

**„Dioxin Monitoring System“
als ein Beispiel
sich möglicherweise eröffnender Perspektiven
der kontinuierlichen Überwachung
hochtoxischer Spurenstoffe**

*Autor: G. Kahr
Austrian Energy & Environment
1221 Wien, Siemensstraße 89*

1. Einleitung

Über viele Dioxinquellen sowie deren emittierte Dioxinmengen liegen derzeit nur Abschätzungen vor. Es gibt zwar Emissionsmessungen, an einzelnen Anlagen durchgeführt, es ist aber wenig bekannt, welche Auswirkungen auf das Emissionsverhalten konstruktiv andere Lösungen, andere Betriebsweisen, Änderungen des Einsatzmaterials bei Anlagen einer Emittentengruppe haben.

Ein Hindernis, umfassende Kenntnisse über Quellen zu erhalten, liegt in den hohen Untersuchungskosten begründet. In der Analytik wurden durch den Einsatz vollautomatischer Analysenroboter in den letzten Jahren wesentliche Kostensenkungen realisiert. Die Vorstellung des DMS-Systems soll zeigen, daß durch Einsatz vollautomatischer Probenahmesysteme ebenso wesentliche Kostensenkungen in der Probenahme erreicht wurden.

Als erste Referenzanlage wurden 3 Kamine der Wiener Sondermüllverbrennungsanlage EbS (2 Drehrohröfen, Wirbelschichtöfen zur Klärschlamm Entsorgung) mit einem vollautomatischen Dioxinüberwachungssystem ausgestattet. Es liegen nun bereits Erfahrungswerte von 3 Jahren Langzeitbetrieb vor.

Beweggrund für die Installierung des Überwachungssystems seitens des Kunden war der lückenlose Nachweis der Einhaltung des Dioxingrenzwertes von $0,1 \text{ ng/m}^3$ und die Transparenz der Einhaltung gegenüber der Öffentlichkeit. So wurden und werden die Dioxinmeßwerte (als 14 Tages-Mittelwert), monatlich gemeinsam mit den anderen Emissionswerten wie Staub, HCl, SO₂ und CO veröffentlicht.

1995 wurde das erste Überwachungssystem an einer Holzverbrennungsanlage in Brilon installiert. Aufgabenstellung war, den Nachweis zu führen, daß keine mit Holzschutzmittel behandelten Hölzer mitverbrannt werden. Diese Anlage wird nun bereits seit 1 Jahr durch das Dioxin-Monitoring-System überwacht. Auch hier führte die permanente Überwachung zu einer Steigerung der Akzeptanz der Anlage.

2. Entwicklung eines Langzeitprobenahmesystems für Dioxine

Ausgangspunkt zur Entwicklung war folgende Überlegung:

Dioxine und Furane sind meist 1 x je Jahr zu messen. Eine solche Messung umfaßt in der Regel einen Zeitraum von 3 x 6 Stunden und gibt damit eine Aussage über 2 Promille eines Jahreszeitraumes. Schwanken die eingesetzten Brennstoffe oder auch die Verbrennungsführung, so ist die Berechnung der emittierten Jahresfracht aus diesen Einzelmessungen mit einer hohen statistischen Unsicherheit verknüpft.

Da die Messung der Dioxin- und Furankonzentrationen mit Problemen verbunden ist, wie geringe Konzentration (pg/m^3), Verteilung auf Gasphase, Aerosol und Staubpartikel, Bildung des TEQ's aus 17 Isomeren mit individuellen Toxizitätsfaktoren zwischen 0,1 und 0,001 ist ein kontinuierlich anzeigendes Meßverfahren nicht möglich. Es ist analog wie bei den Einzelmessungen notwendig die Dioxine repräsentativ und zuverlässig aus dem Rauchgas anzureichern und anschließend im Labor zu untersuchen.

Nach durchgeführten Quervergleichen wurde als Meßverfahren für die permanente Dioxinüberwachung die Verdünnungsluftmethode nach VDI 3499 Blatt 3 ausgewählt. Für die Weiterentwicklung zum Langzeitprobenahmesystem sprechen die folgenden Vorteile:

1. Kondensatfreie Sammeltechnik
2. Sammlung der Dioxine und Furane bei moderaten Temperaturen
3. Eignung zur Messung von reaktionsfreudigen organ. Verbindungen wie z.B. PAK's

Es waren jedoch verschiedene Änderungen im Meßprinzip notwendig, um die Verfügbarkeit im Dauerbetrieb zu gewährleisten und die Reproduzierbarkeit zu verbessern.

1. Eine Voraussetzung für ein Langzeitüberwachungssystem ist die Notwendigkeit, zumindest 14 Tage ohne Service, Wartung oder Kalibrierung zu arbeiten.
2. Während Betriebsunterbrechungen der Verbrennungsanlage muß auch die Probenahme unterbrochen werden. Nach Wiederinbetriebnahme der Verbrennung muß die Messung vollautomatisch starten.
3. Bei Störungen wie z.B. Stromausfällen oder Übertemperatur soll das Überwachungssystem vollautomatisch in den „Stand By“-Betrieb übergehen, nach Beendigung der Störung wieder vollautomatisch starten.
4. Das System muß außerdem eigenständig die Qualität der Messung permanent überwachen und bei Abweichungen sofort eine Störungsmeldung ausgeben.
5. Die Bedienung vorort soll möglichst einfach sein

Diese Grundvoraussetzungen flossen in die Entwicklung ein und führten zu dem vorgestellten Meßsystem.

3. Funktionsweise

Bei jeder Messung wird kontinuierlich ein repräsentativer Teilstrom isokinetisch aus dem Rauchgasstrom entnommen und die darin enthaltenen Dioxine in der jeweils entsprechenden Filtereinheit angereichert.

Die eingesetzten Filterpatronen akkumulieren polychlorierte Dioxine und Furane aus Rauchgasen über den gesamten Zeitraum der Probenahme. Am Ende des Probenahme-Intervalls (z.B. 14 Tage) wird die Filtereinheit entnommen und zur Analyse ins Labor gesandt. Der aus der Analyse gewonnene Meßwert entspricht in diesem Fall dem 14-Tage-Mittel der Dioxinmissionen bezogen auf Normkubikmeter Rauchgas.

Das Prozedere zur Bedienung des Meßsystems vorort beschränkt sich auf folgende Verfahrensschritte:

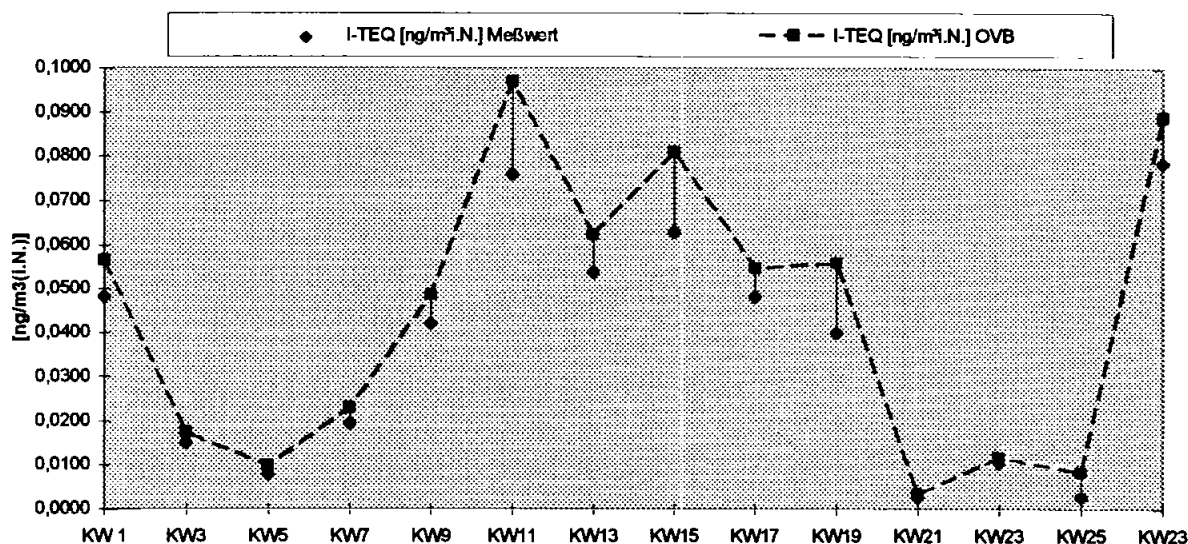
1. *Unterbrechung der Messung durch Betätigung der AUS-Taste*
2. *Entnahme der „beladenen“ Filterpatrone (Schnellverschlüsse)*
3. *Einsetzen der im „Dioxinlabor“ vorbereiteten neuen Filterpatrone*
4. *Entnahme des Druckerprotokolls*
5. *Reset der Meßwerte des vorangegangenen Meßzyklus*
6. *Durchführen einer kleinen Funktionsprüfung*
7. *Start der neuen Messung durch Betätigen der EIN-Taste*
8. *Einlegen der Filtereinheit in die Transportbox*
9. *Versenden von Transportbox und Meßprotokoll an das „Dioxinlabor“*

Durchgeführt werden diese Schritte vom einem Meßtechniker bzw. Laboranten des Anlagenbetreibers nach entsprechender Einschulung. Die Automatisierung des DMS-Systems ermöglicht die Probenahme nur dann, wenn exakt definierte Rahmenbedingungen vorliegen. Dadurch ist die Probenahme vor Fehlbedienung oder Manipulation geschützt.

Die Filtereinheit wird im darauf spezialisierten „Dioxinlabor“ betriebsfertig vorbereitet. Dies umfaßt die fachgerechte Reinigung, das Bestücken mit neuen Filtern und das Aufbringen von isotonenmarkierten Wiederfindungsstandards. Die derart vorbereitete Filtereinheit kommt dann in Transportboxen zum Anlagenbetreiber. Im Gegenzug gelangen die beladene Filtereinheit und das letzte Meßprotokoll in das Dioxinlabor. Im „Dioxinlabor“ wird das Meßprotokoll ausgewertet, der beladene Filter extrahiert, der Extrakt von Störverbindungen befreit und gaschromatographisch ausgewertet.

4. Ergebnisdarstellung

Das Ergebnis jedes Probenahmeintervalls ist das Meßergebnis als Mittel der Dioxin-Emission über den Probenahmezeitraum bezogen auf Normkubikmeter Rauchgas. Durch Probenahmen als Sequenz einer Gesamtüberwachung können Emissionsverläufe dargestellt werden. Das Ergebnis wird als Meßwert (Karo in Graphik) sowie durch Meßwert plus 95% Vertrauensbereich = OBV (Quadrat in Graphik) dargestellt.



Datenbank: Jänner bis Juni (Ergebnisse bezogen auf feuchtes Rauchgas)									
1		Absaugvolumen				Beurteilungswerte Meßwerte			
Zeitraum	Meß-Zyklus	Berichts Nummer	WF [%]	Rauchgas [m³i.N.f.]	Bemerkung	Übergeb.	Woche	I-TEQ [ng/m³ i.N.] Meßwert	I-TEQ [ng/m³ i.N.] OVB
	1	970001	>91	188,2	x	1	KW 1	0,0483	0,05658
	2	970002	>97	176,6	x	1	KW 3	0,0150	0,01746
	3	970003	>90	168,8	x	1	KW 5	0,0079	0,00997
	4	970004	>97	198,6	x	1	KW 7	0,0195	0,02292
	5	970005	>97	200,7	x	1	KW 9	0,0422	0,04866
	6	970006	>88	192,9	x	1	KW 11	0,0760	0,09700
	7	970007	>98	107,3	x	1	KW 13	0,0538	0,06241
	8	970008	>90	178,6	x	1	KW 15	0,0630	0,08100
	9	970009	>93	185,0	x	1	KW 17	0,0482	0,05485
	10	970010	>86	129,4	x	1	KW 19	0,0400	0,05600
	11	970011	>89	201,2	x	1	KW 21	0,0028	0,00334
	12	970012	>96	201,2	x	1	KW 23	0,0105	0,01165
	13	970013	>90	115,6	a)	1	KW 25	0,0028	0,00839
	14	970014	>82	645,3	x	1	KW 27	0,0785	0,08897
1. Halbjahr		Mittelwert:						0,0363	0,0442
Gesamt		Mittelwert:							

a) Kesselrevision

5. Aufbau des Dioxin-Monitoring-Systems

Der Aufbau des Dioxin-Meß-Systems ist nachstehend schematisch dargestellt. Das DMS besteht aus Probenahmekopf (vorort am Kamin angeflanscht) und dem Schaltschrank, welcher bis zu 30 m vom Probenahmekopf entfernt aufgestellt werden kann. Vorzugsweise wird, wenn vorhanden, der Schaltschrank in den Emissionsmeßcontainer eingebaut.

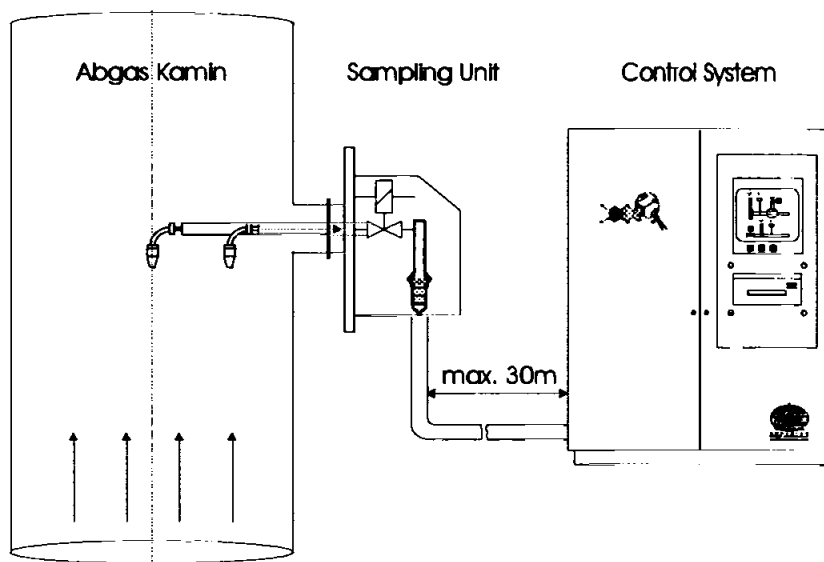
Der Probenahmekopf hat im Kamin 2 Entnahmedüsen mit jeweils einer Nulldrucksonde, wobei gemäß den Richtlinien VDI 2066 Blatt 1 und Blatt 2 eine Entnahmedüse mit einem Wirkdurchmesser von 6 bis 8 mm verwendet wird. Die Sondenlanzen sind so quer über den Strömungskanal angeordnet, daß sie die Rauchgasströmung repräsentativ erfassen können. Die Düsenpositionen werden durch die Sondenlanzenlänge an den Querschnitt des Rauchgaskanals sowie an die Strömungsverhältnisse angepaßt.

Das Absaugrohr wird so beheizt, daß die Temperatur des abgesaugten Gasstromes der Temperatur im Abgaskanal entspricht und somit eine Veränderung der PCDD und PCDF durch Temperaturerhöhung sowie eine Veränderung des Aggregatzustandes der Probegasbestandteile vermieden wird.

In der Mischstrecke wird das Abgas mit trockener Kühlluft turbulent gemischt. Am Ende des Mischrohres befindet sich das Probeentnahmefilter entsprechend der Spezifikation der CEN-Norm 1948-1.

Die Erfassung der Probeentnahme-Parameter sowie die Steuerung der isokinetischen PCDD- und PCDF-Probeentnahme erfolgt vollautomatisch über eine mikroprozessorgesteuerte Auswerte- und Regeleinheit.

Die Dokumentation der Messung erfolgt mittels Drucker und spannungsausfallsicherem EPROM-Speicher. Nach Beendigung der Messung werden die Meßergebnisse auf einen IBM-kompatiblen Laptop überspielt.



Schematischer Aufbau DMS

6. Anwendungsbereich

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

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 T ₄ CDD	0,001 bis 1 ng/Nm ³ 2,3,7,8 T ₄ CDF
0,001 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,7,8 P ₅ CDD	0,001 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,7,8 P ₅ CDF
0,0023 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,4,7,8 H ₆ CDD	0,001 bis 1 ng/Nm ³ 2,3,4,7,8 P ₅ CDF
0,001 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,6,7,8 H ₆ CDD	0,001 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,4,7,8 H ₆ CDF
0,0026 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,7,8,9 H ₆ CDD	0,001 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,6,7,8 H ₆ CDF
0,001 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,4,6,7,8 H ₇ CDD	0,001 bis 1 ng/Nm ³ 2,3,4,6,7,8 H ₆ CDF
0,0018 bis 1 ng/Nm ³ O ₈ CDD	0,001 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,7,8,9 H ₆ CDF
	0,001 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,4,6,7,8 H ₇ CDF
	0,001 bis 1 ng/Nm ³ 1,2,3,4,7,8,9 H ₇ CDF
	0,0015 bis 1 ng/Nm ³ O ₈ CDF

Aufgrund der hohen Absaugmenge von ca. 200 m³ Rauchgas je Messung verbunden mit den geringeren Blindwerten der Methodik, ist es mit diesem neuartigen Probenahmesystem möglich, Meßwerte unterhalb 0,1 ng/m³ mit besserer Genauigkeit zu bestimmen. Eine Bestimmungsgrenze von 0,005 ng/m³ ist erreichbar.

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

Die Meßergebnisse können aber auch neben dem Zwecke der Anlagenüberwachung auch als Instrument zur fortlaufenden Anlagenoptimierung dienen. Aufgrund der höheren Anzahl an Meßwerten je Anlage und der verbesserten Genauigkeit im Meßbereich unter 0,1 ng/m³ können leichter Korrelationen zwischen Dioxinmissionen und bestimmten Anlagenbetriebszuständen gefunden werden. Die permanente Überwachung der Dioxinmissionen birgt somit noch ein ungeheures Potential zur kostengünstigen Verringerung der Dioxinmissionen durch Primärmaßnahmen.

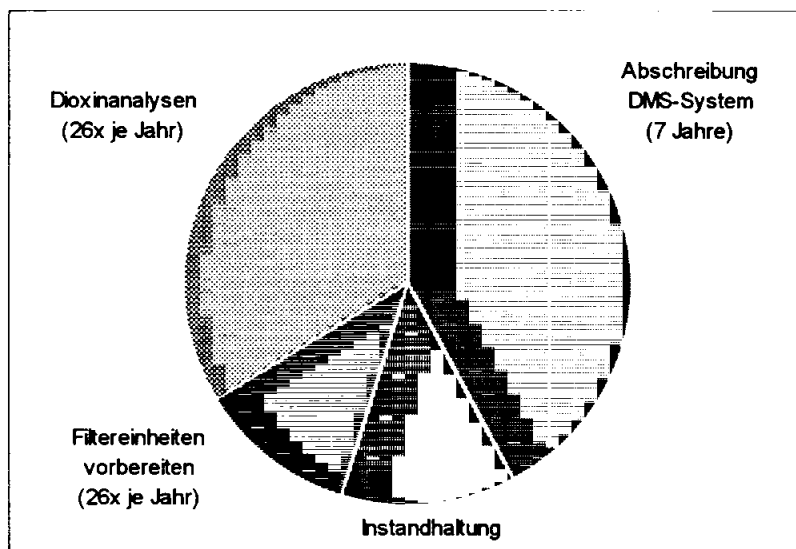
Weitere interessante Anwendungsbereiche ergeben sich je nach Anlage und Aufgabenstellung. Die periodische Überwachung anderer organischer Schadstoffe, wie z.B. PCB's oder PAK's bzw. ein Screening kann mit geringem Adaptionaufwand leicht und unkompliziert zusätzlich durchgeführt werden. Entsprechend der Stabilität der entsprechenden Verbindung wird einfach die Probenahmezeit verkürzt bzw. die Probenahmetemperatur verringert oder mit Inertgas verdünnt.

7. Kosten

Nachstehende Tabelle und Graphik zeigen die Gesamtkosten, welche nach Installation des Dioxin-Monitoring-Systems jährlich anfallen. Aufgrund der nunmehr durch Rationalisierung der Dioxinlabors stark gesunkenen Analysekosten können die Meßwerte 14-tägig ausgewertet werden, um die Aussagekraft zu erhöhen.

Durch Korrelation der gemessenen Dioxinmissionen mit den Anlagenbetriebszuständen und den Betriebsmittelverbräuchen können im Anlagenbetrieb Einsparungen realisiert werden, welche die effektiven Kosten noch vermindern können.

Abschreibung DMS-System (7 Jahre)	29.070 DM
Instandhaltung	8.585 DM
Filtereinheiten vorbereiten (26x je Jahr)	7.800 DM
Dioxinanalysen (26x je Jahr)	23.400 DM
Gesamtkosten je Jahr	68.855 DM



Jährliche Betriebskosten des DMS-Systems