 °C, i dette temperaturinterval kondenserer al svovlsyre ud af gassen samtidig med at samtidig med at gassen holdes over dugpunktet for vand.
- Probe, slange og kondenser skylles med en isopropanol/vand opløsning og analyseres for sulfat og omregnes til SO<sub>3</sub> indhold.
- Støvet filtreres fra gassen ved hjælp af et quartz-uld filter placeret ved probespidsen.
- Afhængigt af askens kemiske sammensætning vil en større eller mindre del af SO<sub>3</sub>'en blive fanget i filterkagen hvorved man undervurderer den faktiske SO<sub>3</sub> koncentration.
- Med kraftigt absorberende aske skal man udtage så lille gasvolumen som muligt, dog uden at de går ud over detektion af sulfat. Filtret SKAL udskiftes efter hver måling.
- Selvom udstyret og metoden er i orden kræver det en vis øvelse at udføre disse målinger korrekt.

## SVINGMØLLE MM 400

Allround mølle til de mindre prøver, bl.a. DNA/RNA og XRF analyser. Tilbereder op til 20 prøver samtidigt.

**SKANLAB**

Tlf: 4738 1014 · www.skanlab.com



Vind en Mercedes sportsvogn med RETSCH, læs mere på [www.retsch.com/grandprix](http://www.retsch.com/grandprix)

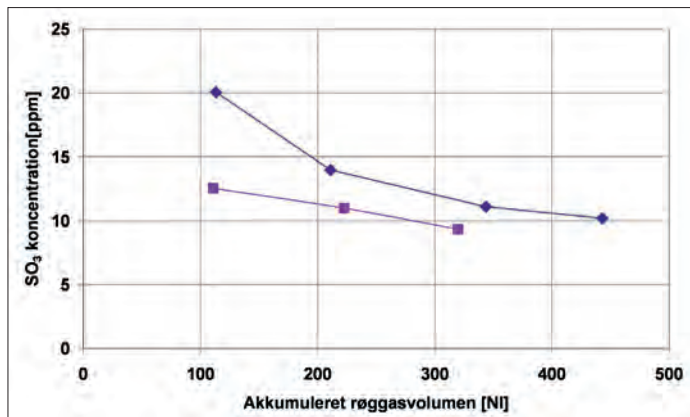


Fig. 2 Fuldskalamålinger af SO<sub>3</sub> efter SCR-deNOX på to forskellige kraftværksblokke. Hver af de to kurver repræsenterer et forløb, hvor filtret er blevet genbrugt på 4 henholdsvis 3 efterfølgende målinger. Begge kurver viser tydeligt at SO<sub>3</sub> koncentrationen falder som følge af at støv akkumuleres på filtret.

Måleteknisk kan det være et stort problem, idet der under udtagningen af en gasprøve fra røggas dannes en filterkage som kan opfange SO<sub>3</sub>. Ved at lave en så løs filterstruktur som muligt kan gas/aske kontakten minimeres.

Under en målekampagne på Haldor Topsøes SCR anlæg undersøgte vi effekten af at benytte det samme filter under flere på hinanden følgende målinger, det vil sige at askeindholdet i filteret steg fra måling til måling. Resultaterne var ikke til at misforstå: jo mere støv, der blev opsamlet på filtret, desto mindre SO<sub>3</sub> blev målt med analyseudstyret, og dermed bestemte vi en værdi væsentligt under den »sande« koncentration i røggassen, se Figur 2.

Konklusionen på undersøgelserne er at aske i røggassen i større eller mindre grad binder SO<sub>3</sub>. Det betyder at man i praksis undervurderer den faktiske SO<sub>3</sub> koncentration. Det er generelt lettere at undervurdere SO<sub>3</sub> koncentrationen end omvendt. SO<sub>3</sub> eller rettere H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> måles bedst ved kontrolleret kondensationsmetoden.

## KORT NYT

### Nano-pincet fra DTU

Et nyt nano-griberedskab er blevet udviklet af et forskerhold fra DTU. Den kan brække en kulstoffiber af, flytte den til spidsen af en måleprobe og lime nanofiberen på ved hjælp af et nano robot-system.

Den såkaldte Nano-pincet kan manipulere små objekter som for eksempel kulstof-nanorør, så de kan bruges frit som komponenter af kredsløb og nanomaskiner. Den lange, skarpe spids af kulstof gør det muligt for måleproben at nå ned i dybe riller i for eksempel mikrochips. Håbet er, at pincetten går hen og bliver et essentielt værktøj for videreudvikling af nanoteknologi.

- Vi har nu arbejdet på at lave nanopincetter i syv-otte år, og står for første gang med et redskab der er kompakt og stærk nok til at brække en temmelig robust nanofiber af, og derefter montere den præcist på en måleprobe. Denne nanopincet kan noget, og bliver kommercielt relevant, siger lektor Peter Bøggild fra Institut for Mikro- og Nanoteknologi.

#### Nanoroboter på vej i nær fremtid

Forskerne fra DTU er sammen med partnere i det europæiske støttede projekt »Nanohand« netop nu i gang med at lave verdens første nanosamlebånd, så i al fald moderate mængder »nanodevices« kan fremstilles nemt og billigt.

»Nanohand« har modtaget 40 millioner kroner fra EU til at udvikle prototyper på en samlerobot, der med avanceret billedgenkendelse og nano-præcis manipulation kan både se, flytte og montere nanostrukturer.

Allerede om nogle få år regner Peter Bøggild med at teknologien er nået så langt, at den kommer på markedet. Før det sker vil DTU gøre pincetten fem – ti gange mindre, og hvis dette skal gøres uden et stort tab af stabilitet og styrke, er der brug for at tage helt særlige teknikker i anvendelse.

- Vi har et samarbejde med professor Ole Sigmund fra MEK DTU, der er førende indenfor topologi optimering. Computerstyret formgivning er måden at gøre nanogripperen stærkere, og en vej til at reducere størrelsen» siger han. Teknologien går kort fortalt ud på at lade en computer algoritme finde den form der bedst opfylder de mål, som udvikleren definerer.

- Resultatet bliver en pincet, der ser meget mere organisk ud, end noget vi, som er erfarne ingeniører ville tegne. Ingeniører tegner jo helst lige streger. Den begrænsning har computeren ikke. Den første topologi-optimerede griber, som vi tester netop nu, regner vi med bliver verdens stærkeste, siger Peter Bøggild.

Kilde: DTU

**Repræsentativ  
Formaling og Signering**

**SKANLAB** 

Vind en Mercedes sportsvogn med RETSCH, læs mere på [www.retsch.com/grandprix](http://www.retsch.com/grandprix)

[www.skanlab.com](http://www.skanlab.com)  
[rets@skanlab.com](mailto:rets@skanlab.com)

 **Elmo Rietschle**  
A Gardner Denver Product

**Vakuumpumper  
Lavtrykskompressorer  
Sidekanalblæsere**

[www.gd-elmorietschle.com](http://www.gd-elmorietschle.com)  
e-mail: [info@dk.gardnerdenver.com](mailto:info@dk.gardnerdenver.com)  
+45 59 44 40 50

**Din annonce her?**

**Kontakt  
Annie Overgaard  
på  
tlf. 43 24 26 93**