

DIOXINMESSTECHNIK

Probenahme

Die Bestimmung von Dioxinen im Rauchgas zerfällt in zwei Arbeitsabschnitte: die Probenahme und die Auswertung im Labor.

Dioxine kommen im Rauchgas an Partikel adsorbiert, in winzigen Tröpfchen oder gasförmig vor. Aus diesen Gründen ist es notwendig, das Rauchgas so abzusaugen, daß im entnommenen Rauchgas der gleiche Anteil an Partikeln und Tröpfchen enthalten ist. Dies ist nur dann gewährleistet, wenn das Absaugen mit der gleichen Geschwindigkeit erfolgt, mit der das Rauchgas an der Probenahmestelle durch den Kanal strömt. Eine derartige Bedingung nennt man isokinetisch.

Bei der Probenahme strömt das abgesaugte Rauchgas durch eine beheizte Sonde zu einer Mischkammer, wo es mit getrockneter, kühler Umgebungsluft vermischt wird. Dieser Vermischungsvorgang entspricht auch dem Austritt des Rauchgases aus einem Kamin in die Atmosphäre; für allfällige chemische Reaktionen sind damit ähnliche Bedingungen gegeben, wie an der Austrittsstelle am Kamin.

Die Menge an Verdünnungsluft muß so bemessen sein, daß einerseits in der Mischkammer keine Kondensation auftritt und andererseits die Rauchgase auf eine Temperatur von ca. 45 °C abgekühlt werden.

Die Rauchgase werden durch ein spezielles, paraffiniertes Filter geleitet, wo die Dioxine abgeschieden werden. Außerdem werden diese Filter im Labor mit Dioxinstandards dotiert, die das Kohlenstoffisotop ^{13}C enthalten, das später im Massenspektrometer unterschieden werden kann.

Die Verdünnungsluft wird ebenfalls über ein gleichartiges Filter angesaugt, um zu verhindern, daß Dioxine aus der Umgebungsluft den Meßwert verfälschen.

Die Meßapparatur besteht aus folgenden Teilen:

- * beheizte Entnahmesonde
- * Prandtlrohr mit Temperaturfühler zur Messung von Strömungsgeschwindigkeit, Druck und Temperatur im Rauchgaskanal
- * Mischkammer und Filtertöpfe

- * Meßeinrichtung mit Prozeßleitsystem zur Einstellung, Regelung und Überwachung der Probenahmebedingungen
- * Monitor und Datenerfassung zur Aufzeichnung von:
 - Druck, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeiten im Rauchgaskanal
 - Temperaturen im Entnahmerohr, in der Mischkammer und in den Filtertöpfen sowie von der Umgebungsluft
 - abgesaugte Gasmengen
 - andere, fallweise notwendige Parameter

Abb. 1 zeigt eine schematische Darstellung dieser "Verdünnungsmethode". Dabei soll noch darauf hingewiesen werden, daß die heißen Rauchgase nur mit den Materialien Quarzglas oder Titan in Berührung kommen sollen.

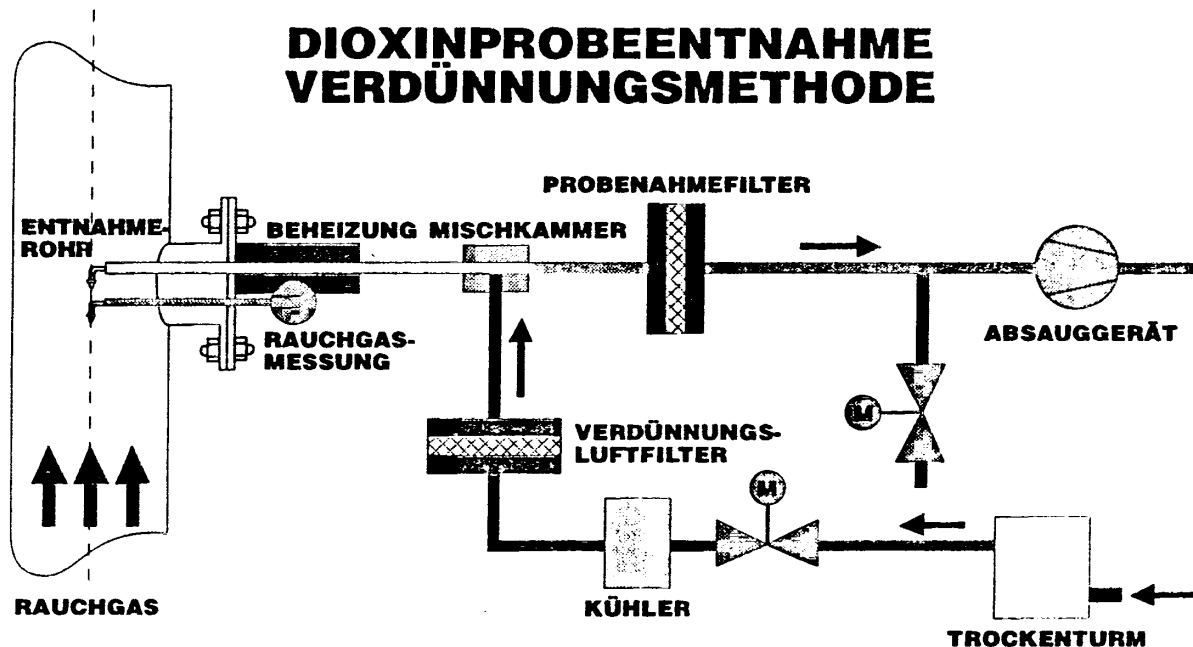


Abb. 1 Verdünnungsmethode zur Dioxinprobenahme

Abb. 2 zeigt die Anordnung und die Dispositionsmöglichkeiten für das Aufstellen der Meßapparatur.

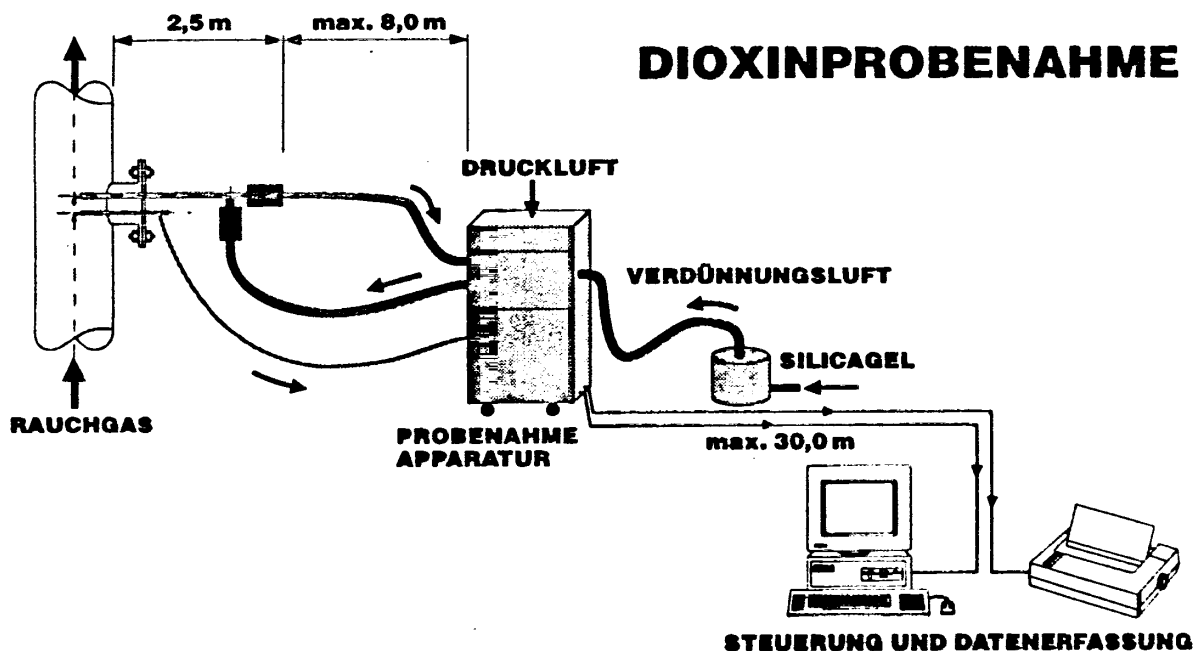


Abb. 2 Anordnung der Meßapparatur

Das Absaugen erfolgt mit einer Injektorpumpe, für welche Preßluft bereitzustellen ist.

Die Dauer der Messung hängt technisch davon ab, wie lange abgesaugt werden muß, um für eine noch zu detektierende Mindestkonzentration eine eindeutig auswertbare Dioxinmenge im Filter zu akkumulieren.

Gemäß der 134. Verordnung über Änderung der Luftreinhalteverordnung für Kesselanlagen 1989 vom 8. März 1990 werden Meßbedingungen, Äquivalenzfaktoren und Grenzwerte für Österreich vorgeschrieben (siehe Anlage). Die Äquivalenzfaktoren dienen dazu, um verschiedene Dioxine, die eine unterschiedliche Toxizität aufweisen, zu einem einzigen Äquivalenzwert zusammenzufassen.

Für die Dauer der Messung wird eine Zeit von mindestens 3 und höchstens 10 Stunden vorgeschrieben.

ANALYSE-, MESS- und WERKSTOFFSERVICE

Gemäß diesem Gesetz sind drei solcher Meßwerte aufzunehmen. Außerdem ist zu beachten, daß bei der Messung in Rauchgasen auch die wichtigsten feuerungstechnischen Parameter, wie z.B. Konzentration von O₂, CO, CO₂ zur Beurteilung benötigt werden.

Anforderungen an die Meßstelle

1. Meßort:

Der Meßort soll soweit als möglich hitze- und witterungsgeschützt sein. Bei Meßstellen über dem Boden auf Podesten sind die üblichen Sicherheitsmaßnahmen gegen Absturz zu treffen. Wenn ein direkter Antransport der Meßeinrichtung nicht möglich ist, wird ein Kran oder ein entsprechender Seilzug für den Transport der Meßeinrichtung auf die Plattform benötigt.

2. Einbau der Entnahmesonde:

Die Meßstelle muß eine normgerechte Messung (ÖN M5861, VDI 2066, VDI 3499) ermöglichen. Sie muß zum Anbringen von Prandtlrohr und Entnahmesonde mit einem Flansch versehen sein. Dabei besteht die Möglichkeit, Prandtlrohr und Entnahmesonde durch eine gemeinsame Flanschplatte oder mit 2 getrennten Flanschplatten anzuschließen. Die Abb. 3 skizziert den getrennten Einbau.

Für den gemeinsamen Einbau der Sonden stehen 2 Flanschplatten zur Verfügung, andere könnten gegebenenfalls angefertigt werden. Die Maße der Flanschplatten sind aus Abb. 4 ersichtlich. Der Innendurchmesser muß ausreichend sein, um die in Abb. 3 dargestellten Sonden einführen zu können.

4. Notwendige Betriebsmittel:

Elektrischer Strom: Es werden 220 V Wechselspannung benötigt, abgesichert mit 16 A Leistungsschutzschalter, soweit ohne Störungen, daß übliche EDV-Geräte angeschlossen werden können.

Preßluftversorgung: mindestens 6 bar Betriebsdruck, ölfrei

Menge: 600 l / min

Kühlwasser: wird nur in Ausnahmefällen, bei sehr hohen Umgebungstemperaturen benötigt

ANALYSE-, MESS- und WERKSTOFFSERVICE

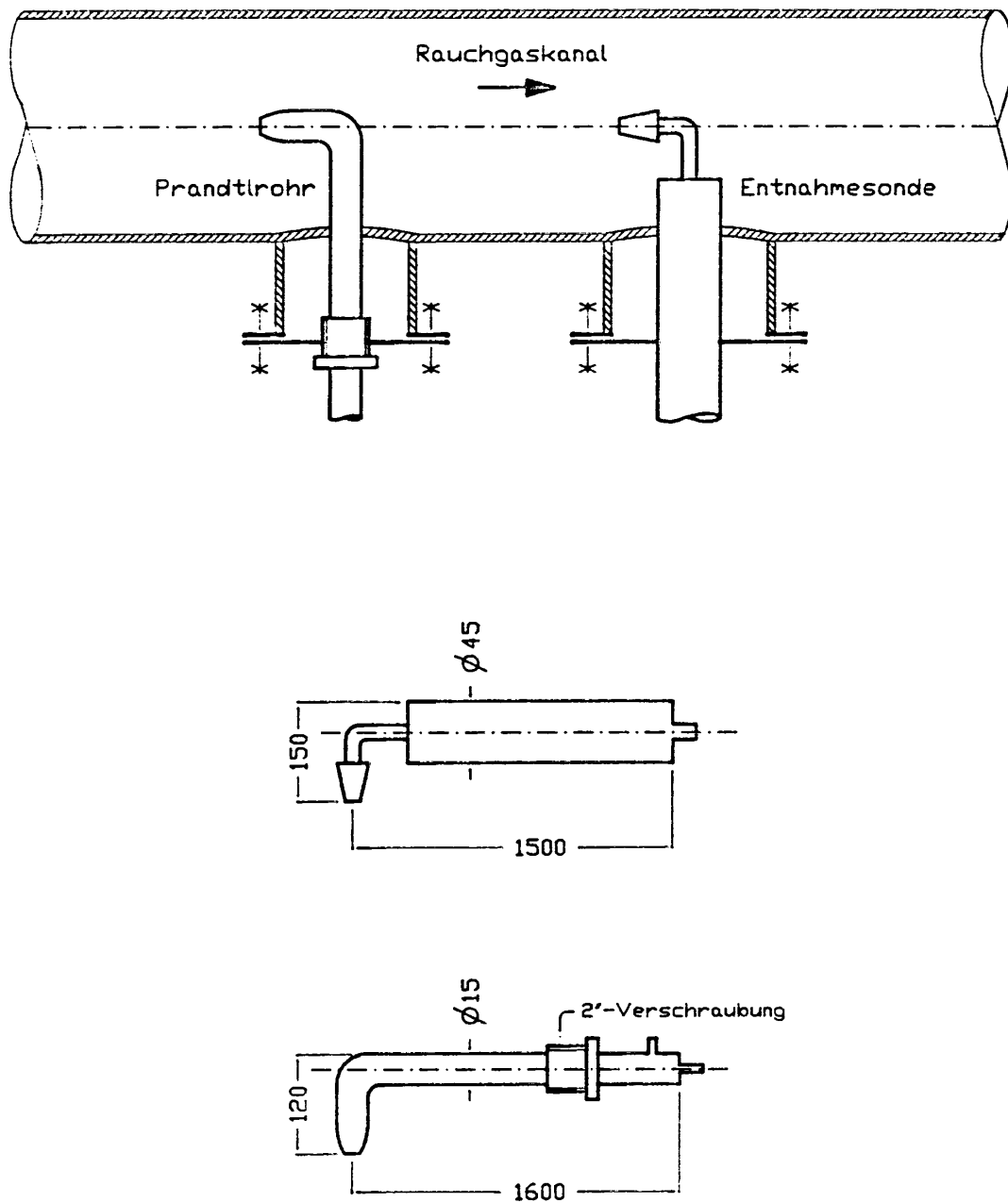


Abb. 3 Getrennter Einbau von Entnahmesonde und Prandtirohr. Die lichten Durchmesser der Öffnungen müssen ausreichend sein, um die Sonden einführen zu können.

ANALYSE-, MESS- und WERKSTOFFSERVICE

Flansche (alternativ) für Dioxinapparatur

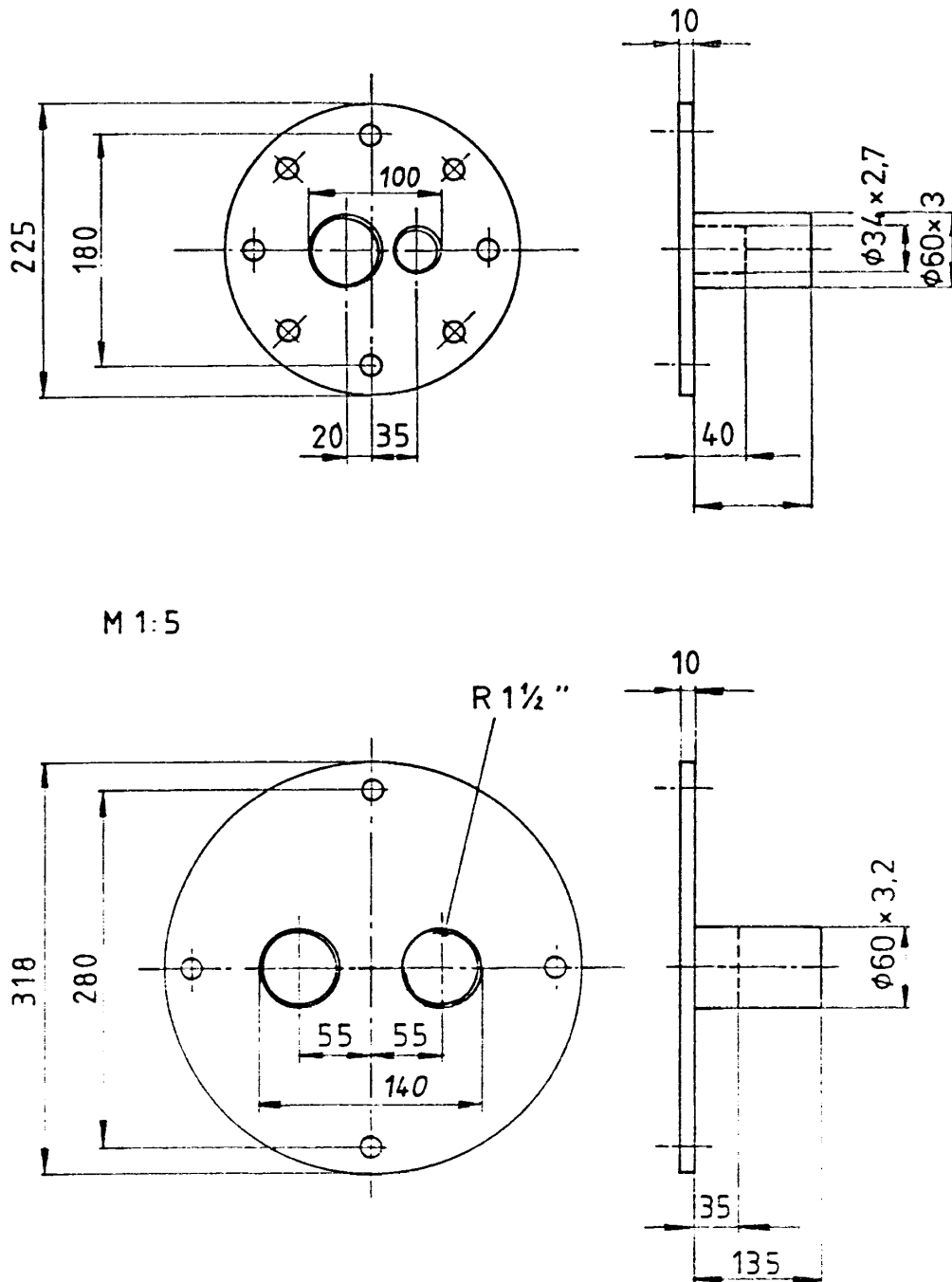


Abb. 4 Obige Flanschplatten für den gemeinsamen Einbau von Dioxinsonde und Prandtlrohr sind vorhanden. Bevorzugt wird die Platte mit Lochkreis 280 gemäß Flansch A 200 x 219,1 nach DIN 2573 (8 Schrauben M16)

Ablauf der Messung

Während der Messung sollte ein regulärer, möglichst konstanter Betrieb vorherrschen. Kommt es zu einem Anlagenstillstand oder anderen Störungen, ist die Messung neu zu beginnen. Dabei muß auch ein neues Probenahmefilter eingesetzt werden.

Die Messung im Rauchgaskanal hat an einer repräsentativen Meßstelle zu erfolgen, d.h. die Strömung sollte möglichst gleichmäßig sein. Nach Möglichkeit sollte in einem geraden Rauchgaskanal und mindestens 3 Rohrdurchmesser nach der letzten und 3 vor der nächsten Krümmung gemessen werden. Als Meßstrecken sind vertikale Kanäle horizontalen vorzuziehen.

Soferne nicht aus anderen Messungen die Repräsentativität der Meßstelle bekannt ist, ist durch eine Netzmessung (Messung von Temperatur und z.B. Sauerstoffkonzentration an verschiedenen Punkten im Rauchgaskanal) die Auswahl der Meßstelle entsprechend abzusichern (siehe dazu: ÖNORM M 5861, VDI 2066, VDI 3499).

Nach Einstellen und Überprüfen der Meßgeräte läuft das Meßprogramm automatisch ab. Vom Bediener wird jedoch eine Überwachung der Geräte und die Protokollierung ergänzender Parameter (Brennstoffverbrauch, Betriebsweise, Luftdruck, usw.) benötigt.

Nach der Messung werden die Probefilter verpackt und zum Auswerten ins Labor geschickt.

Dioxinanalytik

Die in den Filtern enthaltenen Dioxine werden mit Toluol extrahiert und die Dioxine von anderen organischen Stoffen abgetrennt. Übrig bleibt das Dioxin gelöst in ca. 50 l Lösemittel. Für diese Aufbereitung wird normalerweise eine Bearbeitungszeit von mindestens 2 Tagen benötigt.

Sollten Flugaschen, Abwässer oder andere Proben auf Dioxin analysiert werden, so muß ein probenadäquater Aufschluß durchgeführt werden, der ebenfalls zu einem Extrakt führt, in dem das herausgelöste Dioxin enthalten ist. Die weitere Analyse erfolgt für alle Dioxinproben gleich.

Der Dioxinextrakt (256 verschiedene Dioxinverbindungen) wird in einen Gaschromatograph eingespritzt, der die Dioxine und Furane untereinander auftrennt. Der Gaschromatograph ist direkt mit einem Massenspektrometer verbunden, der die Aufgabe hat, die Dioxine eindeutig nachzuweisen (Unterscheidung von eventuellen Störverbindungen).

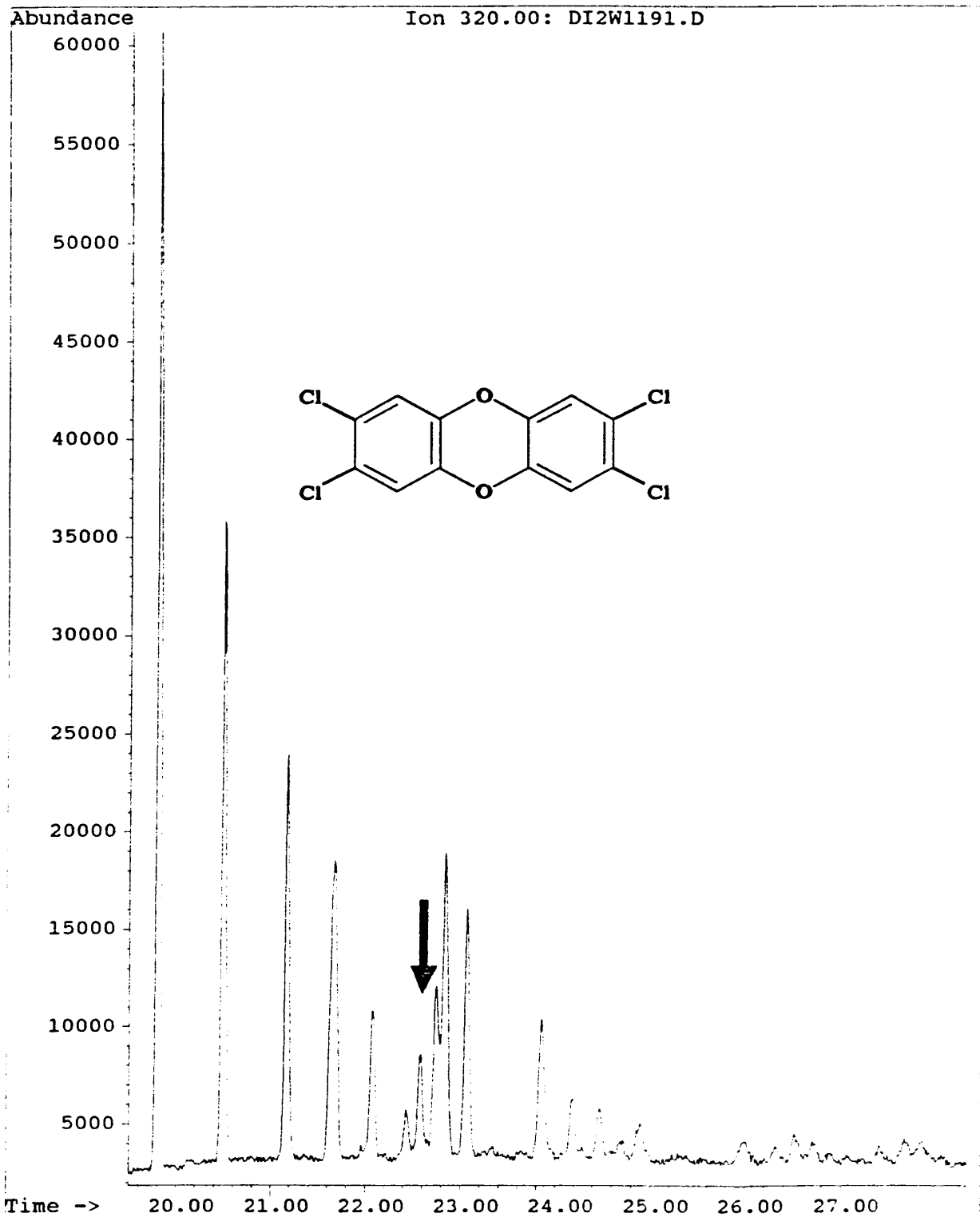


Abb. 5 zeigt ein auf diese Art erhaltenes Chromatogramm. Die quantitative Auswertung der Peaks erfolgt anhand von Referenzproben durch den an das Massenspektrometer angeschlossenen Rechner.

ANALYSE-, MESS- und WERKSTOFFSERVICE

Die Empfindlichkeit dieser Analysenmethode ist so groß, daß einige Picogramm Dioxin bereits einwandfrei erfaßt werden können.

Für die weitere Bestimmung des Ergebnisses werden die unterschiedlichen Dioxine einzeln quantitativ bestimmt und mit dem ihre Toxizität bewertenden Äquivalenzfaktor auf eine äquivalente Menge 2,3,7,8 Dioxin umgerechnet. Die Summe dieser Äquivalente ergibt den gesuchten Dioxinwert. Bei Rauchgasmessungen wird dieser auf 1 m³ Rauchgas unter Normbedingungen bezogen.

Um die hohe Genauigkeit der Analysen zu garantieren, ist ein besonders sorgfältiges Arbeiten notwendig. Erfahrene und geschulte Meßtechniker geben die Sicherheit, daß durch eine ordnungsgemäße Probenahme nicht bereits zu Beginn Fehler eingeschleppt werden.

Die Arbeiten im Labor erfordern höchste Reinheit und werden durch Referenzproben überprüft; jeder Analysenschritt wird EDV-mäßig erfaßt und automatisch dokumentiert.

Dank Rationalisierung im Labor und dem Vorhandensein von 2 Analysenstraßen können Proben nicht nur rasch und genau, sondern auch kostengünstig ausgewertet werden. Die Spezialisten von SGP-VA stehen für eine Interpretation der Ergebnisse zur Verfügung und können auch Maßnahmen zur Verringerung von Dioxinemissionen vorschlagen. Nur der Vollständigkeit halber soll noch erwähnt werden, daß alle Untersuchungen vertraulich behandelt werden.