Διεργαστηριακές δοκιμές μέτρησης αερίων εκπομπών στην έξοδο λέβητα πετρελαίου θέρμανσης.

Κ. Κράλλης1, Prof. Dr.-Ing. Ν. Γ. Ορφανουδάκης2, Θ. Παπαστεργιάδης
1 Heron Consultant Engineers, H. Trikoupi 107, GR-11473 Athens, Greece, E-mail:: heron@tee.gr
2 Laboratory for Steam Boilers, Turbines & Thermal Plants,
TEI-Chalkis,
GR-34400 Psachna Evoia, Greece,
E-mail: norfan@teihal.gr

1. Περίληψη

Ο σκοπός των διεργαστηριακών δοκιμών της παρούσης εργασίας ήταν να μετρηθούν τα προϊόντα της καύσης (και O_2, CO_2, CO, NO, SO_2 % κατ' όγκο) στην έξοδο ενός λέβητα πετρελαίου με την χρήση διαφορετικών οργάνων που ανήκαν σε διαφορετικούς χρήστες και να συγκριθούν οι μετρηθείσες τιμές μεταξύ τους ώστε να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα. Η μεθοδολογία μέτρησης των διαφορετικών οργάνων δεν ήταν ίδια σε όλα (ηλεκτροχημική, υπέρυθρων κλπ.) ενώ υπήρχε για την μέτρηση της περίσσειας οξυγόνου ένας επιπλέον μετρητής με την παραμαγνητική μέθοδο. Για την μεθοδολογία πρέπει να σημειωθεί ότι ο λέβητας που χρησιμοποιήθηκε αφέθηκε για τουλάχιστον μια ώρα να έλθει σε ισορροπία και είχε διαρκώς θερμικό φορτίο προς απορρόφηση ώστε να μην σβήνει. Υπήρχε ειδική διάταξη για συλλογή καυσαερίων σε κατάλληλη θέση της καπνοδόχου και εν συνεχεία ρύθμιση θερμοκρασίας πριν διαχωρισθεί σε ειδικό συλλέκτη σε 7 διαφορετικές λήψεις για τους αναλυτές και μία για τον παραμαγνητικό αναλυτή οξυγόνου (με τον τρόπο αυτό εξασφαλιζόταν η ταυτόχρονη μέτρηση σε όλους τους αναλυτές).

Οι μετρηθείσες τιμές συγκρίθηκαν μεταξύ τους και εξήχθησαν χρήσιμα στατιστικά συμπεράσματα για την αξιολόγηση των μεθοδολογιών των Εργαστηρίων. Το κάθε Εργαστήριο είχε μεριμνήσει για την διακρίβωση των οργάνων του και τον υπολογισμό της αβεβαιότητας για την δική του μέθοδο. Οι τιμές SD για το Οξυγόνο ήταν μεταξύ 0.05 και 0.15%, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το NO και το SO_2 ήταν μεταξύ 0.05 και 0.11. Οι τιμές για το CO_2, απορρίφθηκαν καθόσον κανείς αναλυτής δεν μετρούσε πρωτογενώς αλλά είχε ένα εσωτερικό τύπο υπολογισμού του ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο καύσιμο.

Λέξεις-Κλειδιά: interlaboratory, exhaust gases.

2. Μεθοδολογία

Σκοπός της εργασίας ήταν να συγκριθούν επτά διαφορετικά εργαστήρια μετρήσεων ρύπων μετρώντας τα απαέρια σε κοινό λέβητα πετρελαίου στο ΤΕΙ Χαλκίδας.

Η διεργαστηριακή δοκιμή οργανώθηκε προσεκτικά με βάση διεθνή πρότυπα για διεργαστηριακές δοκιμές και με πρότυπα μετρήσεων ατμοσφαιρικών ρύπων:

- EN 14792: «Stationary source emissions - Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NOx) - Reference method: Chemiluminescence»

• ΕΛΟΤ ΕΝ 14181: «Εκπομπές από σταθερές πηγές - Διασφάλιση ποιότητας των αυτοματοποιημένων συστημάτων μμέτρησης», Measuring Instruments Directive (MID).

Για την δοκιμή χρησιμοποιήθηκε ένας από τους λέβητες ζεστού νερού που λειτουργούν στο Εργαστήριο Ατμολεβήτων - Στροβίλων και Θερμικών Σταθμών και όχι ο κύριος ατμολέβητας του ίδιου Εργαστηρίου θερμικής ισχύος 400 kW, για να εξασφαλισθεί απρόσκοπτη συνεχής λειτουργία σε όσο το δυνατόν σταθερό φορτίο.

Ο χρησιμοποιηθείς λέβητας ήταν ισχύος 50 kW και υπήρχε η δυνατότητα συνεχούς απορρόφησης του θερμικού φορτίου για τουλάχιστον 8 ώρες, λόγω της μικρής σχετικά ισχύος του σε σχέση με τις θερμικές απαιτήσεις του εργαστηριακού χώρου. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται η συνεχής λειτουργία του λέβητα (σε ισορροπία με την εγκατάσταση) με σκοπό την απρόσκοπτη συλλογή μετρήσεων από τους συμμετέχοντες στην διεργαστηριακή δοκιμή. Σημειώνεται ότι ο λέβητας που χρησιμοποιήθηκε αφέθηκε σε συνεχή λειτουργία για τουλάχιστον μια ώρα να έλθει σε ισορροπία.

Η μεθοδολογία μέτρησης των διαφορετικών οργάνων δεν ήταν ίδια σε όλους τους συμμετέχοντες (ηλεκτροχημική, υπέρυθρων κλπ.) ενώ υπήρχε για την μέτρηση της περίσσειας οξυγόνου ένας επί πλέον ανεξάρτητος μετρητής με την παραμαγνητική μέθοδο.

Υπήρχε ειδική διάταξη για συλλογή καυσαερίων σε κατάλληλη θέση της καπνοδόχου, σε απόσταση μεγαλύτερη των 5 διαμέτρων στο κατάντι της εξόδου του λέβητα και εν συνεχεία ρύθμιση θερμοκρασίας (conditioner) πριν διαχωρισθεί σε ειδικό συλλέκτη σε 7 διαφορετικές λήψεις για τους αναλυτές και μία για τον παραμαγνητικό αναλυτή οξυγόνου (ο αναλυτής αυτός αποτελεί κατά βάση και μέτρηση αναφοράς). Με τον τρόπο αυτό εξασφαλιζόταν η ταυτόχρονη μέτρηση σε όλους τους αναλυτές, άσχετα με το φορτίο του λέβητα, όποιο ήταν αυτό κάθε φορά.

Ρυθμίστηκε το φορτίο του λέβητα σε περίπου 50kW, όσο και η απορρόφηση θερμότητας από τα θερμαντικά σώματα στο Εργαστήριο και ρυθμίστηκε ο καυστήρας πετρελαίου σε δύο διαφορετικές θέσεις ώστε να επιτευχθούν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις για τα καυσαέρια εξόδου. Πρακτικά με βάση τον παραμαγνητικό αναλυτή οξυγόνου, ο καυστήρας ρυθμίστηκε περίπου στα 8% και 4.7% οξυγόνο κατ’ όγκο, να υπάρχουν δηλαδή εμφανώς διαφορετικές συγκεντρώσεις σε όλες τους βασικές συνιστώσες, ώστε να μετρήσουν οι 7 συμμετέχοντες στο διεργαστηριακό σχήμα σε δύο σημεία.

3. Ορισμοί

Για κατανόηση των αποτελεσμάτων παρατίθενται σύντομα κάποιοι ορισμοί μεγεθών.

Μέση τιμή. Τα μέσα ελέγχονται για ακραίες τιμές χρησιμοποιώντας την δοκιμή Grubbs. Ακραίες τιμές σημειώνονται με διπλό αστερίσκο και εξαιρούνται από το "Grand Mean". Αν η SD (τυπική απόκλιση) της εκάστοτε μέσης τιμής βρέθηκε να αποτελεί ακραία τιμή τότε η μέση αποκλείεται επίσης από το "Grand Mean".

Τυπική Απόκλιση: Οι τυπικές αποκλίσεις ελέγχονται για ακραίες τιμές χρησιμοποιώντας την δοκιμή Cochran. Ακραίες τιμές σημειώνονται με διπλό αστερίσκο και εξαιρούνται. Εάν μια ΑΑ είναι βρέθηκε να αποτελεί ακραία τιμή τότε το σχετικό μέσο αποκλείεται επίσης από το "Grand Mean". Εάν μια εργαστηριακή τυπική απόκλιση αποτύχει στη δοκιμασία Cochran τότε η μέση τιμή αποκλείεται αυτόματα.

Συντελεστής Διακύμανσης: Αυτή είναι η SD διαιρούμενη με τη μέση τιμή, πολλαπλασιαζόμενη επί 100.

Αριθμός εργαστηρίων: Ο αριθμός των αποδεκτών εργαστηρίων μετά την αφαίρεση των ακραίων τιμών.

Ακραία τιμή: Μια ακραία τιμή είναι μια τιμή η οποία φαίνεται να μην συνάδει με τα άλλα μέλη σε ένα σύνολο δεδομένων. Προφανώς οι ακραίες τιμές εντοπίζονται πιο εύκολα από την αποτύπωση των δεδομένων.

Ωστόσο, είναι χρήσιμο να έχουμε αντικειμενικά στατιστικά δοκιμές για να εκτιμηθεί κατά πόσον ύποπτες τιμές είναι πιθανό να έχουν προκύψει από την τύχη (δηλαδή να είναι ένα έγκυρο μέλος των δεδομένων) ή απομακρύνεται τόσο πολύ από το υπόλοιπο των δεδομένων που είναι απίθανο να έχουν προκληθεί μόνο από τυχαίο σφάλμα. Είναι σημαντικό να είναι κανείς σε θέση να προσδιορίσει ακραίες τιμές, όπως η παρουσία τους σε ένα σύνολο δεδομένων θα επηρεάσει τις εκτιμήσεις του μέσου και της τυπικής απόκλισης.

Δοκιμές Dixon, Cochran και Grubbs: Αποτελέσματα (μέση και SD του) έχουν ελεγχθεί χρησιμοποιώντας δοκιμές Dixon, Cochran και Grubb για ακραίες τιμές. Q Dixon δοκιμή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δοκιμή ενός ενιαίου χαμηλή (ή υψηλή) τιμή σε ένα σχετικά μικρό σύνολο δεδομένων (συνήθως μεταξύ 3 και 7 τιμών). Εκτός από συγκριτική εξέταση των μέσων τιμών, είναι επίσης σημαντικό να εξεταστεί η διακύμανση τιμών εντός εργαστηρίων. Σε περίπτωση που τα αποτελέσματα δείχνουν μια υψηλότερη τιμή από το φυσιολογικό, δηλαδή μεταβολή μεγαλύτερη του SD ή του συντελεστή διακύμανσης, θα πρέπει να διερευνήσει και να κατανοήσει τους λόγους αυτής της και λαμβάνει τα δέοντα μέτρα. Η δοκιμή Cochran χρησιμοποιείται για να συγκριθούν οι αποκλίσεις των συνολικών στοιχείων. Η δοκιμή συγκρίνει την υψηλότερη αντίθεση με το άθροισμα των διακυμάνσεις για όλα τα σύνολα δεδομένων. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί Δοκιμή Grubbs μόνο για ακραίες τιμές και αυτή θεωρείται γενικά πιο ισχυρή από μια δοκιμή Dixon. Η δοκιμή G είναι για μια ενιαία χαμηλή (ή υψηλή) τιμή. Η G" δοκιμή είναι για ένα ζευγάρι των τιμών απέναντι σε ακραίες περιπτώσεις που τα δεδομένα είναι στην ίδια πλευρά των δεδομένων.

Z- score: Ο βαθμός-Z υπολογίζεται με την αφαίρεση αποτελεσμάτων εργαστηρίου από το Grand mean και διαιρείται με την SD. Υπολογίζεται βάσει του προτύπου ISO/H EK Οδηγός 43-1 (1996).

Grand Mean: Συνολικά μέσος όρος όλων των αποδεκτών μέσων.

SD Εντός: Ο μέσος όρος όλων των αποδεκτών της SD.

SD Μεταξύ: Η SD των μέσων. Όρια Προειδοποίησης: Φάσμα προειδοποίησης μεταξύ ορίων ± 2 SD για δοκιμές με περισσότερα από 10 αποδεκτά αποτελέσματα για το Grand Mean και 2,6 για δοκιμές με λιγότερα από 10 αποδεκτά αποτελέσματα.

Τα όρια δράσης: Φάσμα των ορίων δράσης ± 2,6 SD για δοκιμές με περισσότερα από 10 αποδεκτά αποτελέσματα για το Grand Mean και 3,3 για δοκιμές με λιγότερα από 10 αποδεκτά αποτελέσματα.

4. Μετρήσεις

Οι ρύποι ή οι παράμετροι που μετρήθηκαν ήταν οι: O2 κατά όγκο, CO κατ' όγκο ή ppm, NO κατ' όγκο ή ppm, SO2 κατ' όγκο ή ppm, CO2 κατ' όγκο. Για την ευκολία διαχείρισης

των αποτελεσμάτων το κάθε εργαστήριο αναγνωρίζεται με τον δικό του κωδικό αριθμό, που τον ξέρει μόνο το εργαστήριο.

Έγιναν δύο συνεχόμενες δοκιμές στις 09.02.2009, η Α Δοκιμή από τις 11:20 έως τις 12:52 και η Β Δοκιμή από τις 13:30 έως τις 15:15.

5. Συμμέτοχες

Συμμετείχαν και στις δυο δοκιμές τα εξής εργαστήρια μετρήσεων:

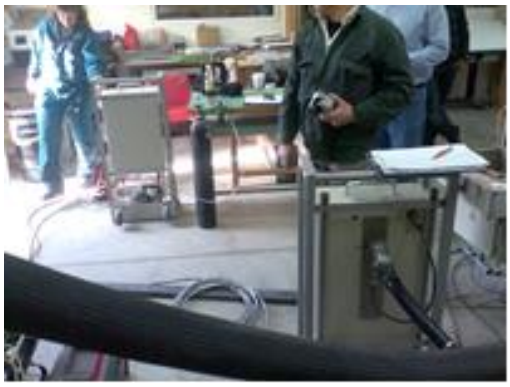
1. ΤΕΙ Χαλκίδας Α
2. ΚΑΠΕ
3. ΔΕΗ
4. ENVIROMETRICS
5. Ι. Β. ΚΑΜΠΑΣ ΕΠΕ
6. ΗΡΩΝ
7. ENCO ΕΠΕ

6. Μεθοδολογία-παραδοχές

Ρυθμίστηκε το φορτίο του λέβητα σε περίπου 50kW, όσο και η απορρόφηση θερμότητας από τα θερμαντικά σώματα στο Εργαστήριο και ρυθμίστηκε ο καυστήρας πετρελαίου σε δύο διαφορετικές θέσεις ώστε να επιτευχθούν δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις για τα καυσαέρια εξόδου. Πρακτικά με βάση τον παραμαγνητικό αναλυτή οξυγόνου, ο καυστήρας ρυθμίστηκε περίπου στα 8% και 4.7% οξυγόνο κατ' όγκον, να υπάρχουν δηλαδή εμφανώς διαφορετικές συγκεντρώσεις σε όλες τους βασικές συνιστώσες, ώστε να μετρήσουν οι 7 συμμετέχοντες στο διεργαστηριακό σχήμα σε δύο σημεία. Συνεπώς, θεωρείται ότι ο λέβητας παράγει την ίδια ποσότητα ρύπων κατά την διάρκεια της κάθε δοκιμής.

Οι μετρηθείς τιμές συγκρίθηκαν μεταξύ τους και εξήχθησαν χρήσιμα στατιστικά συμπεράσματα για την αξιολόγηση των μεθοδολογιών των Εργαστηρίων. Το κάθε Εργαστήριο είχε μεριμνήσει για την διακρίβωση των οργάνων του και τον υπολογισμό της αβεβαιότητας για την δική του μέθοδο.

Μερικές Φωτογραφίες από την διεργαστηριακή δοκιμή φαίνονται κατωτέρω:



7. Αποτελέσματα

Για την δοκιμή Α, οι τιμές SD για το Οξυγόνο ήταν μεταξύ 0.07 και 0.21, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το NO και το SO2 ήταν μεταξύ 0.07 και 0.15. Οι τιμές SD για το CO ήταν μεταξύ 0.63 και 1.83.

Για την δοκιμή Α, οι τιμές του συντελεστή διακύμανσης για το CO ήταν μεταξύ 3.93 και 25.35.

Για την δοκιμή Α, οι τιμές του συντελεστή διακύμανσης για το Οξυγόνο ήταν μεταξύ 0.87 και 2.59, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το NO ήταν μεταξύ 0.12 και 0.31 και το SO2 μεταξύ των 0.09 και 0.22.

Οι τιμές για το CO2, απορρίφθηκαν καθόσον κανείς αναλυτής δεν μετρούσε πρωτογενώς αλλά είχε ένα εσωτερικό τύπο υπολογισμού του ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο καύσιμο.

Οι τιμές για τα Dixon's tests ήταν εντάξει για το O2, όπως και για τα Grubb's tests όσον αφορά την ελάχιστη και μέγιστη τιμή αλλά ήταν outlier όσον αφορά Cohran's tests.

Οι τιμές για τα Dixon's tests ήταν εντάξει για το CO πλην της μέγιστης τιμής, όπως και για τα Grubb's tests όσον αφορά την ελάχιστη και όχι για την μέγιστη τιμή και ήταν εντάξει όσον αφορά Cohran's tests.

Οι τιμές για τα Dixon's tests ήταν εντάξει για το NO, όπως και για τα Grubb's tests όσον αφορά την ελάχιστη και μέγιστη τιμή και ήταν εντάξει όσον αφορά Cohran's tests.

Οι τιμές για τα Dixon's tests ήταν εντάξει για το SO2, όπως και για τα Grubb's tests όσον αφορά την ελάχιστη και μέγιστη τιμή και ήταν εντάξει όσον αφορά Cohran's tests.

Για την δοκιμή Β, οι τιμές SD για το Οξυγόνο ήταν μεταξύ 0.14 και 0.94, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το NO και το SO2 ήταν μεταξύ 0.764 και 3.94. Οι τιμές SD για το CO ήταν μεταξύ 3.15 και 14.05.

Για την δοκιμή Β, οι τιμές του συντελεστή διακύμανσης για το CO ήταν μεταξύ 9.87 και 28.27.

Για την δοκιμή Β, οι τιμές του συντελεστή διακύμανσης για το Οξυγόνο ήταν μεταξύ 2.84 και 16.89, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το NO ήταν μεταξύ 0.83 και 461.03 και το SO2 μεταξύ των 7.96 και 30.82.

Οι τιμές για το CO2, απορρίφθηκαν καθόσον κανείς αναλυτής δεν μετρούσε πρωτογενώς αλλά είχε ένα εσωτερικό τύπο υπολογισμού του ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο καύσιμο.

Οι τιμές για τα Dixon's tests ήταν εντάξει για το O2, όπως και για τα Grubb's tests όσον αφορά την ελάχιστη και μέγιστη τιμή αλλά ήταν outlier όσον αφορά Cohran's tests.

Οι τιμές για τα Dixon's tests ήταν εντάξει για το CO πλην της μέγιστης τιμής, όπως και για τα Grubb's tests όσον αφορά την ελάχιστη και όχι για την μέγιστη τιμή και δεν ήταν εντάξει όσον αφορά Cohran's tests.

Οι τιμές για τα Dixon's tests ήταν εντάξει για το NO, όπως και για τα Grubb's tests όσον αφορά την ελάχιστη και μέγιστη τιμή και ήταν εντάξει όσον αφορά Cohran's tests.

Οι τιμές για τα Dixon's tests ήταν εντάξει για το SO2 πλην της μέγιστης τιμής, όπως και για τα Grubb's tests όσον αφορά την ελάχιστη και όχι μέγιστη τιμή και δεν ήταν εντάξει όσον αφορά Cohran's tests.

Τα αποτελέσματα καταδειχνούν μια χειροτέρευση των SD & Coefficient of variation στην Β Δοκιμή, που πιθανόν να προέρχεται από τυχόν αστάθεια της καύσης λόγω βεβιασμένης ρύθμισης αέρα.

8. Συμπεράσματα

Οι ρύποι ή οι παράμετροι που μετρήθηκαν ήταν οι: O2 κατά όγκο, CO κατ' όγκο ή ppm, NO κατ' όγκο ή ppm, SO2 κατ' όγκο ή ppm και επαγόμενη η μέτρηση του CO2 κατά όγκο.

Για την δοκιμή Α, οι τιμές SD για το Οξυγόνο ήταν μεταξύ 0.07 και 0.21, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το NO και το SO2 ήταν μεταξύ 0.07 και 0.15. Οι τιμές SD για το CO ήταν μεταξύ 0.63 και 1.83.

Για την δοκιμή Α, οι τιμές του συντελεστή διακύμανσης για το CO ήταν μεταξύ 3.93 και 25.35.

Για την δοκιμή Α, οι τιμές του συντελεστή διακύμανσης για το Οξυγόνο ήταν μεταξύ 0.87 και 2.59, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το NO ήταν μεταξύ 0.12 και 0.31 και το SO2 μεταξύ των 0.09 και 0.22.

Για την δοκιμή Β, οι τιμές SD για το Οξυγόνο ήταν μεταξύ 0.14 και 0.94, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το NO και το SO2 ήταν μεταξύ 0.74 και 3.94. Οι τιμές SD για το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) ήταν μεταξύ 3.15 και 14.05.

Για την δοκιμή Β, οι τιμές του συντελεστή διακύμανσης για το CO ήταν μεταξύ 9.87 και 28.27.

Για την δοκιμή Β, οι τιμές του συντελεστή διακύμανσης για το Οξυγόνο ήταν μεταξύ 2.84 και 16.89, ενώ η αντίστοιχη τιμή για το μονοξείδιο του Αζώτου (NO) ήταν μεταξύ 0.83 και 461.03 και το SO2 μεταξύ των 7.96 και 30.82.

9. Βιβλιογραφία

EN 14792: *Stationary source emissions - Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NOx) - Reference method: Chemiluminescence*

ΕΛΟΤ ΕΝ 14181: *Εκπομπές από σταθερές πηγές - Διασφάλιση ποιότητας των αυτοματοποιημένων συστημάτων μμέτρησης*,

Measuring Instruments Directive (MID).

ISO/Η ΕΚ Οδηγός 43-1 (1996).

ISO 9096:2003 *Stationary source emissions – Manual determination of mass concentration of particulate matter*, 2003.

Verein Deutscher Ingenieure (VDI): *VDI 2066 Messen von Partikeln, Blat. 1 – 7, Düsseldorf, 1993.*

Δρ. Ν. Σ. Θωμαΐδης: *Εκτίμηση αβεβαιότητας στις χημικές μετρήσεις*, Ημερίδα Από το EN 45001 στο ISO/IEC 17025, HellasLab, Αθήνα, 2001.

Δρ. Ε. Μαθιουλάκης: *Μέτρηση, Ποιότητα Μέτρησης και Αβεβαιότητα, HellasLab, Αθήνα, 2004*

Δρ. Ε. Μαθιουλάκης: *Η αβεβαιότητα στα αποτελέσματα των δοκιμών*", Ημερίδα Από το EN 45001 στο ISO/IEC 17025, HellasLab, Αθήνα, 2001.

OIML R50-1 (1997): *Continuous totalizing weighing instruments (belt weighers). Part 1: Metrological and technical requirements (tests)*

OIML R31 (1995): *Diaphragm Gas Meters*

OIML R32 (1983): *Rotary piston gas meters and turbine gas meters*