

Dioxin-Monitoring-System – Von der Einzelmessung zur permanenten Überwachung

G. Kahr, Wien/A

1. EINLEITUNG

Von der Einzelmessung zur permanenten Überwachung

1991 wurde in den Entsorgungsbetrieben Simmering die Rauchgasreinigung mit Aktivkohlefilter nachgerüstet. Als nächster Schritt wurde die Versuchsanstalt der Austrian Energy Anlagenservice von Herrn Direktor Ruggenthaler beauftragt, eine quasi kontinuierliche Dioxinüberwachung zu installieren.

Als Basis für die Dioxinüberwachung wurde die Verdünnungsmethode (VDI 3499, Blatt 3) herangezogen, da für die Langzeitprobenahme folgende Vorteile sprachen:

1. Sammlung der Dioxine bei Temperaturen $< 40^{\circ}\text{C}$
2. Kondensatfreie Sammeltechnik
3. Automatisierbarkeit

Die Verdünnungsmethode wurde von uns in Richtung Langzeitprobenahme weiterentwickelt, wobei besonderes Augenmerk auf die Berücksichtigung des Anlagenstatus (Betrieb, Stand-by, ...) gelegt wurde. Zur Verbesserung der Verfügbarkeit (Störsicherheit) sowie zur Verbesserung der Genauigkeit wurden die Abscheidebedingungen an der Filtereinheit optimiert und die Steuerung an die Anlagenrandbedingungen angepasst. 1994 und 1995 wurde das System im Rahmen eines Entwicklungsprogrammes zu einem modernen Überwachungssystem weiterentwickelt, welches gemeinsam mit dem Analysenverfahren im April 1995 nach EN 45000 auditiert wurde. Seit 1. September 1995 ist das System (als Gesamtverfahren) in Österreich als Dioxinüberwachung zugelassen. Derzeit wird gerade die Eignungsprüfung vorbereitet, welche in der zweiten Jahreshälfte 1996 durchgeführt werden

1995 wurde das erste weiterentwickelte System in der BRD. in der Nähe von Paderborn installiert.

2. ZWECK UND ANWENDUNGSBEREICH

Dieses hier vorgestellte Meßverfahren wurde zur Überwachung von polychlorierten Dioxinen und Furanen aus Rauchgasen entwickelt.

Aus einem Abgasteilstrom werden die polychlorierten Dioxine und Furane an einer Filtereinheit angereichert, die Filtereinheit wird extrahiert und aus dem Extrakt werden nach Vorreinigung die PCDD/F mittels HRGC/MS bestimmt. Aufgrund der isokinetischen Absaugung ist dieses Verfahren auch geeignet, andere staubgebundene organische oder anorganische Verbindungen anzureichern.

Der Anwendungsbereich bei einem Absaugvolumen von 200 Nm³ und Verwendung des halben Extraktes (Aliquot = 2) ist:

0,001 bis 1 ng/Nm ³ 2,3,7,8 T4CDD	0,001 bis 1 ng/Nm ³ 2,3,7,8 T4CDF
0,001 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,7,8 P5DD	0,001 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,7,8 P5CDF
0,0023 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,4,7,8 H6CDD	0,001 bis 1 ng/Nm ³ 2,3,4,7,8 P5DDF
0,001 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,6,7,8 H6CDD	0,001 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,4,7,8 H6CDF
0,0026 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,7,8,9 H6CDD	0,001 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,6,7,8 H6CDF
0,001 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,4,6,7,6 H7CDD	0,001 bis 1 ng/Nm ³ 2,3,4,6,7,8 H6CDF
0,0018 bis 1 ng/Nm ³ O8DD	0,001 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,7,8,9 H6CDF
	0,001 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,4,6,7,8 H7CDF
	0,001 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,4,7,8,9 H7CDF
	0,0015 bis 1 ng/Nm ³ O8CDF

Bei Verringerung des Absaugvolumens verändert sich entsprechend dem eingesetzten Aliquot der Anwendungsbereich. Weitere Isomere sind ebenfalls bestimmbar und werden zur Ermittlung der Summen je Chlonierungsgrad herangezogen.

3. FUNKTIONSWEISE

Das Langzeitprobenahmesystem besteht aus folgenden prinzipiellen Teilen:

1. Probenahmekopf (direkt am Kamin installiert)
2. Steuerschrank (bis zu 25 m vom Probenahmekopf entfernt)
3. Visualisierung in der Warte (als Option)

Jeder Kamin wird mit einem Probenahmekopf ausgestattet. Abb. 1 zeigt den Probenahmekopf im Überblick. Der Probenahmekopf hat zwei beheizte Einzelentnahmerohre aus Titan, welche quer über den Strömungskanal angeordnet sind. Die Einzelentnahmerohre sind als Nulldrucksonden ausgeführt. Eine anschließende Umschaltvorrichtung ermöglicht durch periodisches Umschalten die gleichmäßige Rauchgasentnahme durch jeweils eine der Nulldrucksonden. Die redundante Ausführung erhöht zusätzlich die Verfügbarkeit und ermöglicht eine laufende Plausibilitätskontrolle der Nulldrucksonden.

Hinter der Umschaltvorrichtung ist eine Mischkammer aus Titan angeordnet, in welcher das abgesaugte Rauchgas mit entstaubter und entfeuchteter Verdünnungsluft gemischt wird. Die Temperatur im Rauchgaskanal wird ständig gemessen. Der Sauerstoffgehalt des Rauchgases wird als elektrisches Signal von der Warte übernommen. Die Filtereinheit besteht aus Mischkammer und Filterhalter mit dem vorbereiteten Dioxinfilter. Sie ist mit Schnellverschlüssen lösbar und wird zum Filterwechsel als Ganzes ausgetauscht. Die Filtereinheit ist mit Schläuchen mit den Schaltschränken verbunden. In der Filtereinheit wird das Rauchgas/Verdünnungsluft-Gemisch über die Filter geleitet. An diesen Filtern werden die polychlorierten Dioxine und Furane, weitere organische Komponenten sowie die gesamte Staubfracht abgeschieden.

Der Steuerschrank (Abb. 2) erfüllt folgende Aufgaben:

- Unabhängige Regelung der isokinetischen Teilstromentnahme an 2 Entnahmestellen
- Periodische Umschaltung zwischen den Entnahmestellen im Kamin
- Überwachung und Regelung der optimalen Probenahmebedingungen
- Dokumentation der Probenahme
- Überwachung und Reaktion auf den Anlagenstatus (Betrieb, Stand by)

Die Visualisierung (Abb. 3) dient zur Überwachung der Probenahme in der Warte. Darüberhinaus können auch andere für den Anlagenbetrieb interessante Daten wie z.B. die Rauchgasgeschwindigkeiten am Kamin abgefragt werden.

4. DOKUMENTATION DER MESSUNG

Nach Betätigung des AUS-Tasters erfolgt der automatische Ausdruck des Meßprotokolls am Drucker. Darüberhinaus erfolgt während des gesamten Meßzyklus eine umfassende Dokumentation (Startbeginn, Manipulationen, Stand-By Meldungen, Störungen, Meßende). Das Meßprotokoll enthält weiters folgende Zählerstände:

1. errechnete Rauchgasmenge (m^3 iN)
2. ermittelte Mischluftmenge (m^3 iN)
3. ermittelte Verdünnungsluftmenge (m^3 i.N.)
4. errechnetes Sauerstoffmittel während der Meßdauer (Vol%)

Diese Zählerständestellen die Bezugsgrößen für die im Labor erhaltenen Dioxingehalte dar.

5. VERTRAUENSBEREICH DER MESSERGEBNISSE

Die Vollständigkeit der Probenahme wird mit Hilfe des Wiederfindungsstandards (13C12-1,2,3,4-T4CDD, welcher vor der Probenahme zugesetzt wird. überprüft. Diese Verbindung hat eine 3-fach höhere Flüchtigkeit als beispielsweise 2,3,7,8-T4CDF oder die 30-fache Flüchtigkeit als beispielsweise 2,3,7,8-T4CDD. Treten Verluste des Wiederfindungsstandards von kleiner 30% (> 70% Wiederfindung) auf, so sind die Verluste vernachlässigbar für die Vertrauensbereichsberechnung und werden nicht berücksichtigt.

Da es sich um ein stationäres Meßverfahren handelt, sind Blindwertverschleppungen aus vorangegangenen (anderen) Messungen nicht zu befürchten. Durch die zu Einzelmessungen vergleichsweise hohen entnommenen Rauchgasvolumina (200 m^3 i.N. anstelle von 20 m^3 i. N. spielen auch Laborblindwerte eine untergeordnete Rolle.

Der Vertrauensbereich der errechneten Rauchgasmenge errechnet sich als Funktion von Verdünnungsluftmenge und Gesamtluftmenge. Abb. 4 zeigt die Vertrauensbereichsberechnung für eine typische Langzeitprobenahme.

6. AUSWERTUNG DER MESSERGEBNISSE

Die Meßergebnisse sind über den Zwecke der Anlagenüberwachung hinaus auch ein Instrument zur fortlaufenden Optimierung der Anlage. Insbesondere bei Änderungen in der Brennstoffzusammensetzung bzw. unklaren Einsatzstoffen dient das Meßsystem zum Nachweis, daß keine wesentlichen Änderungen in den Emissionen die Folge sind. bzw. das System zeigt, daß weitere Änderungsmaßnahmen notwendig sind.

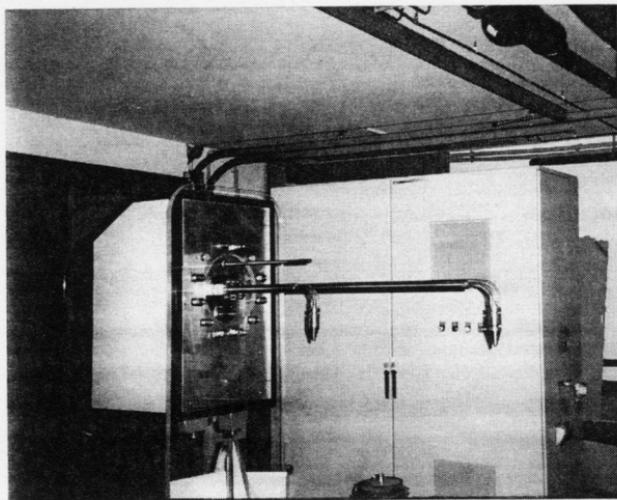


Abb. 1: Probenahmekopf

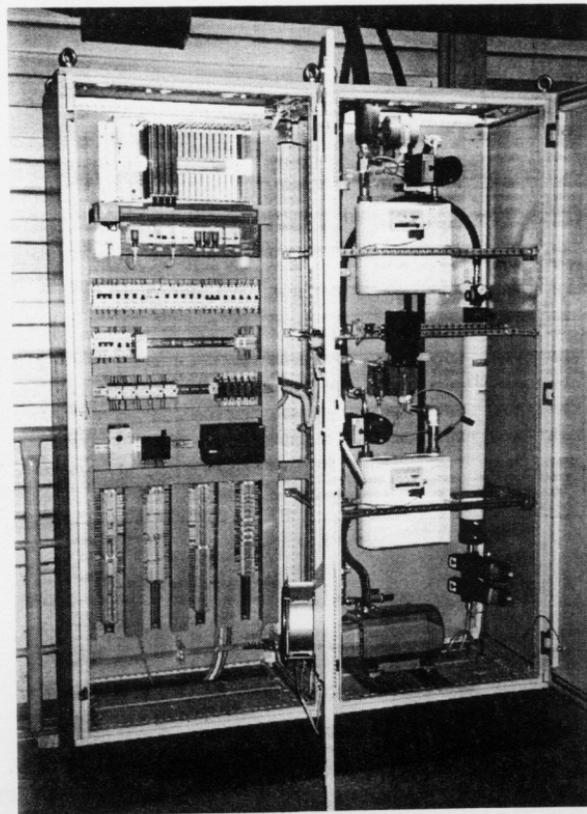


Abb. 2: Steuerschrank

