

Analysenstrategien zur Erfassung von Schadstoffen in Abgasen

Univ. Prof. Dr.-Ing. Rudolf Jeschar
Univ. Prof. Dr.-Ing. Reinhard Scholz
Dipl.-Ing. Michael Beckmann
Dipl.-Ing. Christian Malek
Institut für Energieverfahrenstechnik
Agricolastraße 4
3392 Clausthal-Zellerfeld

Analysenstrategien zur Erfassung von Schadstoffen in Abgasen

Univ. Prof. Dr.-Ing. Rudolf Jeschar
Univ. Prof. Dr.-Ing. Reinhard Scholz
Dipl.-Ing. Michael Beckmann
Dipl.-Ing. Christian Malek
Institut für Energieverfahrenstechnik
Agricolastraße 4
3392 Clausthal-Zellerfeld

Inhaltsverzeichnis:

- 1 Einleitung
- 2 Meßplanung
 - 2.1 Vorbereitende Messungen
 - 2.2 Wahl der Meßstelle
- 3 Probenahme und Probenaufbereitung
(allgemein und Beispiel SO₂)
 - 3.1 Kontinuierliche Abgasmessungen
 - 3.1.1 Meßgasentnahme
 - 3.1.2 Meßgasentstaubung
 - 3.1.3 Meßgastrocknung
 - 3.1.4 Meßgasförderung
 - 3.2 Diskontinuierliche Probenahme
 - 3.2.1 Probenahme
 - 3.2.2 Staubabscheidung
 - 3.2.3 Kondensatabscheidung
 - 3.2.4 Meßgasförderung
 - 3.2.5 Volumenbestimmung
- 4 Probenahme und -aufbereitung (Beispiel HF)
 - 4.1 Meßaufbau und Meßgeräte
 - 4.1.1 Verdünnungssonde
 - 4.1.2 HF-Meßgerät
 - 4.2 Meßfehler, Querempfindlichkeiten
 - 4.3 Wartung der Meßgeräte
5. Beurteilung des Dioxin/Furan- Gehaltes
 - 5.1 Meßaufbau und Meßablauf
 - 5.2 Beurteilung der Dioxin/Furan-Emissionen
im Abgas

6.	Auswertung und Bewertung von Meßdaten
6.1	Auswertung von Meßdaten
6.2	Bewertung von Meßdaten
6.2.1	Bewertung von Emissionen nach Vorschrift (TA Luft)
6.2.2	Bewertung eines Schadstoffniveaus und Einschätzung des Minderungspotentials
7	Schlußbemerkung
8	Schrifttum
9	Bilder

1 Einleitung

Durch die Ausführungsbestimmungen zum Bundes-Immissionsschutzgesetz werden die Betreiber von Feuerungs- und Verbrennungsanlagen zur Einhaltung bestimmter Grenzwerte bei der Emission von Schadstoffen und somit zur Überwachung der Zusammensetzung ihrer Abgase verpflichtet [1].

Oft ist es aber auch schon aus betriebstechnischen Gründen zur Optimierung der Verbrennungsprozesse, insbesondere bei dem Einsatz von sog. schwierigen Brennstoffen oder bei der Untersuchung der Wirkungsweise von Schadstoffminderungsmaßnahmen notwendig, die anfallenden Rauchgase zu analysieren.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung gasförmiger Emissionen ist in der Regel eine sehr aufwendige Meßtechnik erforderlich [2]. Im folgenden sollen beispielhaft an Schwefeldioxidmessungen und Fluorwasserstoffmessungen in Rauchgasen die Meßplanung und die Durchführung vorbereitender Messungen sowie die Problematik der Probenahme und der Probenaufbereitung näher erläutert werden. Die dabei genannten Problemlösungen sind im wesentlichen auch analog auf die Messung anderer gasförmiger Emissionen übertragbar. Die meßtechnische Erfassung organischer Schadstoffgruppen allgemein und Dioxinen/Furanen im besonderen ist gegenwärtig nur mit hohem Meßgeräte- und Zeitaufwand möglich. Die Beurteilung der Dioxin/Furan-Emission bei Verbrennungsprozessen soll deshalb, abgeleitet von den Entstehungsmechanismen und der Erfassung der dabei relevanten Schadstoffkomponenten vorgestellt werden.

2 Meßplanung

Bei der Planung von Abgasmessungen muß zunächst die Auswahl eines geeigneten Meßverfahrens erfolgen. Die anwendbaren Meßmethoden richten sich nach den ausnutzbaren stoffspezifischen Eigenschaften der zu untersuchenden Abgaskomponente. Neben den Anforderungen, die sich aus der jeweiligen Problemstellung an das Meßverfahren ergeben, müssen als Eignungskri-

terien auch die an der jeweiligen Anlage vorliegenden Betriebsparameter berücksichtigt werden. Diese sind durch vorherige Messungen zu bestimmen.

2.1 Vorbereitende Messungen

In vorbereitenden Messungen müssen zunächst die wichtigsten Betriebsparameter der Anlage ermittelt werden. Hierzu gehören vor allem der Abgasmassenstrom, die Feuchte, die Dichte, die Temperatur und die Staubbeladung des Abgases sowie der Konzentrationsbereich der zu bestimmenden Abgaskomponenten.

Der Abgasstrom einer Verbrennungsanlage ergibt sich oftmals schon über eine Verbrennungsrechnung unter Berücksichtigung der vorliegenden Luftzahlen. Daneben eignen sich je nach der Abgasgeschwindigkeit eingebaute Blendenmeßstrecken oder Staurohre und Anemometer zur Bestimmung von Volumenstrom und Abgasgeschwindigkeit.

Die Feuchtebestimmung des Abgases ist für die Umrechnung der verschiedenen Bezugszustände auf trockenes Abgas erforderlich und kann entweder durch Adsorption, Kondensation oder psychrometrisch erfolgen. Das psychrometrische Verfahren versagt bei Anwesenheit von Komponenten, die den Taupunkt beeinflussen (wie SO_2 , hygroskopische Stäube u.dgl.).

Die Abgasdichtebestimmung kann mit Hilfe des Wasserdampfanteils rechnerisch aus der durch die Gaszusammensetzung sich ergebenden mittleren Dichte des trockenen Abgases vorgenommen werden.

Für Temperaturmessungen können in den unteren Bereichen Widerstandsthermometer eingesetzt werden. Bei höheren Temperaturen werden in der Regel Thermoelemente eingesetzt. Dabei können allerdings je nach Einbau (bei Temperaturprofilen über den Querschnitt) und Material (Wärmeleitkoeffizient, Durchmesser, etc.) erhebliche Fehler auftreten. Man hat daher dafür zu sorgen, daß die Anschlußleitung nach Möglichkeit zunächst

entlang einer Isothermen geführt wird. Eine größere Genauigkeit erhält man in jedem Falle jedoch mit einem sog. Absaugethermometer.

Die Bestimmung der Staubbeladung des Abgases erfolgt mittels einer isokinetischen (geschwindigkeitsgleichen) Teilstromentnahme und nachfolgendem rechnerischen Bezug auf den Volumenstrom.

Die Zusammensetzung des Abgases und die Größenordnung der vorliegenden Schadstoffkonzentrationen ergeben sich meist ebenfalls aus Verbrennungsrechnungen. Daneben gibt es aber für die meisten Rauchgaskomponenten einfache Indikatorsysteme (wie z.B. Dräger-Röhrchen), mit denen eine grobe Abschätzung der vorhandenen Schadstoffkonzentrationen und damit die Auswahl des erforderlichen Meßbereiches des einzusetzenden Meßgerätes möglich ist [3].

Bei Rohrleitungen oder Abgaskaminen mit großen Durchmessern sind Netzmessungen über den Meßquerschnitt notwendig, da hier oft vorhandene Geschwindigkeits- und Temperaturprofile auch örtliche Konzentrationsprofile der Abgaskomponenten zur Folge haben können. Desweiteren ist zu berücksichtigen, daß die Meßergebnisse nur mit der gleichzeitigen Dokumentation der Betriebsverhältnisse der zu untersuchenden Anlage aussagekräftig sind.

2.2 Wahl der Meßstelle

Ein weiterer Punkt bei der Meßplanung ist die Festlegung eines geeigneten Meßortes bzw. einer Meßgasentnahmestelle. Die Wahl des Meßortes wird meistens von den technischen und räumlichen Gegebenheiten bestimmt. Die Meßstelle für die Gaszusammensetzung, Temperatur, Druck etc. sollte an einem Ort des Rauchgaskanals liegen, an dem durch die Bestimmung der Geschwindigkeit die Ausbildung einer gleichmäßigen Geschwindigkeitsverteilung garantiert werden kann (gegebenenfalls Einbau eines Gleichrichters). Eine Beeinflussung der Meßsonden sollte

ausgeschlossen werden. Ferner muß die Meßstelle für das Meßpersonal zugänglich sein und den Sicherheits- und Unfallschutzbestimmungen genügen.

Liegt z.B. das Problem der Bestimmung von chemischen Umsätzen mit einem Additiv vor, so hat man zur Messung der Abgaszusammensetzung zwischen Additivzugabestelle und einem Filter gegebenenfalls mehrere Meßgasentnahmestutzen anzubringen.

3 Probenahme und Probenaufbereitung (allgemein und Beispiel SO₂)

Die Probenahme und Probenaufbereitung richtet sich nach den Anforderungen des gewählten Analysensystems. Auf keinen Fall darf sich jedoch die Konzentration der zu messenden Abgaskomponente durch Falschlufteinflüsse oder chemische Nachreaktionen verändern.

Im folgenden werden zunächst allgemeine Gesichtspunkte der Probenahme und Probenaufbereitung (kontinuierlich und diskontinuierlich) erörtert, um dann am Beispiel der SO₂-Messung konkretisiert zu werden, da nur am konkreten Beispiel auf Stoffeigenschaften und Analysemethoden eingegangen werden kann.

Bevor das Meßgas den diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Gasanalysatoren beaufschlagt werden kann, ist eine entsprechende Meßgasaufbereitung erforderlich. Dafür notwendige Geräte sind z.B. Meßgasentnahmesonden, beheizte Meßgasleitungen, Heizungen, Kühler, Kondensatorabscheider, Filter, Pumpen u.a.. Mit der Meßgasaufbereitung wird einerseits das Ziel verfolgt, eine ausreichende Menge an Meßgas den Analysatoren zuzuführen und andererseits Verfälschungen des Meßergebnisses durch evtl. einsetzende Nachreaktionen sowie Wascheffekte durch Kondensate auszuschließen. Den hohen Temperaturen des Prozeßgases entsprechend ist entweder eine wassergekühlte Meßgasentnahmesonde aus rostfreiem Stahl oder eine keramische Meßgasentnahmesonde vorzusehen. Der Meßgasaufbereitungs-

prozeß, der sich in die einzelnen Stufen

- Meßgasentnahme und Filterung mit beheiztem Gasfilter
(anschl. beheizte Meßgasentnahmeleitung)
- Meßgaskühlung und Kondensatabscheidung
- Prüfgaseintritt
- Meßgasförderung
- Analyse
- Dokumentation
- Gasaustritt

gliedert, ist an die jeweiligen Betriebsbedingungen der Analysenverfahren anzupassen.

Schwefeldioxid ist ein farbloses und stechend riechendes Gas, das sich ätzend auf die Schleimhäute der Augen und der Atemwege auswirkt.

Es kann sich mit molekularem Sauerstoff in einer stark temperaturabhängigen Reaktion zu Schwefeltrioxid umsetzen. Diese Reaktion verläuft jedoch in Abwesenheit von Katalysatoren extrem langsam. Da beide Gase wasserlöslich sind, kommt es in feuchten Medien leicht zur Ausbildung von schwefelsäurehaltigem Kondensat. Der Nachweis und die Messung von Schwefeldioxid kann daher auch nachchemisch über die Sulfatbildung erfolgen.

Zur direkten Bestimmung von Schwefeldioxid im Gaszustand läßt sich die spezifische Lichtabsorption im UV- oder IR-Bereich durch photometrische Verfahren ausnutzen. Die standardmäßigen und vom TÜV geprüften Meßverfahren zur Bestimmung von Schwefeldioxid sowie von Schwefeltrioxid sind in der VDI Richtlinie 2462 [4] dokumentiert.

Am Beispiel der Bestimmung des Umsatzes von SO_2 bei der Heißentschwefelung von Rauchgasen wird die Problematik der SO_2 -Analyse erläutert (Bild 1). Zu diesem Zweck wird in eine mit Schwefeldioxid dotierte Erdgasflamme bei Temperaturen zwischen

800 und 1200 °C als basisches Adsorbens Kalksteinmehl eingeblasen. Dieses zersetzt sich thermisch unter Bildung von Kohlendioxid und Calciumoxid. Letzteres setzt sich mit dem Schwefeldioxid und dem überschüssigen Sauerstoff in den Abgasen zu Calciumsulfat um. Das Gemisch aus Additiv und dem Reaktionsprodukt wird am Ende eines Rohrreaktors aus den Rauchgasen mit Hilfe eines Schlauchfilters abgetrennt.

Zur Untersuchung dieser Gas-Feststoff-Reaktion und zur Auswertung der mit diesem einfachen Verfahren erzielbaren Entschwefelungsgrade wird eine kontinuierliche Abgasanalyse im on-line Betrieb durchgeführt.

Um die Meßwerte der kontinuierlichen Analyse zu überprüfen, ist eine diskontinuierliche Probenahme mit anschließender Analyse eingerichtet.

3.1 Kontinuierliche Abgasmessung

Bei der kontinuierlichen Abgasanalyse sind im wesentlichen Niedertemperatur-IR-Analysatoren eingesetzt, die auf 50 °C thermostatisiert werden. Um einerseits die Betriebssicherheit der Meßgeräte und andererseits die gewünschte Meßgenauigkeit des Systems aufrecht zu erhalten, sind die Meßküvetten sowohl vor Staubpartikeln als auch vor Kondensat zu schützen. Die üblicherweise am Meßgeräteeingang installierten Geräteschutzfilter reichen hierfür in der Regel nicht aus, weshalb schon bei der kontinuierlichen Meßgasaufbereitung (Bild 2) eine gründliche Staubabscheidung und eine ausreichende Kondensatabtrennung erfolgen muß.

3.1.1 Meßgasentnahme

Die Meßgasentnahme zur kontinuierlichen Gasanalyse erfolgt über eine spezielle Entnahmesonde. Wegen des angesprochenen hohen Temperaturbereiches kommen als Materialien nur Keramik oder hitzebeständiger Stahl in Betracht. Zur Vermeidung katalytisch beschleunigter Reaktionen des Meßgases ist eine Kombi-

nation aus einem Keramikrohr als gasführendem Teil eingebettet in ein bruchunempfindliches, äußeres Thermax-Stahlrohr (1.4841) gewählt worden. Die Entnahmesonde wird vom Rauchgas quer angeströmt, und die Meßgasentnahme erfolgt über einen Längsschlitz auf der nicht angeströmten Seite. Diese Form der Totraumabsaugung ist ein erster Schritt zur Senkung des Staubgehaltes im Meßgas.

3.1.2 Meßgasentstaubung

Zur weiteren Meßgasentstaubung folgen auf die (nicht beheizte) Entnahmesonde ein Keramikvorfilter und ein Teflonfeinfilter, die beide elektrisch auf 200 °C beheizt werden. Durch diese zweistufige Filtration oberhalb der Taupunkttemperatur soll eine Nachentschwefelung des Meßgases durch eine sich aus Staub und Kondensat bildende Kalkmilch verhindert werden. Eine Beeinflussung des Meßgases durch die weitere Heißentschwefelungsreaktion des unreaktierten Kalkstaubes an den Filtern wird hierbei vernachlässigt, da einerseits diese Reaktion bei 200 °C nur noch sehr langsam abläuft und sich andererseits eine Sulfathülle gebildet hat.

3.1.3 Meßgastrocknung

Das staubfreie Meßgas wird zur Kondensatvorabscheidung durch eine wassergekühlte Kondensatfalle geleitet und anschließend in einem Meßgaskühler auf 3 °C abgekühlt und dabei entsprechend dem Sättigungspartialdruck von Wasserdampf getrocknet. Das anfallende Kondensat wird abgepumpt. Dabei ist darauf zu achten, daß zwischen beiden Phasen nur geringe Kontaktzeiten bestehen und kein intensiver Stoffaustausch stattfindet, da ansonsten neben der Auskondensation von SO₃ hier auch SO₂ gelöst werden könnte. Außerdem ist bei der Gas- und Kondensatführung zu berücksichtigen, daß auch hier nur chemisch inertes Material (z.B. PTFE) verwendet wird.

3.1.4 Meßgasförderung

Um das Meßgas zu den Analysatoren zu befördern, werden im allgemeinen Membranpumpen eingesetzt. Hierbei ist zu beachten, daß die Pumpe absolut dicht ist und keine Falschluf angesaugt wird. Zur Minderung des Falschlufteinflusses sollte die Pumpe möglichst weit am Anfang des Meßgasweges installiert werden, weil auf diese Weise die Anzahl der möglichen Quellen für Falschluf reduziert wird. Zur Schonung der Pumpe sollte diese jedoch erst nach der Entstaubung angeordnet werden. Da sich der Meßgaskühler im Laufe der Zeit immer wieder als Falschlufquelle (z.B. durch Falschlufteinbrüche über die Kondensatableitung) erwiesen hat, wurde schließlich eine beheizte Meßgaspumpe vor dem Kühler installiert. Eigene Erfahrungen zeigen, daß die Betriebssicherheit derartiger Pumpen ausreichend ist. Als preiswertere Alternative genügt auch eine normale Meßgaspumpe im kalten Bereich. Bei längeren Wegen zwischen Kühler und Analysatoren sollte man wegen der unkontrollierten Falschlufteinflüsse jedoch nicht die geräteinternen Meßgaspumpen benutzen.

3.2 Diskontinuierliche Probenahme

Bei der diskontinuierlichen Probenahme erfolgt die Bestimmung des Schwefeldioxidgehaltes im Rauchgas naßchemisch über die Absorption in einer Waschlösung (Bild 3). Um das SO_2 quantitativ in Lösung zu bringen, wird als oxidierendes Absorbens eine 3-%ige Peroxid-Lösung verwendet. Das vorhandene SO_2 kann vorher in einer 80-%igen Isopropanol-Lösung abgetrennt werden. Der Sulfatgehalt der Waschlösungen läßt sich später gravimetrisch durch Titration oder mit Hilfe der Ionenchromatographie bestimmen.

Um aus den analytisch ermittelten Schadstoffmengen eine Aussage über die im Abgas vorhandene Schadstoffkonzentration machen zu können, ist als notwendige Bezugsgröße bei allen diskontinuierlichen Verfahren zusätzlich das abgesaugte Gasvolumen zu bestimmen.

Daneben dient die diskontinuierliche Probenahme auch zur Bestimmung der Staubkonzentration. Hierzu ist eine isokinetische (mit dem Abgasstrom geschwindigkeitsgleiche) Absaugung erforderlich, um eine repräsentative Probenahme hinsichtlich der Korngrößenverteilung zu erhalten. Aus diesem Grund muß vorher auch die Abgasgeschwindigkeit im Rohrreaktor ermittelt werden.

Bild 3 zeigt eine Meßanordnung zur simultanen Staub- und Gasprobenahme. Sie gliedert sich in einen Hauptstrom und eine oder mehrere nach der Staubabscheidung dazu parallel geschaltete "Waschflaschenstraßen".

3.2.1 Probenahme

Auch für die diskontinuierliche Probenahme empfiehlt sich für den beispielhaft betrachteten Anwendungsfall der Entnahme bei hohen Temperaturen eine Sonde aus Thermax. Die handelsüblichen chemisch relativ inertesten Entnahmesonden aus Titan erweisen sich auf Grund der hohen Temperaturen und der stark oxidativen Verhältnisse als ungeeignet.

Zur repräsentativen Staubentnahme wird die Sonde über einen Krümmer entgegen der Strömung ausgerichtet und über eine Stativhalterung in dieser Position fixiert. Zur Einhaltung des Regelbereiches bei der isokinetischen Staubabsaugung sind für den Sondenkopf austauschbare Sondenspitzen mit verschiedenen Wirkdurchmessern vorhanden.

3.2.2 Staubabscheidung

Die Staubabscheidung und anschließende Wägung zur quantitativen Bestimmung erfolgt in mit Quarzwolle gestopften Filterhülsen, die in einem entsprechenden Filtergehäuse untergebracht sind [5]. Da das Filtermaterial aber nur bis zu Temperaturen von etwa 450 °C einsetzbar ist, kann das Filtergehäuse nicht wie üblich an der Sondenspitze angeordnet werden.

sondern muß sich außerhalb des Rauchgaskanales befinden. Dies führt allerdings zu erheblichen Ablagerungen des feinen Staubes an den Wandungen des Entnahmerohres. Hierdurch ergeben sich einerseits zu geringe Feststoffkonzentrationen im Rauchgas; andererseits können auch erhebliche Unterschiede der chemischen Zusammensetzung zwischen abgelagerten und im Filter abgeschiedenen Staub zu Fehlmenge in der Schwefelbilanz führen.

3.2.3 Kondensatabscheidung

Zum Schutz der Gasuhr und der Pumpe wird im Hauptstrang die Abtrennung des Kondensats durchgeführt. Zu diesem Zweck wird das Meßgas durch eine Kondensatfalle als Vorabscheider und durch einen mit Silikagel gefüllten Trockenturm geführt. Die Bestimmung der Abgasfeuchte kann hierbei ebenfalls durch Wägung erfolgen. Innerhalb der Waschflaschenstraße erfolgt eine weitgehende Kondensatabscheidung in den gekühlten Waschlösungen.

3.2.4 Meßgasförderung

Um den hohen Druckverlusten am Filter bei der isokinetischen Staubmessung Rechnung zu tragen, wird zur Meßgasbeförderung eine Vakuumpumpe eingesetzt. Diese befindet sich zum Schutz vor Kondensat am Ende der Meßgasaufbereitung. Da einerseits die Fördermengen bei der Gasanalyse nur etwa ein Zehntel des durch die Entnahmesonde gesaugten Volumenstromes betragen und andererseits aber die Kondensatabscheidung nicht vollständig sein kann, wird hier eine kleinere resistenter Meßgaspumpe eingesetzt.

3.2.5 Volumenbestimmung

Die Bestimmung des abgesaugten trockenen Gasvolumens erfolgt jeweils mit Gasuhren. Zur Normierung des Volumens auf die Standardbedingungen (273 K, 1013 mbar) sind gleichzeitig der Differenzdruck und die Temperaturen an den Gasuhren zu bestim-

men. Außerdem wird der Umgebungsdruck an einem Quecksilber-Barometer abgelesen.

Die Einregelung des Volumenstromes zur isokinetischen Absaugung erfolgt mittels Drossel oder Bypass an der Pumpe und kann entweder mit Gasuhr und Stoppuhr oder über ein Rotameter kontrolliert werden. Als problematisch erweist sich jedoch, daß man auf kleine Schwankungen der Betriebsparameter nicht reagieren kann, da die Änderungen des benötigten Volumenstromes immer erst berechnet werden müssen und somit eine permanent isokinetische Absaugung nicht garantiert werden kann.

4 Probenahme und -aufbereitung (Beispiel HF)

Neben den aufgrund ihrer emittierten Schadstoffmengen im Blickpunkt stehenden Schadstoffe, wie z. B. CO, SO₂ oder NO_x, kommt in immer stärkerer Masse auch der Begrenzung absolut gesehen kleinerer Schadstoffmengen erhöhte Aufmerksamkeit zu. Dem trägt nicht zu letzt die novellierte Fassung der TA Luft von 1986 Rechnung. Einer dieser Stoffe ist Fluorwasserstoff dessen Emissionsgrenzwert auf 5 mg/m³ (i.N.) bei entsprechender Bezugssauerstoffkonzentration gesenkt wurde und deshalb in verschiedenen Bereichen (Chemische Industrie, Fe- und NE-Metallindustrie, Kraftwerke, Steine und Erden Industrie) verstärkte Maßnahmen zur Minderung solcher Emissionen erfordern. Oft ist der vorgegebene Grenzwert nicht durch Verfahrensänderungen im Prozeß entsprechend abzusenken, so daß dem Prozeß nachgeschaltete Abscheideanlagen erforderlich werden.

Um den Istzustand der HF-Emissionen bzw. die Wirksamkeit von Abscheideanlagen on-line zu ermitteln, ist eine kontinuierliche Messung der HF-Konzentration der seit Jahren üblichen Einzelprobenahme zur naßchemischen Bestimmung vorzuziehen, insbesondere wenn bei Verfahrensoptimierungen eine Vielzahl von Messungen erforderlich wird oder über einen längeren Zeitraum (z. B. bei Ofenprozessen im Chargenbetrieb) der zeitliche Verlauf der HF-Konzentration von Interesse ist. Im folgenden wird deshalb beispielhaft der Aufbau einer Meßein-

richtung zur kontinuierlichen HF-Messung in einem Abgas (in der Regel ca. 100 - 250 °C) beschrieben (Bild 4).

4.1 Meßaufbau und Meßgerät

Aus dem Abgaskanal wird das Meßgas mit Hilfe einer Verdünnungssonde über eine beheizte Meßgasleitung zum Meßgerät geführt (s. Bild 4). Aus dieser Meßgasleitung saugt sich das HF-Gerät einen Teilstrom zur Messung ab. Die Ergebnisse der Konzentrationsmessungen sind direkt an der Anzeige ablesbar. Ein an das Meßgerät angeschlossener Linienschreiber dient zum Verfolgen des zeitlichen Konzentrationsverlaufes. Der Halbstundenmittelwert der HF-Messungen wird im Gerät selbst berechnet und ausgedruckt.

4.1.1 Verdünnungssonde

Da in den HF-haltigen Abgasen, insbesondere hinter Verbrennungsanlagen, mit gleichzeitig hohen Wasserdampfkonzentrationen zu rechnen ist, kommt wegen einer damit verbundenen Taupunkterhöhung, d.h. der Gefahr der Bildung von Flußsäure, der Probenentnahme und -aufbereitung erhöhte Aufmerksamkeit zu. Bei den hier beschriebenen Messungen wird deshalb eine beheizbare Verdünnungssonde zur Probenentnahme benutzt (siehe Bild 4). Mit Hilfe einer in die Verdünnungssonde integrierten Luftstrahlpumpe wird das Meßgas aus dem Abgaskanal über einen Quarzwollefilter angesaugt und in der Luftstrahlpumpe mit der Treibluft verdünnt. Das Verdünnungsverhältnis wird der Größenordnung nach über die Düsengeometrie der Luftstrahlpumpe eingestellt. Das exakte Verdünnungsverhältnis läßt sich über eine zuvor durchgeführte Kalibrierung mit Hilfe des vor der Luftstrahlpumpe anliegenden Unterdruckes und des Treibluftvordruckes bestimmen. Zu beachten ist bei der Installation der Verdünnungssonde in den Abgaskanal, daß am Entnahmeort nur kleine Staubkonzentrationen ($< 50 \text{ mg/m}^3$) vorliegen. Bei höheren Staubgehalten im Abgas setzt sich schnell der Filter der Verdünnungssonde zu, wodurch durch Sorptionseffekte am Filterstaub Meßfehler entstehen. Außerdem können geringe Mengen

filtergängigen Staubes über das verdünnte Meßgas ins Meßgerät gelangen und zu Verschmutzungen oder zu Verstopfungen von Kapillarleitungen führen und so die Messung verfälschen bzw. das Meßgerät schädigen. Das verdünnte Meßgas wird dann, wie oben beschrieben, von der Verdünnungssonde durch eine beheizte Meßgasleitung aus PTFE bis vor das Meßgerät geführt.

4.1.2 HF-Meßgerät

Prinzipiell stehen entsprechend der VDI Richtlinie 2470 [6] zwei verschiedene Meßprinzipien zur Bestimmung des Gehaltes an gasförmigen anorganischen Fluorverbindungen in Abgasen zur Verfügung:

- die in einer Absorptionslösung abgeschiedenen Fluoridionen werden photometrisch bestimmt,
- die in einer Absorptionslösung abgeschiedenen Fluoridionen werden potentiometrisch bestimmt.

Das letztere Verfahren bietet neben dem direkten elektrischen Signal gegenüber der photometrischen Methode den Vorteil, daß die Fluoridkonzentration sofort ohne zwischengeschalteten Analysenschritt gemessen werden kann und somit nur geringe Totzeiten in der Meßstrecke auftreten. Aus diesen Gründen wird in dem hier zur kontinuierlichen HF-Konzentrationsmessung verwendeten Meßgerät eine ionensensitive Elektrode zur potentiometrischen Fluoridionenbestimmung eingesetzt.

Mittels einer Spezialpumpe wird über eine beheizte Meßgasentnahmesonde und eine auf ca. 200 °C thermostatierte Meßgasentnahmeleitung ein kontinuierlicher Teilstrom zu dem Analysengerät gefördert, in dem über eine geräteinterne Regelung gleichmäßige Mengen einer sauren Absorptionslösung dem Meßgas zugesetzt werden. Danach wird die Absorptionslösung einer Meßzelle zugeführt, in der durch eine ionensensitive Elektrode ein dem Logarithmus der Konzentration proportionales Signal erzeugt wird, welches in einem Analysenrechner linearisiert

und mit den übrigen Daten des Analysensystems auf die Konzentration im Abgas unter Normalbedingungen umgerechnet und angezeigt wird.

Ebenso wird die regelmäßige Kalibrierung der Meßzelle mit Hilfe einer Kalibrierlösung vollautomatisch vom Meßgerät durchgeführt.

4.2 Meßfehler, Querempfindlichkeiten

Der analytische Meßfehler des Meßverfahrens ist mit 4-9% innerhalb eines Meßbereiches von 1-100 mg HF/m³ (i.N.) anzusetzen. Systematische Meßfehler die auftreten können, sind die o.g. Sorptionseffekte in staubbeladenen Abgasen sowie Falschlufte durch eventuelle Undichtigkeiten im Meßsystem. Eine fehlerhaft zusammengesetzte Absorptionslösung führt in der Regel zu einem vollständigen Abbruch der Messung infolge Kalibrierfehler. Infolge des pH-Wertes von etwa 6 können saure Abgaskomponenten wie z.B. SO₂ oder CO₂ durch Sorption in der Meßlösung die Messung beeinflussen. Aus diesem Grunde ist die Absorptionslösung stark gepuffert, um diese möglichen Fehlerquellen zu minimieren. Eine quantitative Bestimmung der Querempfindlichkeit des Meßverfahrens zu diesen Stoffen ist bei den beschriebenen Messungen nicht durchgeführt worden, weil in den vorhandenen Abgasen diese Komponenten nur in geringen Konzentrationen bzw. gar nicht vorgekommen.

4.3 Wartung der Meßgeräte

Der hohe Automatisierungsgrad des Meßverfahrens im Meßgerät ermöglicht eine durchgehende kontinuierliche Messung, ohne daß zu jeder Zeit Wartungs- bzw. Bedienungspersonal anwesend sein muß. In der Regel muß lediglich bei Störungen in der Versorgung des Messgerätes mit Strom oder Druckluft oder beim Nachfüllen der Meßlösungen in den Meßablauf eingegriffen werden. Die Verdünnungssonde und das Meßgerät sind in regelmäßigen Abständen auf ihre ordnungsgemäße Funktionsweise zu überprüfen. Dabei wird entsprechend der VDI Richtlinie 2470 sowohl

die Verdünnungssonde als auch das Meßgerät auf Dichtigkeit gegenüber Umgebung untersucht. Ebenso ist in regelmäßigen Abständen die Durchflußregelung des Meßgerätes sowohl hinsichtlich der Meßgasmenge als auch der Absorptionslösungsmenge zu prüfen. Die exakte Funktionsweise der Meßzelle sollte dann ebenfalls mit einem Prüfgas kontrolliert werden, das über die Verdünnungssonde aufgegeben wird. Der Quarzwollefilter in der Verdünnungssonde ist je nach Staubbeladung zu erneuern, um die beschriebenen Sorptionseffekte zu minimieren.

5 Beurteilung des Dioxin-/Furan-Gehaltes

Die Problematik der polychlorierten Dibenzodioxin- (PCDD) und Dibenzofuran- (PCDF) Emissionen wird gegenwärtig im Zusammenhang mit der Zulassung bzw. dem Betrieb von Verbrennungsanlagen verstärkt diskutiert. Die Abgase enthalten sowohl gasförmige als auch partikelförmige organische Schadstoffe, weshalb an die Probeentnahme und Aufbereitung, wie nachfolgend geschildert, besondere Aufmerksamkeit zu richten ist.

Einerseits werden an die Trennung der 75 PCDD- und 135 PCDF-Homologen/Isomere hohe Anforderungen an die Analysenverfahren gestellt. Andererseits ergeben sich bei der organischen Spurenanalyse bei Konzentrationen im ppm-ppt-Bereich durch die Vielzahl ähnlicher und mit höheren Konzentrationen auftretender Verbindungen störende Interferenzen, womit sich an die Nachweis- und Bestimmungsgrenze, die Kalibrierung und die Ausschaltung bzw. Kenntnis der Interferenzen sowie an die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erhöhte Anforderungen knüpfen. Hinzu tritt, daß aufgrund der extremen Giftigkeit einzelner PCDD- und PCDF-Isomere besondere Sicherheitsanforderungen bei den analytischen Arbeiten zu berücksichtigen sind.

5.1 Meßaufbau und Meßablauf

Den Aufbau eines möglichen PCDD/PCDF-Beprobungsschemas zeigt Bild 5 [7]. Mit Hilfe einer wassergekühlten Glassonde erfolgt

im Abgaskanal eine isokinetische Entnahme eines Teilstromes. Durch einen nachgeschalteten Quarzwattfilter wird die Partikelfraktion abgetrennt. Im Anschluß daran werden alle kondensierbaren Inhaltsstoffe mittels eines Intensivkühlers verflüssigt. Dioxine/Furane, die danach noch in der Gasphase vorliegen, werden auf zwei Festkörpersorbentien (XAD-2) adsorbiert.

Die drei Sammelphasen Partikelfraktion, Kondensat und XAD-2 werden nach dem weiteren "Clean-up" durch Extraktion mit organischen Lösemitteln und säulenchromatografischer Reinigung durch die gekoppelte Gaschromatografie-Massenspektroskopie-Analyse auf Dioxine/Furane gemessen und quantifiziert.

5.2 Bewertung der Dioxin/Furan-Emissionen

Wie erwähnt, ist die Aufbereitung und Analyse der Dioxine/Furane nur mit hohem Aufwand durchzuführen. Eine Beurteilung der Wahrscheinlichkeit von Dioxin-/Furan-Emissionen im Abgas läßt sich jedoch aus dem Kenntnis der Entstehungsmechanismen und der unkompliziert zu erfassenden Komponenten, die auf diesen einwirken, ableiten.

Bei Vorhandensein einer Chlorquelle im Brennstoff ist insbesondere darauf zu achten, daß polyzyklische Kohlenwasserstoffe in den Abgasen der Verbrennungsanlage vermieden werden. Nach dem derzeitigen Stand der Technik ist es möglich, Vorhersagen über die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Dioxinen und Furanen zu treffen, und die Forderung der TA Luft nach einer Mindesttemperatur von 1200 °C bei einem Sauerstoffgehalt von 6 Vol.-% unter Berücksichtigung der jeweiligen Verbrennungsanlage zu relativieren [8].

Für das Auftreten von polychlorierten Dibenzodioxinen und polychlorierten Dibenzofuranen sind mehrere Herkunftspfade denkbar:

1. PCDD und PCDF liegen im Brennstoff vor und werden bei der Verbrennung im Brennraum nicht zersetzt.

2. PCDD und PCDF werden aus im Brennstoff und/oder in den Verbrennungsgasen enthaltenen chlorierten Kohlenwasserstoffen, sog. Precursoren (z.B. chlorierte Benzole und Phenole, polychlorierte Biphenyle), neu gebildet.
3. PCDD und PCDF werden aus nichtchlorierten Kohlenwasserstoffen und anorganischen Chlorverbindungen neu gebildet.

Nach heutigem Wissenstand scheint der zweite Entstehungsweg der wahrscheinlichere zu sein, insbesondere wenn nur homogene Gasphasenreaktionen für die Dioxinbildung verantwortlich sind. Im Bild 6 sind experimentell ermittelte Temperaturbereiche der bevorzugten PCDD- und PCDF- Bildung bei Sauerstoffüberschuß für verschiedene Precursoren dargestellt. Es ist zu erkennen, daß gerade im Temperaturbereich der Nachverbrennungszone, d.h. nach der eigentlichen Verbrennung in der Flammenfront, die Schadstoffbildung bevorzugt abläuft.

In Bild 7 ist der Abbau verschiedener Kohlenwasserstoffe, Precursoren und CO in Abhängigkeit von der Verweilzeit für eine Temperatur von 750 °C in einem Plug Flow Reactor dargestellt. Während eine Vielzahl organischer Verbindungen wesentlich schneller abgebaut werden als CO, haben andere Precursoren (z.B. Chlorbenzol (CB), Hexachlorbenzol (HCB)) und auch Tetrachlordibenzodioxin (TCDD) eine langsamere Abbaukinetik.

Die Bestimmung des CO- Gehaltes als Kriterium für die Beurteilung der Dioxin-/Furan-Emissionen im Abgas ist somit nicht ausreichend. Entsprechend der o.g. Bildungsmechanismen lassen sich qualitative Aussagen nur aufgrund der Ermittlung des Gesamtkohlenstoff- und des Chlorgehaltes, gemessen als Chlorwasserstoff treffen.

Der Gesamtkohlenstoffgehalt kann mit einem Flammen- Ionisations- Detektor bestimmt werden, der als Meßprinzip die Ionisation organisch gebundener Kohlenstoffatome in einer Wasserstoffflamme nutzt.

Die Analyse des Chlorwasserstoffgehaltes entspricht methodisch dem o.g. Analysenverfahren für die HF- Bestimmung und wird hier nicht weiter erörtert.

An einer industriellen Anlage wurden sowohl mit der Zunahme des Gesamtkohlenstoff- als auch des Chlorwasserstoffgehaltes ein Ansteigen der TCDD- Äquivalente festgestellt.

Erfahrungsmäßig läßt sich abschätzen, daß bei einem Gesamtkohlenstoffgehalt von 20 mg/m^3 (6 Vol.- % O_2) und einem HCl-Gehalt von ca. 15 mg/m^3 (6 Vol.- % O_2) bei Einhaltung der festgelegten Temperatur- und Verweilzeitbedingungen ein TCDD-Äquivalent von 0.6 bis 0.7 ng/m^3 bei 6 Vol.-% O_2 auftritt.

6. Auswertung und Bewertung von Meßdaten

Neben den o.g. Anstrengungen ein repräsentatives Meßsignal zu erhalten, kommt der Auswertung und Bewertung eine ebensolche Bedeutung zu. Dabei ist zu unterscheiden ob die Messung zur Ermittlung des momentanen zeitlichen Meßwertes oder zur Überprüfung vorgegebener Emissionsgrenzwerte dient. In vielen Fällen wird die Messung von Abgaskomponenten zur Ermittlung von charakteristischen (augenblicklichen) Meßgrößen für die Prozeßregelung durchgeführt. Um die Regelzeiten zu minimieren ist deshalb eine geringe Totzeit zwischen Probengasentnahme und Analyse erforderlich. Die Interpretation des augenblicklichen Meßwertes erfolgt dann in der Regel nicht direkt am Meßgerät sondern in der entsprechenden Prozeßregelung. Auf diese spezifische Problematik soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Einerseits soll die Auswertung von Meßdaten zur Ermittlung von Emissionswerten, die ihrerseits die Grundlage zur Bewertung des Emissionsverhaltens von Anlagen dienen, im Vordergrund stehen, andererseits wird weiter auf die Bewertung von Meßwerten hinsichtlich der Beurteilung des Emissionsniveaus von Anlagen eingegangen und die sich daraus ergebende Bewertungsgrundlage hinsichtlich der Auswahl geeigneter Schadstoffminderungstechnologien diskutiert.

6.1 Auswertung von Meßdaten

Zunächst soll allgemein auf die Auswertung von kontinuierlich ermittelten Meßdaten eingegangen werden. Grundlage für die Bewertung ist dann entweder der momentane Meßwert oder der Halbstundenmittelwert der Meßwerte. Der Halbstundenmittelwert bietet dabei den Vorteil der Verringerung und Filterung der anfallenden Meßdatenmenge. Da der absolute Betrag dieser Meßwerte von unterschiedlichen Betriebsparametern (Abgastemperatur, Volumenstrom, etc.) abhängt, ist es für den Vergleich, z.B. mit gesetzlichen Emissionsgrenzwerten oder aber mit den Emissionen anderer Anlagen notwendig, den Meßwert auf einen vorgegebenen Bezugswert umzurechnen. In der Regel ist dies der Massenstrom der zu messenden Komponente bezogen auf den Normvolumenstrom des Abgases. Dieser Normvolumenstrom ist je nach Anlagentyp auf eine charakterische Bezugskomponente zu beziehen, im allgemeinen auf den Sauerstoffgehalt im Abgas. Aus diesem Grunde ist es erforderlich nicht nur die Schadgaskomponente zu messen, sondern gleichzeitig die dazugehörige Konzentration der Bezugskomponente mit zu bestimmen. Die Umrechnung der gemessenen Schadgaskonzentration auf den Bezugssauerstoffgehalt geschieht über folgende Beziehung:

$$\rho_{\text{bez.}} = \rho_{\text{Rein}} \cdot \frac{0.21 - \psi_{\text{O}_2, \text{gem.}}}{0.21 - \psi_{\text{O}_2, \text{bez.}}}$$

- $\rho_{\text{bez.}}$: = Schadgaskonzentration in mg/m^3 (i.N.) bezogen auf den Bezugssauerstoffgehalt;
 ρ_{Rein} : = Schadgaskonzentration in mg/m^3 (i.N.) im Abgas;
 $\psi_{\text{O}_2, \text{bez.}}$: = Bezugssauerstoffgehalt;
 $\psi_{\text{O}_2, \text{gem.}}$: = Sauerstoffgehalt im Abgas.

In Bild 8 sind gemessene Halbstundenmittelwerte den auf den Bezugssauerstoffgehalt ($\psi_{\text{O}_2, \text{bez.}} = 0,18$) umgerechneten Halbstundenmittelwerten am Beispiel der HF-Messung in einem Abgas gegenübergestellt.

6.2 Bewertung von Meßdaten

Die Bewertung von Meßdaten kann, wie oben erwähnt, nach unterschiedlichen Kriterien erfolgen, die sich ihrerseits an entsprechenden Aufgaben- und Fragestellungen orientieren. Klammert man, wie einleitend bemerkt, die Prozeßsteuerung und -regelung aus, so läßt sich die Bewertung von Meßdaten i.a. auf die folgenden hauptsächlichen Fragestellungen zurückführen:

- 1.) Werden gesetzliche Emissionsmeßwerte in Dauerbetrieb einer Anlage eingehalten ?
- 2.) Wie ist das Emissionsniveau bei dem untersuchten Anlagentyp zu bewerten und welche prozeßtechnischen Maßnahmen sind sinnvoll, einen eventuell zu hohen Schadstoffausstoß zu begrenzen ?

Zu diesen beiden Fragenkomplexen sollen im folgenden zwei Beispiele aufgeführt werden, wobei zum zweiten Fragenkomplex noch bemerkt sei, daß diese Problematik je nach Anlagentyp und technischen Randbedingungen unterschiedlich angegangen werden muß. Es kann deshalb an dieser Stelle nur auf ein spezielles Beispiel eingegangen werden. Andere Fälle sollten im Rahmen des Seminars in der Diskussion angesprochen werden.

6.2.1 Bewertung von Emissionen nach Vorschrift (TA Luft)

Im Gegensatz zur momentanen Konzentrationsmessung kommt bei Messungen zur Überprüfung von Emissionsgrenzwerten der Protokollierung und statistischen Auswertung erhebliche Bedeutung zu. Die durch Messung ermittelten Konzentrationswerte sind, wie oben beschrieben, auf einen parallel zu ermittelnden Sauerstoffgehalt zu beziehen und auf den Bezugssauerstoffgehalt umzurechnen. Aus diesen bezogenen Meßwerten werden dann Halbstundenmittelwerte gebildet und für die nachfolgende statistische Bewertung der zeitlichen Schadgaskonzentrationen herangezogen. Dazu wird die Summenhäufigkeit der bezogenen

Halbstundenmittelwerte nach entsprechender Klassierung in bestimmte Konzentrationsbereiche (Klassen) eingeteilt. Die Klassenbereiche werden dabei so gewählt, daß sich der vorgeschriebene Emissionsgrenzwert in der Klasse 10 befindet, der 1,2-fache Emissionsgrenzwert in der Klasse 12, der 2-fache Emissionsgrenzwert in Klasse 20. Klasse 21 beinhaltet alle Halbstundenmittelwerte, die zwar oberhalb des 2-fachen Emissionsgrenzwertes liegen jedoch noch innerhalb der Meßtoleranz um diesen Wert streuen. In Klasse 22 werden alle Meßwerte aufgeführt die nicht in die o.g. Klassen eingegliedert werden können, weil sie deutlich über dem 2-fachen Emissionsgrenzwert liegen.

Bild 9 zeigt als Beispiel die entsprechende Summenhäufigkeit der in Bild 8 dargestellten bezogenen Halbstundenmittelwerte. Analog zu den Halbstundenmittelwerten wird bei der Bildung von Tagesmittelwerten und deren Klassierung vorgegangen. Diese Summenhäufigkeiten der Halbstunden und der Tagesmittelwerte dienen dann zur Beurteilung der Emissionswerte. Der Emissionswert gilt als eingehalten, wenn

- sämtliche Tagesmittelwerte den festgelegten Emissionsgrenzwert nicht überschreiten,
- 97 % der Halbstundenmittelwerte unter dem 1,2-fachen des Emissionsgrenzwertes liegen,
- alle Halbstundenmittelwerte unter dem 2-fachen des Emissionsgrenzwertes liegen.

Demnach liegen nach Bild 9 die hier beispielhaft aufgeführten HF-Emissionen über den nach der TA Luft vorgeschriebenen Emissionsgrenzwerten.

6.2.2 Bewertung eines Schadstoffniveaus und Einschätzung des Minderungspotentials

Neben der nach entsprechenden Vorschriften durchzuführenden quantitativen Bewertung von Meßdaten, ist die Beurteilung eines Prozesses unter Zuhilfenahme aufgenommenener Meßdaten

hinsichtlich des Emissionsniveaus und der daraus ableitbaren Minderungsmöglichkeiten von Bedeutung. Eine solche Bewertung von Meßdaten soll im folgenden am Beispiel der Verbrennung eines Rückstandsöls erläutert werden.

Bei der Verbrennung von Rückstandsölen mit relativ hohen Stickstoff- und Schwefelgehalten entstehen erhöhte Schadstoffemissionen an NO_x und SO_2 , die durch entsprechende Minderungsmaßnahmen begrenzt werden können [9].

Zur Absenkung der Emissionen sind prinzipiell sogenannte Primärmaßnahmen, die eine Schadstoffminderung durch eine angepaßte Verbrennungsführung bewirken, und sogenannte Sekundärmaßnahmen, die Schadstoffminderung durch chemische Reaktionen im Abgas bewirken, anwendbar. Grundsätzlich sind dabei Primärmaßnahmen mit geringerem finanziellen Aufwand als Sekundärmaßnahmen verbunden. Allerdings weisen die Primärmaßnahmen u.a. ein geringes Minderungspotential als die Sekundärmaßnahmen auf. Aus diesen Minderungsmöglichkeiten hinsichtlich NO_x sind entsprechend den anlagenspezifischen Erfordernissen (z.B. Emissionsgrenzwerte) die für die jeweilige Anlage optimale Minderungsmöglichkeit auszuwählen. In dem vorliegenden Beispiel kann das sehr hohe NO_x -Niveau durch die Primärmaßnahme "Luftstufung" soweit gesenkt werden (Bild 10), daß z.B. der nach TA Luft geforderte Emissionsgrenzwert von 450 mg/m^3 (i.N.) bei 3 % O_2 eingehalten werden kann. Dem Bild 10 ist weiterhin zu entnehmen, daß die Schadstoffminderung durch Luftstufung bei dem Brennstoff Rückstandsöl begrenzt ist, bei stärkerer Luftstufung sogar ein Wiederanstieg der NO_x -Emissionen festgestellt wird. Sollte eine weitere Absenkung des NO_x -Niveaus notwendig sein, so ist dieses dann nur noch mit o.g. Sekundärmaßnahmen zu erreichen, wobei dann weiter gleichzeitig durchgeführte Primärmaßnahmen immer noch wegen der o.g. Kosten sinnvoll sind.

Neben der Problematik der NO_x -Emission steht die Begrenzung der SO_2 -Emission bei schwefelhaltigen Brennstoffen im Vordergrund. Bei dem im folgenden gezeigten Beispiel liegt das

Ausgangsniveau der SO_2 -Emissionen bei ca. 4000 mg/m^3 (i.N.) bei 3 % O_2 im Abgas. Wie z.B. in Abschnitt 3 beschrieben, wird durch Eindüsen von Kreide in die ca. $800\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$ heißen Abgase das SO_2 -Emissionsniveau abgesenkt. Die untere Kurve in Bild 11 zeigt die dabei erzielten Entschwefelungsgrade in Abhängigkeit von der zugeführten Kreidemenge (Ca/S-Verhältnis) bei gestufter Verbrennungsführung. Legt man als Beurteilungskriterien wiederum den Emissionsgrenzwert nach TA Luft von 1700 mg/m^3 (i.N.) bei 3 % O_2 zugrunde, so sind die auf diese Weise erzielbaren Entschwefelungsgrade nicht ausreichend. Aus dieser Bewertung der Meßdaten folgt als Verbesserung eine notwendige räumliche Trennung der Verfahrensschritte "Luftstufung" und "Entschwefelung". Die obere Kurve in Bild 8 zeigt die durch geeignete Maßnahmen erreichten Entschwefelungsgrade (bei gleichzeitiger nochmaliger Absenkung des NO_x -Niveaus). Die nun vorhandenen Entschwefelungsgrade ermöglichen somit die Einhaltung des Emissionsgrenzwertes von SO_2 bei gleichzeitiger Einhaltung des Emissionsgrenzwertes von NO_x .

Die gezeigten Beispiele zeigen deutlich, daß das jeweils gemessene Schadstoffniveau im Zusammenhang mit möglichen Minderungsmaßnahmen zu bewerten ist. Nicht zu letzt im Zusammenhang mit der Bewertung von Minderungspotentialen werden Emissionsgrenzwerte, z.B. in der TA Luft, für die jeweiligen Anlagenbereiche festgelegt. So sind z.B. die NO_x - und SO_2 -Emissionen bei Zementbrennprozessen völlig anders zu bewerten als das Niveau dieser Schadstoffemissionen bei der hier beschriebenen Rückstandsölverbrennung.

7 Schlußbemerkung

Einerseits sind in dem vorstehenden Beitrag allgemeine Gesichtspunkte von Meßplanung, Probenahme, - aufbereitung erwähnt worden, andererseits ist deutlich geworden, daß jeweils auf die speziellen Schadstoffe und Anlagenrandbedingungen hin zugeschnittene Meßsysteme zu verwenden sind. Darüberhinaus ist bei jedem Meßsystem eine ausreichende Erfahrung erforderlich, um zuverlässige Meßwerte zu erhalten; d.h. Meßwerte, die

Plausibilitätskontrollen über Massenbilanzen etc. standhalten. So müßten in dem vorliegenden Fall entsprechende Meßsysteme für CO_2 , O_2 , CO , NO_x , NO_2 , HCl etc. weiter ausführlich aufgeführt werden. Die über die Messung der einzelnen Konzentrationen hinausgehende Bewertung der festgestellten Werte und Einordnung in ein mögliches Minderungspotential wird an zwei Beispielen erläutert. Der letztgenannte Gesichtspunkt soll verdeutlichen, daß die Festlegung gesetzlicher Emissionsgrenzwerte letztendlich auf einer kritischen Bewertung von anlagenspezifischen Minderungspotentialen beruht. Zur Verdeutlichung könnte anhand eines einzelnen Schadstoffes während des Seminars wesentlich ausführlicher als hier möglich die obenbeschriebene Problematik (Festlegung von Grenzwerten) diskutiert werden.

8 Schrifttum

- [1] Michael Beutler u.a.:
Die neue TA-Luft von 1986.
Wärmetechnik (1986).

- [2] Meßtechnik an Verbrennungsanlagen:
Seminar zur Meßtechnik des VDI-Bildungswerkes.
Düsseldorf 16./17.9.1987.

- [3] Meßtechnik in der Luftreinhaltung:
Umwelt 9 (1987), Sonderteil.

- [4] VDI-Richtlinie 2462:
Messung von Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid.
VDI-Kommission zur Reinhaltung der Luft.

- [5] VDI-Richtlinie 2066:
Manuelle Staubmessungen in strömenden Gasen.
VDI-Kommission zur Reinhaltung der Luft.

- [6] VDI-Richtlinie 2470:
Messung gasförmiger Emissionen, Messen gasförmiger
Fluorverbindungen, Absorptions-Verfahren.
VDI-Kommission zur Reinhaltung der Luft.

- [7] Vogg, H.; Hunsinger, H.; Merz, A.; Stieglitz, L.;
Vehlow, J.:
Organische Spurenschadstoffe - Stand der Erkennt-
nisse zum Thema Dioxine/Furane.
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH,
VDI-Bericht.

- [8] Hasberg, W.; Römer, R.:
Organische Spurenschadstoffe in Brennräumen von
Anlagen zur thermischen Entsorgung.
Chem.-Ing.-Techn. 60 (1988).

- [9] R. Jeschar, R. Scholz, N. Schopf, G. Klöppner:
Schadstoffarme Verbrennungsführung bei unterschied-
lichen Brennstoffen am Beispiel eines Drallbrenn-
kammersystems.
Chem.-Ing.-Techn. 59 (1987), 602.

9. Bilder

Schallschema der Verbrennungsanlage

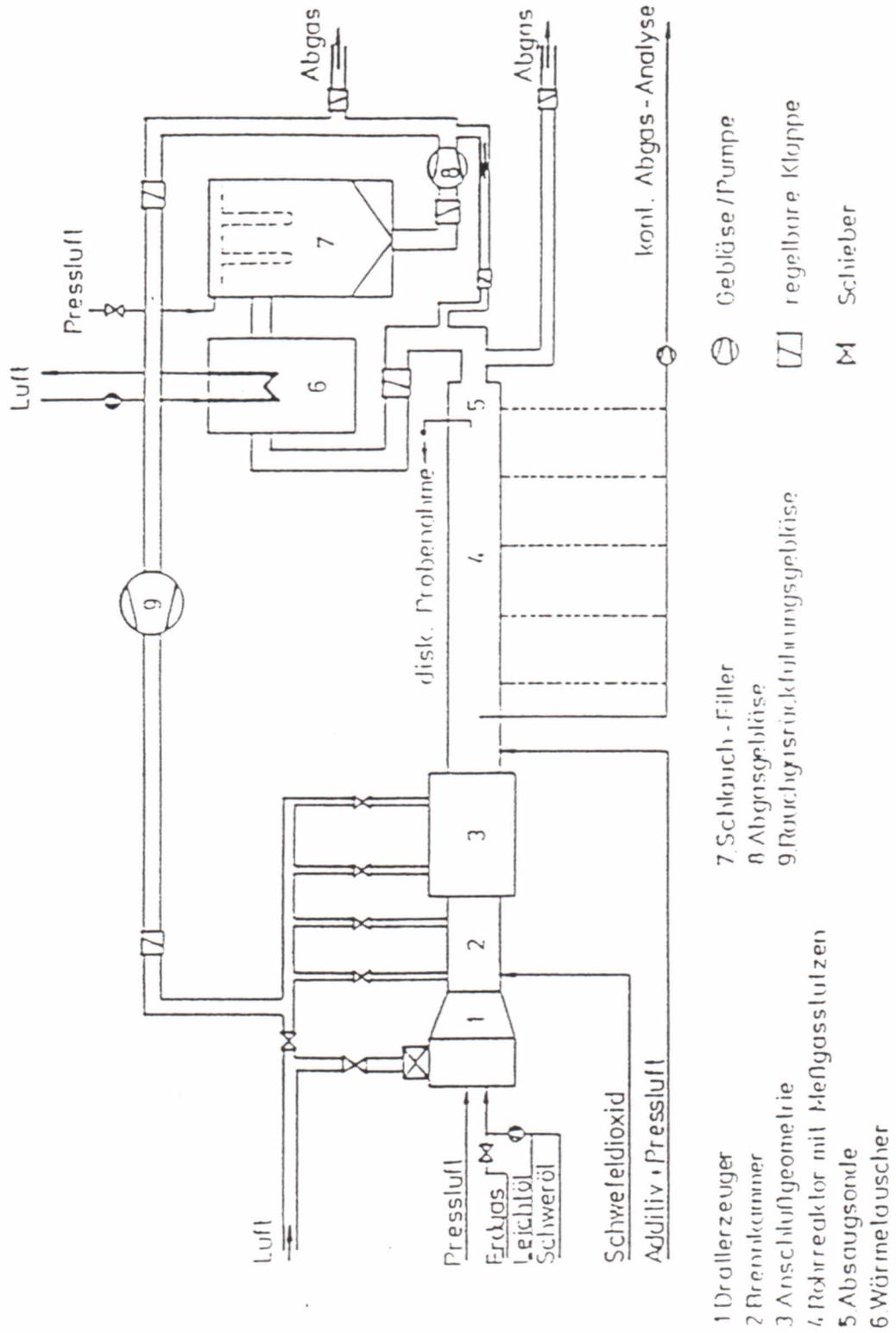
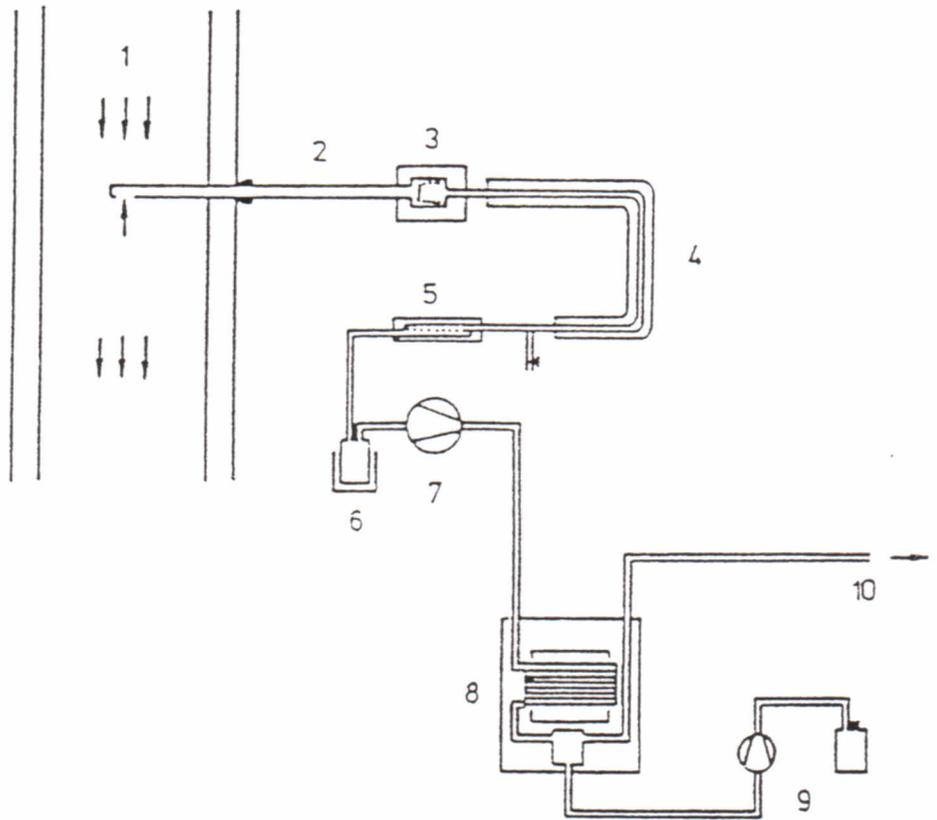


Bild 1: Schallschema der Verbrennungsanlage

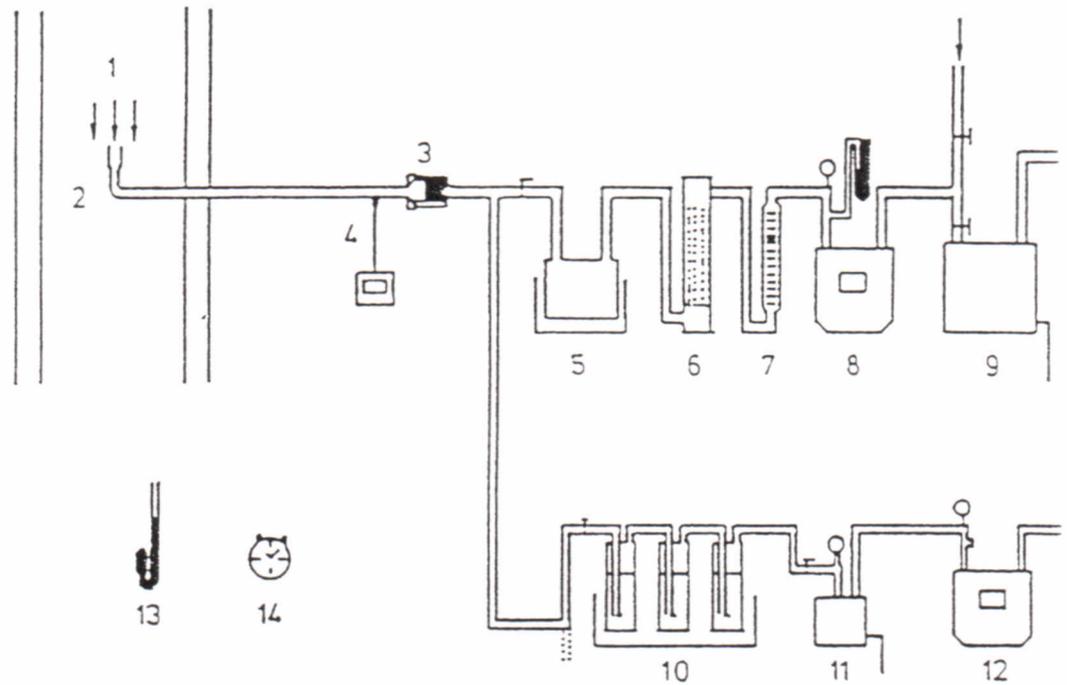
Schaltschema zur kontinuierlichen Entnahme von Abgasen



1. Rauchgaskanal (Rohrreaktor)
2. Absaugsonde m. Verschlusskappe für Meßstutzen
3. beheizter Keramik-Filter
4. beheizter Schlauch
5. beheizter Feinfilter
6. obere wassergekühlte Kondensatfalle
7. Meßgaspumpe
8. Meßgaskühler mit Kondensatabscheider
9. Schlauchpumpe und untere Kondensatfalle
10. Ableitung zu den Analysatoren

Bild 2: Schaltschema zur kontinuierlichen Entnahme und Aufbereitung von Rauchgasen

Schaltschema zur Absaugung von Rauchgasteilströmen



1. Rauchgaskanal (Rohrreaktor)
2. Absaugkopf
3. mit Quarzwolle gestopfte Filterhülse
4. Thermoelement mit Scanner
5. gekühlte Kondensatfalle
6. mit Blaugel gefüllter Trockenturm
7. Durchflußmeter (Rotameter)
8. Gasuhr mit Thermometer und U-Rohrmanometer
9. Absaugpumpe TL mit Drosselventil und Luft-Bypass
10. gekühlte Waschflaschenstraße
11. Absaugpumpe N010 mit Druckanzeige
12. Gasuhr mit Thermometer
13. Barometer
14. Stoppuhr

Bild 3: Schaltschema zur diskontinuierlichen Staub- und Gasprobenahme

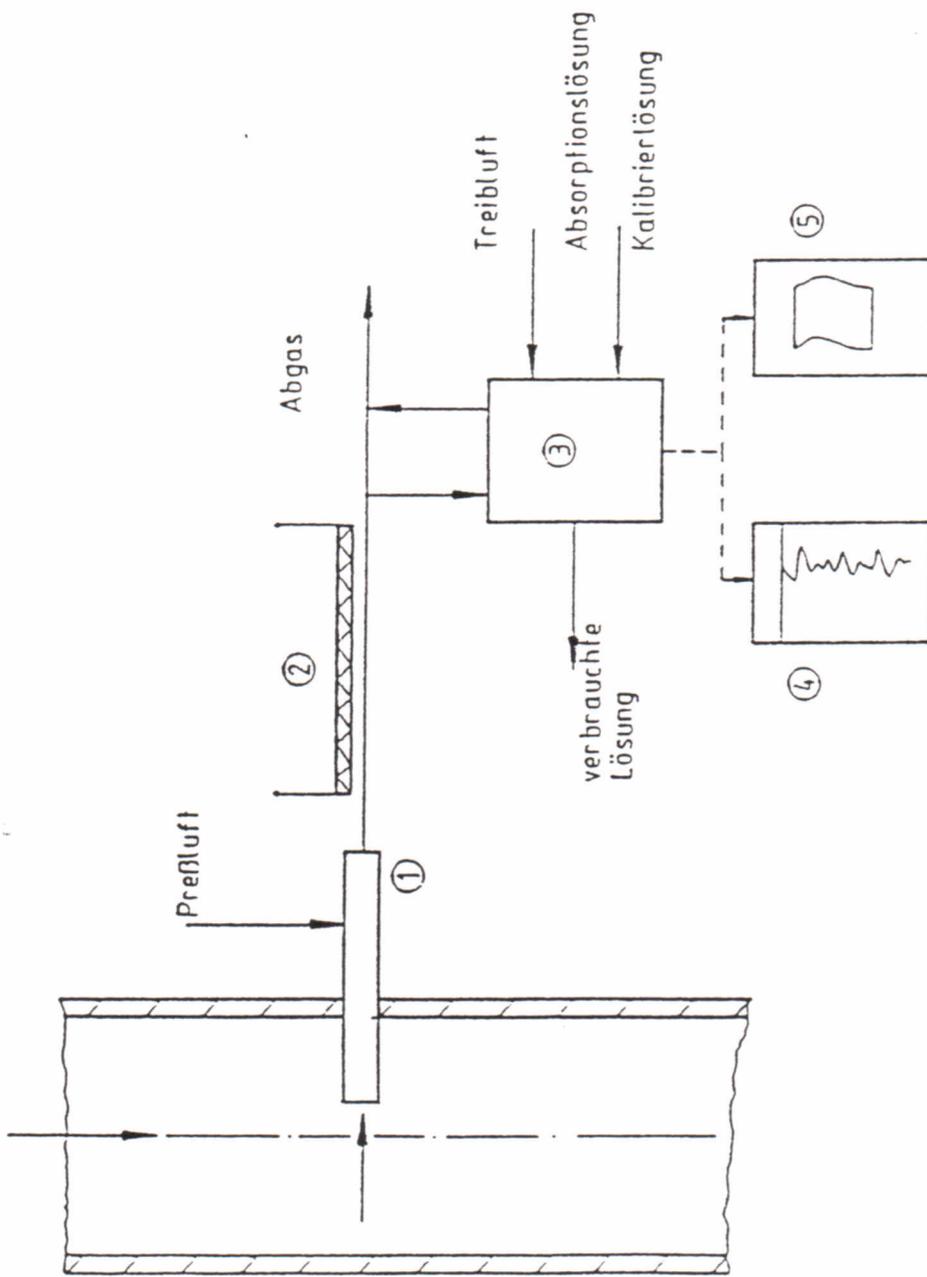


Bild 4: Meßanordnung zur kontinuierlichen HF-Messung.
 Verdünnungssonde (1), beheizte Meßgasleitung (2), HF-Meßgerät (3),
 Linienschreiber (4), Integrator und Drucker (5)

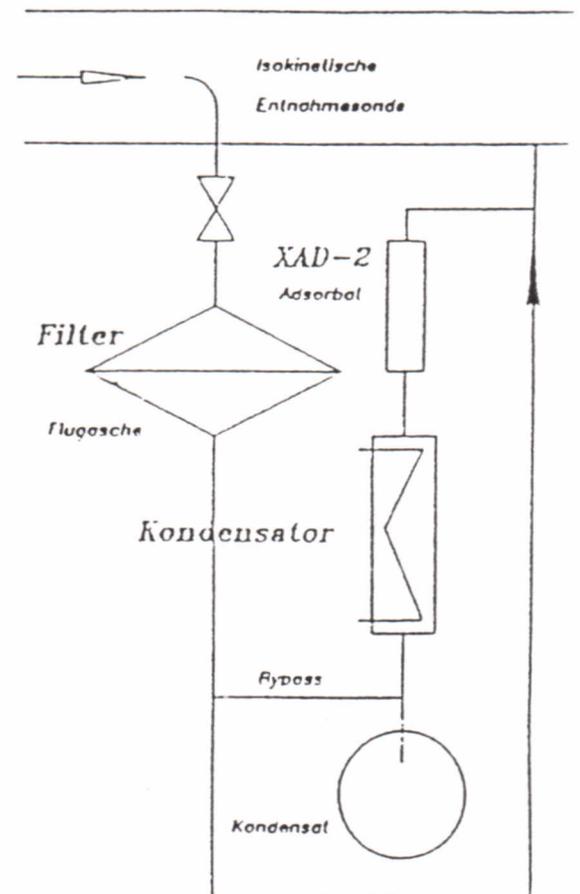
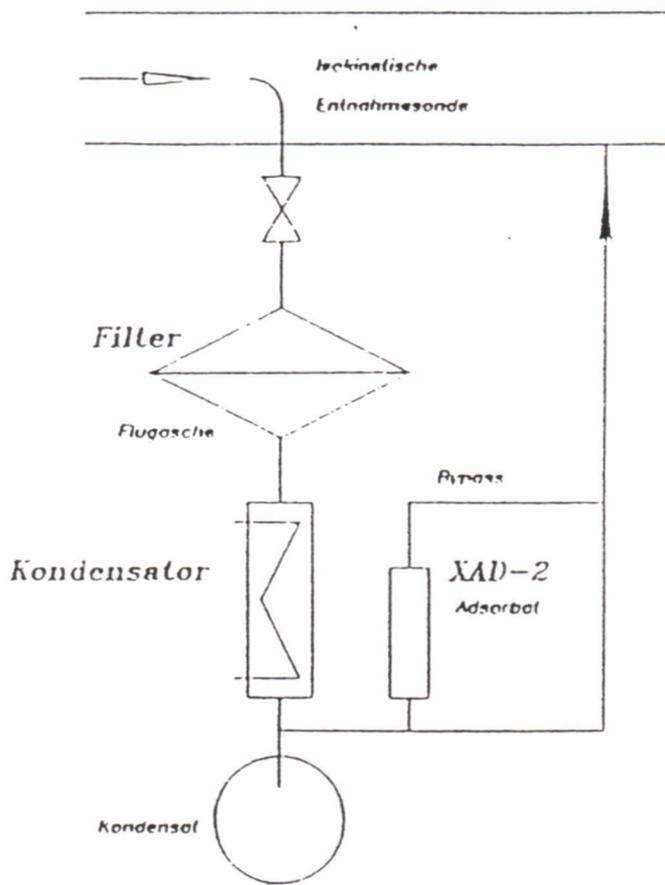


Bild 5: Beprobungsschema

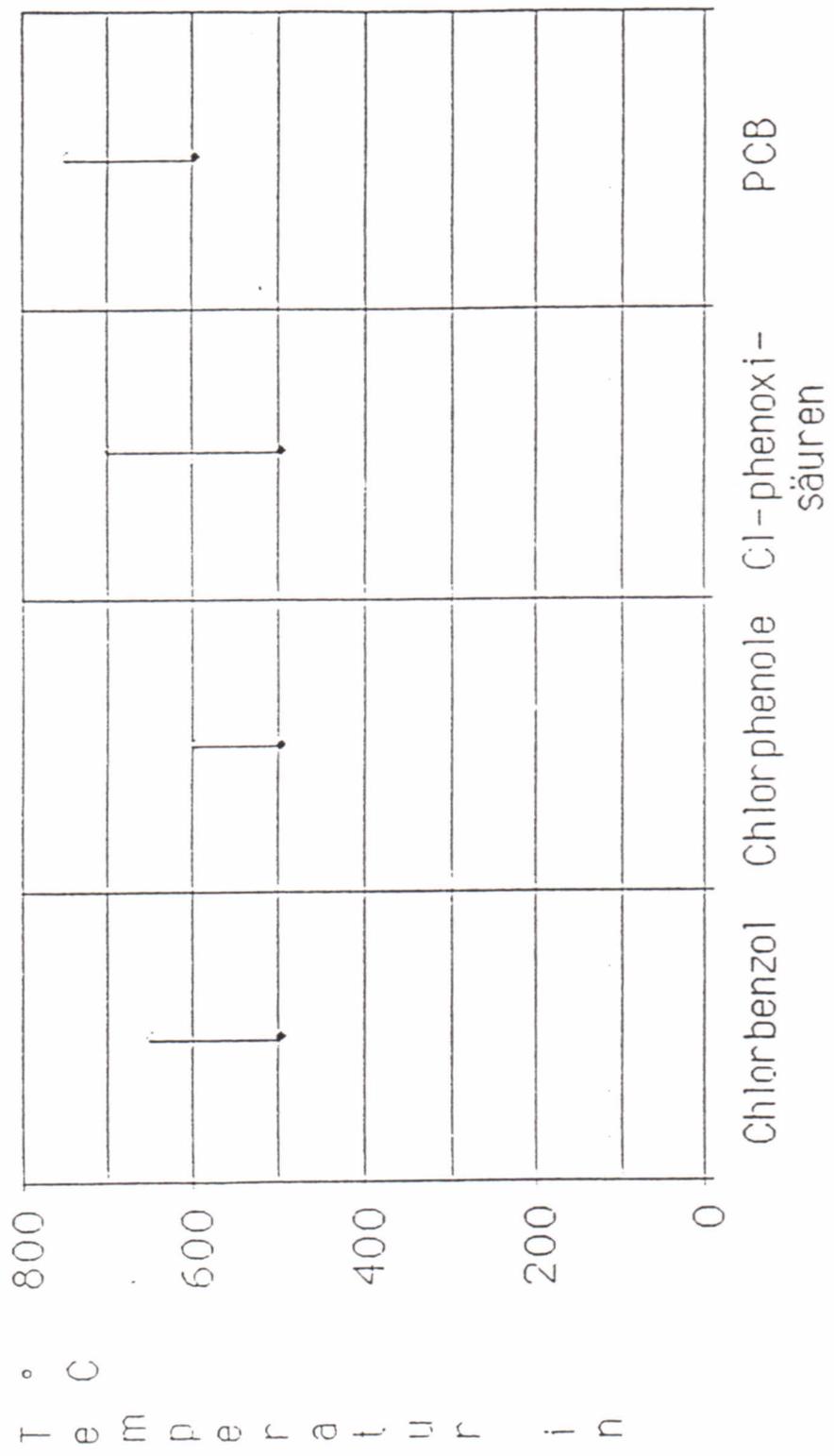


Bild 6: Temperaturbereiche der Dioxin-/Furan-Bildung für verschiedene Precursoren

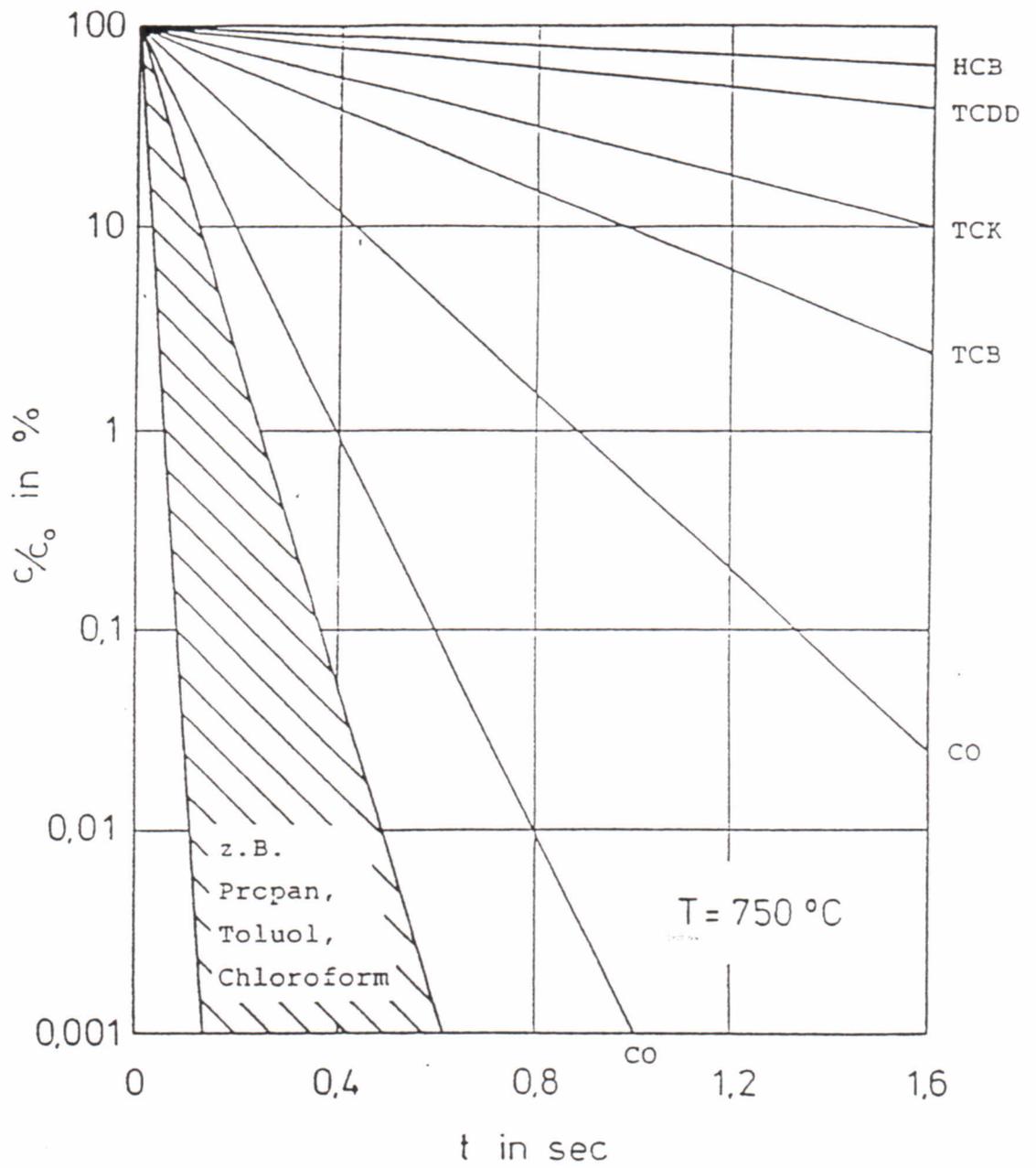


Bild 7: Abbau von organischen Substanzen für verschiedene Verweilzeiten in Luft innerhalb eines PFR bei 750 °C

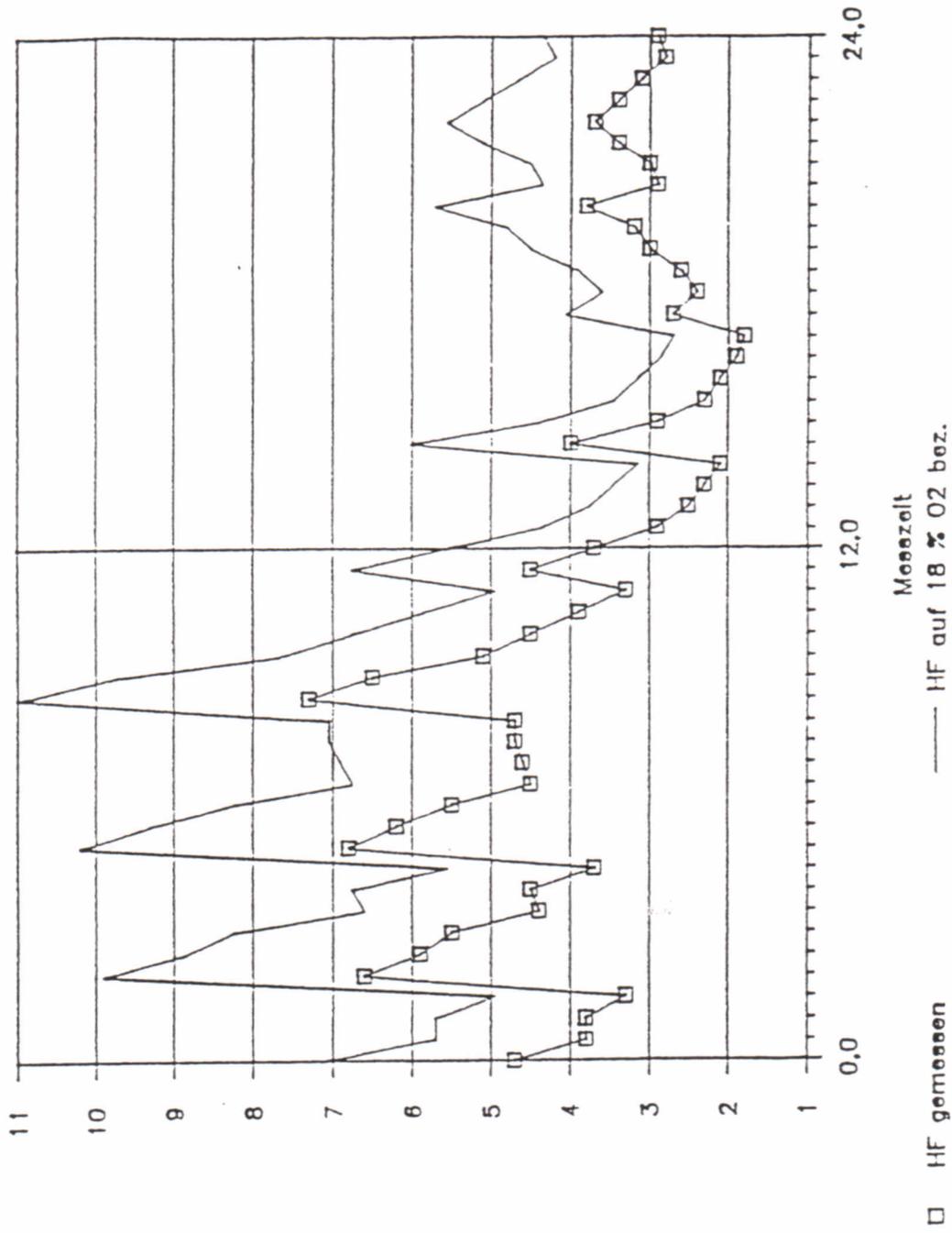


Bild 8: Zeitlicher Verlauf der Halbstundenmittelwerte und der auf 18 % O₂ bezogenen Halbstundenmittelwerte

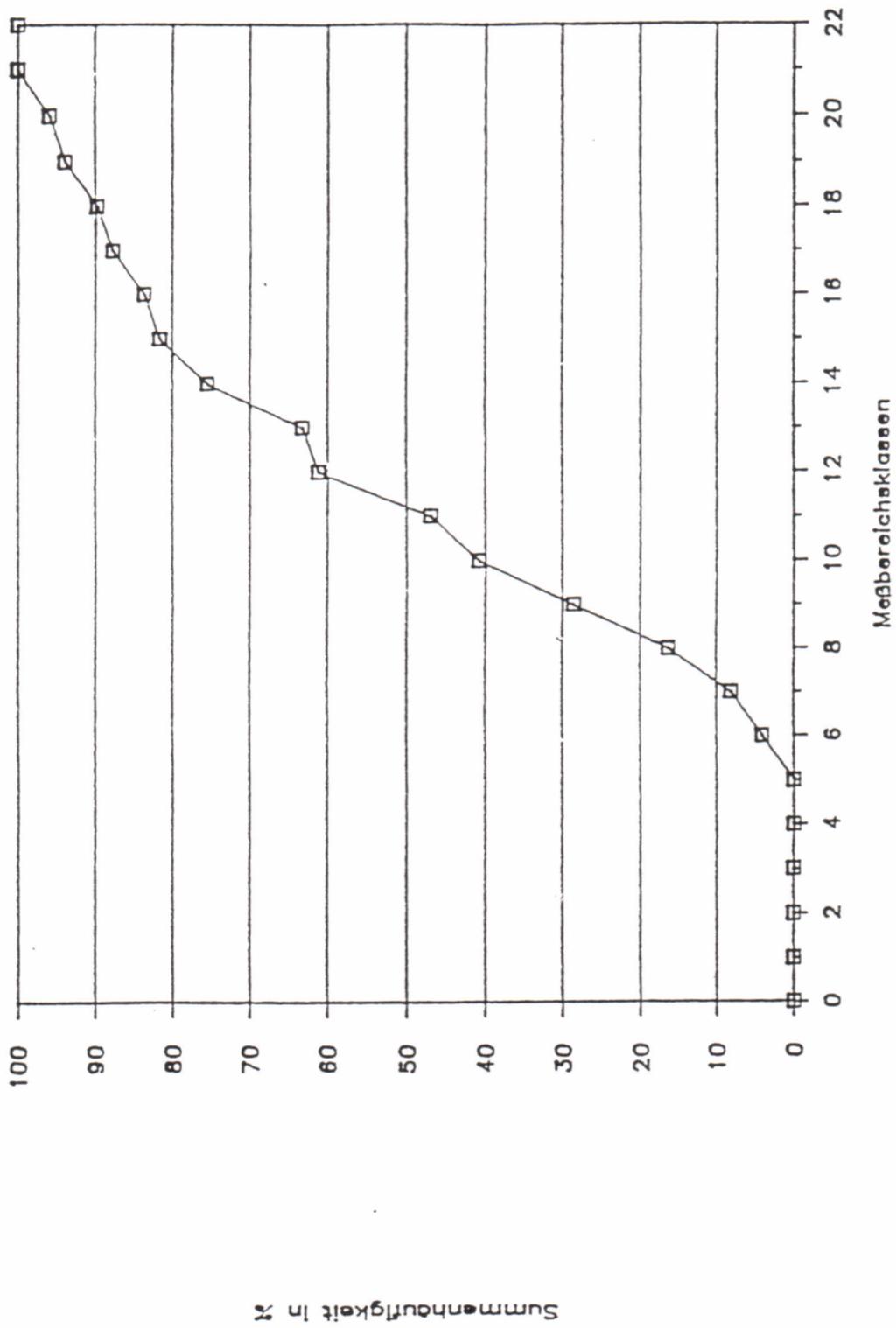


Bild 9: Summenhäufigkeit der bezogenen Halbstundenmittelwerte aus Bild 8
 (Tagesmittelwert: 5.8 mg HF/m³ i.N. bei 18 Vol.-% O₂)

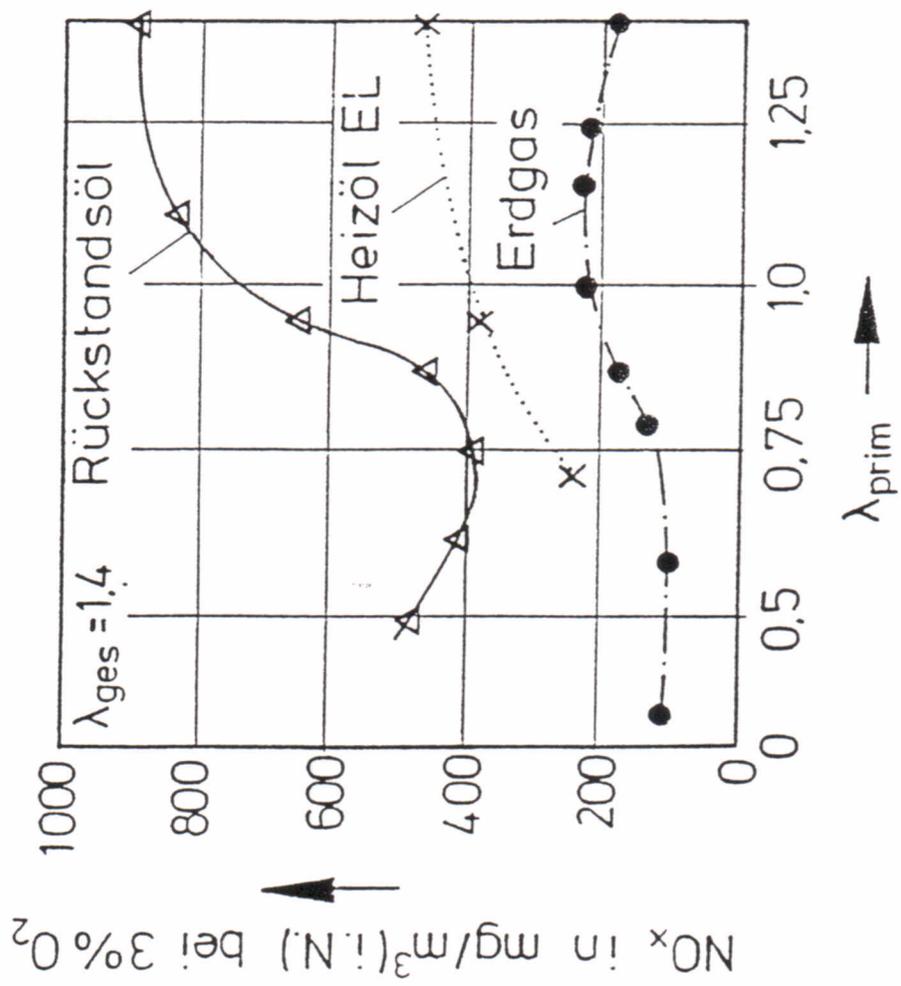


Bild 10: Einfluß der Luftstufung auf die NO_x -Emissionen