

Anlagenbezogenes Monitoring

Neue Anforderungen - neue Konzepte



VDI-Berichte 2280

VDI-BERICHTE

Herausgeber: VDI Wissensforum GmbH

Anlagenbezogenes Monitoring

Neue Anforderungen – neue Konzepte

Würzburg, 25. und 26. Oktober 2016



VDI-Berichte 2280

Bibliographische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet unter <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

(German National Library)

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliographie

(German National Bibliography); detailed bibliographic data is available via Internet at <http://dnb.ddb.de>.

© VDI Verlag GmbH · Düsseldorf 2016

Alle Rechte vorbehalten, auch das des Nachdruckes, der Wiedergabe (Photokopie, Mikrokopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, auszugsweise oder vollständig.

Der VDI-Bericht, der die Vorträge der Tagung enthält, erscheint als nichtredigierter Manuskriptdruck. Die einzelnen Beiträge geben die auf persönlichen Erkenntnissen beruhenden Ansichten und Erfahrungen der jeweiligen Vortragenden bzw. Autoren wieder.

Printed in Germany.

ISSN 0083-5560

ISBN 978-3-18-092280-5

Rechtliche und technische Anforderungen in der Überwachung

<i>H.-J. Hummel</i>	TA Luft-Überarbeitung – Neues im Bereich "Monitoring"	1
<i>J. Hellhammer</i>	Anlagenüberwachungskonzept in der Industrie – Am Beispiel des Chemieparks Marl	7
<i>M. Robert</i>	Ermittlung der Massenkonzentrationen von grenzwert-relevanten Stoffen für deren Bestimmung keine Normen vorhanden sind	15

Monitoring mit biologischen Messverfahren

<i>M. Wäber</i>	Biomonitoring der Auswirkungen von Emittenten – Abgrenzung zu technischen Emissions- und Immissions-messungen, aktuelle Normungsaktivitäten und Anwendungen im Anlagenumfeld	23
<i>M. Lakatos</i>	Bio-Monitoring der Auswirkungen von Emittenten – Bioindikatoren als standardisierte Wirkungsmodelle und Frühwarnsysteme	37
<i>D. Gladtke, M. Klees, K. Hombrecher</i>	PCB-Monitoring mit Hilfe von Bioindikatoren – Detektivarbeit in der Umgebung einer Schredderanlage	51
<i>V. Liebers, S. Causemann, S. Freundt, M. Düser, H. Stubel, D. Fendler, M. Böckler, T. Brüning, M. Rauff</i>	Hygienekontrolle von Luftbefeuchtungsanlagen: ATP-Messung als Schnellverfahren – Labor- und Praxistest zur ersten Einschätzung mikrobieller Kontaminationen	65

Innovative Ansätze zur Emissionsermittlung

<i>C. Becker, J. Kappler, R. Siewertsen, J. Schalkowski</i>	FTIR-Spektrometrie als alternative Methode zur TOC-Messung	69
<i>M. Boness</i>	Kontinuierliche Quecksilbermessung im Roh- und Reingas von Verbrennungsanlagen mit neuer Messtechnik	75
<i>J. Reinmann</i>	Langzeitprobenahme – eine zuverlässige Methode zur sicheren Überwachung von Quecksilber im Zuge der BVT-Grenzwert-Diskussion	89
<i>A. Schladitz</i>	Anforderungen an ein automatisches Messsystem zur Bestimmung von PM _x aus Emissionsquellen ohne gravimetrische Kalibrierung	101
<i>S. Lühmann, M. Pesch</i>	Neue Herausforderungen in der Staubmesstechnik: Kontinuierliche Überwachung von Staubkonzentrationen < 5 mg/m ³ und Messung von Partikelzahlen und -größen in der Emission	113
<i>K. D. Schröder</i>	DIN EN ISO 16911 Emissionen aus stationären Quellen – Konkretisierung der Normenblätter auf europäischer und nationaler Ebene	125

Emissionsmonitoring für Treibhausgase

<i>B. Lenzen</i>	Kosteneffizientes Monitoring der Treibhausgas-emissionen – Methodenvergleich, Qualitätssicherung, Emissionsdatenauswertung	137
<i>T. Kaufmann</i>	Die praxisorientierte Unsicherheitsbewertung von Messsystemen zur Bestimmung von Tätigkeitsdaten – Erfahrungen und Empfehlungen aus Sicht eines Messgeräte- und Serviceanbieters	155
<i>R. Waneck</i>	Praxis der Kalibrierung eines kontinuierlichen Emissionsmesssystems (KEMS) zur Erfassung der CO ₂ -Emission	161

Betriebsmesstechnik zur Prozessoptimierung

<i>P. Wilbring, D. Nörenberg, F. Schunke</i>	Prüfung und Zertifizierung von PEMS	175
<i>B. Andres</i>	PEMS – Wunsch und Wirklichkeit – Auswirkungen auf die Qualitätssicherung in der Emissionsüberwachung	189
<i>M. Vogelbacher, P. Waibel, J. Matthes, S. Keller, H. B. Keller</i>	Bildbasierte Überwachung und Optimierung der Verbrennung von alternativen Brennstoffen bei Mehrstoffbrennern	201
<i>M. Webel</i>	Messtechnik zur Optimierung von Emissionen von Prozessöfen in Erdöl-Raffinerien	213

TA-Luft Überarbeitung

Neues im Bereich “Monitoring”

Dr. Hans-Joachim Hummel, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, Berlin

Dieser Artikel gibt die Meinung des Autors wieder

Die möglichen Änderungen der TA Luft beziehen sich auf den aktuellen Stand beim Verfassen des Manuskriptes (01.08.2016)

Kurzfassung:

Die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft [1] muss – mittlerweile in die Jahre gekommen – überarbeitet werden.

Neben Anpassungen im Bereich des Schutzes vor (Nr. 4 der TA Luft) und der Vorsorge (insbesondere 5.2 und 5.4) gegen schädliche Umwelteinwirkungen wird auch die Nr. 5.3 „Messung und Überwachung der Emissionen“ dem Stand der Messtechnik angepasst. Grundlegende Änderungen sind nicht vorgesehen. Zu implementieren waren Vorgaben aus der IERichtlinie (Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates über Industrieemissionen [2]) hinsichtlich der Übermittlung jährlicher Ergebnisse der Emissionsüberwachung und Anpassungen an den Stand der Messtechnik, also neue Standards und Normen.

1. Allgemeine Grundzüge

Die Prinzipien der Emissionsüberwachung bleiben unberührt. Die TA Luft konkretisiert in Nr. 5.3 die §§ 28, 29 und 31 des Bundes-Immissionsschutzgesetzes [3]. An der Einheit von Emissionsbegrenzung, Messverfahren und Beurteilung wird festgehalten. Mit der – geringfügig geänderten Festlegung – von Massenstromschwellen bleibt die Grenze zwischen kontinuierlicher Überwachung eines Emittenten hoher Schadstofffrachten und Einzelmessung bei Anlagen mit niedrigem Schadstoffausstoß erhalten. Die Berichtspflichten werden lediglich im Hinblick auf die Abgabefristen konkretisiert.

2. Änderungen im Falle diskontinuierlicher Überwachung

2.1 Beurteilungswert

Zur Beurteilung der Einzelmessungen werden die Tages-Mittelwerte herangezogen. Dieses ist keine neue Festlegung, jedoch wurde dieses gelegentlich in Kommentaren anders geschehen. Jetzt wird schon in der Definition (Nr. 2.7) dieses betont und die Beurteilung von Halb-stunden-Mittelwerten lediglich im Bereich kontinuierlicher Überwachung herangezogen.

Dieses Vorgehen hatte - und hat - auch seinen guten Grund: Es ist nachzuweisen, dass die Emissionen einer Anlage den Tagesmittelwert sicher einhalten. Wenn schon während drei- oder mehrmaliger Einzelmessungen eine Überschreitung auftritt, ist dieses für den Anlagenbetrieb in der Dauer nicht zu gewährleisten. Eine Mittelwertbildung aus mehreren Einzelmessungen ist nicht zulässig.

“Willkürlich” festgelegt ist dieses Vorgehen nicht. Die VDI-Richtlinie 2448 Blatt 2 [4] weist bei einem Vertrauensniveau von 50 % bei drei Messungen an einem Tag einen Faktor von 2 aus (Tabelle A 7); wobei dieses Vertrauensniveau für eine sichere Einhaltung deutlich zu niedrig ist, aber ein pragmatisches Vorgehen in der Sache dieses wohl rechtfertigt.

2.2 Durchführung der Messungen

Die Messungen in dreijährigen Abständen sind durch bekanntgegebene Stellen (jetzt nach § 29b BImSchG) für den Tätigkeitsbereich der entsprechende Gruppe und den Stoffbereich gemäß 41. BImSchV [5] durchzuführen. Insbesondere bei Anlagen, die der IE-Richtlinie unterliegen, sollen jährliche Messungen gefordert werden, ggf. sind die Fristen noch kürzer. Diese zusätzlichen Ermittlungen müssen nicht zwingend durch bekanntgegebene Stellen durchgeführt werden. Hier bietet § 28 Satz 2 BImSchG die Möglichkeit, dass diese Messungen durch den Immissionsschutzbeauftragten geleistet werden können. Diese Möglichkeit eröffnet auch die TA Luft. Bedingungen hierfür sind

- ein entsprechender Antrag an die zuständige Behörde und
- die erforderliche Fachkunde, Zuverlässigkeit und gerätetechnische Ausrüstung.

Es sind die entsprechenden Anforderungen der VDI-Richtlinie 4220 [6] heranzuziehen; eine entsprechende Akkreditierung für die jeweilige Messaufgabe sollte vorgewiesen werden.

2.3 Berichterstattung

Bisher sah die TA Luft eine unverzügliche Vorlage der Messberichte vor. Diese unbestimmte Festlegung führte zu unterschiedlichen Auslegungen. Jetzt sind acht Wochen (nach Abschluss der Messungen) festgelegt. Für Einzelmessungen ist dieses ausreichend, auch die 17. BImSchV (Verordnung über die Verbrennung und Mitverbrennung von Abfällen [7]) sieht diese Frist (§ 19 Abs. 1) vor.

2.4 Messunsicherheit bei Einzelmessungen

In der TA Luft 2002 wurde erstmalig die Unsicherheit von Messungen in die Beurteilung einbezogen. Die Überarbeitung bleibt in diesem Konzept:

- Eine Überschreitung liegt immer vor, wenn jede der Einzelmessungen abzüglich der Unsicherheit die festgelegte Emissionsbegrenzung übersteigt.
- Die festgelegte Emissionsbegrenzung ist auf jeden Fall eingehalten, wenn jede Einzelmessung inclusive der Messsicherheit im Ergebnis diese nicht überschreitet.
- Den "Graubereich", bei dem eine Überprüfung notwendig wird, konkretisiert die zukünftige TA Luft:
 - o Das Messverfahren muss den Stand der Messtechnik entsprechend (i. d. R. dem Anhang 5 oder eine entsprechende Aktualisierung)
 - o Die Messunsicherheit soll nach VDI 4219 [8] erfolgt sein
 - o Die Anforderungen des Absatzes 3 der Nr. 5.3.2.2 der TA Luft (unverändert: Messungen beim Zustand höchster Emissionen, Anzahl der Messungen etc.) müssen erfüllt sein.

Sind diese drei Bedingungen eingehalten, wird die Messunsicherheit zugunsten des Betreibers berücksichtigt.

3. Kontinuierliche Messungen

3.1 Massenstromschwellen

Die Relevanz einer Quelle wird jetzt lediglich auf die emittierte Schadstofffracht bezogen:

Im Regelfall ist sie relevant, wenn 20 % der Massenstromschwelle für die kontinuierliche Überwachung erreicht wird. Neu aufgenommen wurde Ammoniak mit Massenstromschwellen von 12,5 kg/h bei Tierhaltungsanlagen und 1,5 kg/h bei allen anderen Anlagen.

3.2 Berichtspflichten

Die Bescheinigung über den ordnungsgemäßen Einbau ist vor der Inbetriebnahme (nicht wie bisher: unverzüglich) vorzulegen. Die Vorlagefrist von Berichten über Kalibrierungen und Funktionsüberprüfungen bleibt bei 8 Wochen.

4. Aktualisierte Normen

Die Überarbeitung sieht die verbindliche Anwendung von Normen und Richtlinien vor, die dem jetzigen Stand der Messtechnik entsprechen. Ein entsprechender Anhang mit einer Zusammenfassung derselben ist wieder vorgesehen. Auch wird hierbei zunehmend auf europäische Normen abgehoben.

5. Besondere Regelungen für bestimmte Anlagearten

Durch die Festlegung in BREF-Dokumenten und durch die Richtlinie über mittlere Feuerungsanlagen kommt es zunehmend zu Abweichungen von den allgemeinen Vorschriften der Nr. 5.3 der TA Luft. Die gilt sowohl für Fristen zur Berichtsvorlagen als auch für Fristen von Einzelmessungen (s. o.). Des Weiteren werden auch die Anforderungen an kontinuierlichen Messungen bei einigen Anlagearten abweichend geregelt.

Literatur:

- [1] Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) vom 24.07.2002; GMBI. Nr. 25 - 29, S. 511
- [2] Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates über Industrieemissionen (IE-Richtlinie); v. 17.12.2010 (ABl. EG L 334, S. 17-119)
- [3] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnlichen Vorgängen (BImSchG) vom 17.05.2013; BGBI. I S. 1274, zuletzt geändert 26.07.2016; BGBI. I S. 1839
- [4] VDI 2448 Blatt 2 - Statistische Auswertung von stichprobenartigen Emissionsmessungen an geführten Quellen: Ermittlung der oberen Vertrauengrenze, Ausgabe Juli 1997
- [5] 41. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes – Bekanntgabeverordnung – 41. BImSchV vom 02.05.2013; BGBI. I S. 973, zuletzt geändert durch Artikel 88 der Verordnung vom 31.08.2015; BGBI. I S. 1474
- [6] VDI 4220 - Qualitätssicherung - Anforderungen an Stellen für die Ermittlung luftverunreinigender Stoffe an stationären Quellen und in der Außenluft, Ausgabe April 2014
- [7] 17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes – Verordnung über die Verbrennung und Mitverbrennung von Abfällen – 17. BImSchV vom 02.05.2013, BGBI I S. 1021, 1044,3754
- [8] VDI 4219 - Ermittlung der Unsicherheit von Emissionsmessungen mit diskontinuierlichen Messverfahren; Ausgabe August 2009

Anlagenüberwachungskonzept in der Industrie

Am Beispiel des Chemieparks Marl

Dr. Jörg Hellhammer, Evonik Technology & Infrastructure GmbH, Marl

Kurzfassung

Anlagenüberwachung beginnt mit den Grundsätzen, die sich ein Unternehmen gibt. Daraus leitet sich ein Prozesssicherheitskonzept mit entsprechenden primären und sekundären Sicherheitsmaßnahmen und im Anschluss daran eine gut organisierte Emissions- und Immisionsüberwachung ab.

1. Einleitung

Das Anlagenüberwachungskonzept fängt mit den Grundsätzen an, die sich ein Industrieunternehmen gibt. Am Standort Marl betreibt die Evonik Industries AG bzw. ihre Tochtergesellschaften 39 Anlagen, die gemäß Bundesimmissionsschutzgesetz genehmigungspflichtig sind.



Bild 1: Luftbild Chemiepark Marl

Die weltweit gültigen Unternehmensvorgaben zur Prozesssicherheit lauten:

„Wir bauen und betreiben Anlagen mit dem Anspruch, dort arbeitende Menschen sowie Nachbarn und die Umwelt nicht zu gefährden.“

Um diese Vorgaben zu erfüllen, werden im Rahmen eines Prozesssicherheitskonzeptes mögliche Gefahren und Störungsszenarien, die mit dem Betrieb der Anlage und dem Prozess verbunden sind, ermittelt.

2. Beurteilung der Risiken

Daran anschließend erfolgt eine Beurteilung der ermittelten Risiken mit einer Ableitung von Maßnahmen zum Schutz von Mitarbeitern, Nachbarn und der Umwelt. Dazu gehört auch, dass standortspezifische Gegebenheiten berücksichtigt werden.

Dazu werden eine mögliche Gefährdung bezüglich der Toxizität der gehandhabten Stoffe oder andere relevante Gesundheitsschädigungen, Druck, Explosionsschutz, Brandschutz und Umweltschutz betrachtet. Am Ende dieser von erfahrenen Fachleuten durchzuführenden Analyse stehen die primären und sekundären Sicherheitsmaßnahmen.

3. Sicherheitsmaßnahmen

Die primären Schutzmaßnahmen beinhalten die betrieblichen Messungen und verhindern, dass eine Störung im Betriebsablauf weitergehende Folgen wie z. B. das Freisetzen von Substanzen nach sich zieht. Dies kann dadurch erfolgen, dass die Anlage durch automatisches Abschalten in einen sicheren Zustand gebracht wird.

Die sekundären Schutzmaßnahmen haben die Aufgabe, im Falle eines dennoch eintretenden Ereignisses, dieses auf ein beherrschbares Maß zu beschränken. Dazu können z. B. Auffang-systeme, Schutzwände eingesetzt werden.

4. Messungen

Weitere Überwachungsmaßnahmen in und am Rand der Anlage können Messungen sein. Dazu gehören Exmeter-Messungen, Sensoren, die auf bestimmte Stoffe ansprechen und alarmieren. Es werden aber auch Gaschromatographen eingesetzt, die gezielt an verschiedenen Punkten in der Anlage Luft ansaugen und die angesaugte Luft auf einen bestimmten Stoff analysieren.

Zu diesen vom Anlagenbetreiber durchgeführten Überwachungs- und Sicherungsmaßnahmen kommen die Aufgaben des Immissionschutzbeauftragten.

Gemäß § 54 BImSchG Abs. (1) 3 hat dieser ... insbesondere durch Kontrolle der Betriebsstätte in regelmäßigen Abständen, Messung von Emissionen und Immissionen, ... die Erfüllung erteilter Bedingungen und Auflagen zu überwachen.

Die Umsetzung erfolgt im Chemiepark Marl dadurch, dass die wiederkehrenden Messungen durch eigenes Personal unter Federführung des Immissionsschutzbeauftragten durchgeführt werden.

Erforderlich für die Anerkennung der Emissionsmessungen durch die Überwachungsbehörde ist die notwendige Fachkunde und Geräteausstattung.

[§28 BImSchG und §§ 4 und 5 EMAS Privileg V]

Mit dem vorhandenen Personal und Geräteausstattung können im Chemiepark Marl alle in den Anlagen anfallenden Emissionen gemessen und überwacht werden.



Bild 2: Emissionsmesswagen

Zusätzlich zu den diskontinuierlichen Emissionsmessungen, werden in 13 Anlagen die Emissionen kontinuierlich überwacht.

Als weitere Aufgabe des Immissionsschutzbeauftragten ergibt sich aus § 54 BImSchG die Immissionen zu überwachen. Dieser letzte Schritt im Anlagenüberwachungskonzept begann in Marl im Jahr 1952.



Bild 3: Immissionsmessung bei den Chemischen Werken Hüls im Jahr 1952

Heute werden die Immissionen mit Hilfe von drei Messstationen und einem Messwagen überwacht.



Bild 4: Immissionsmesswagen



Bild 5: Messstation im Wohngebiet in Hauptwindrichtung

Gemessen werden die meteorologischen Parameter wie Windrichtung und –geschwindigkeit, Temperatur, Luftdruck, Niederschlag und Strahlung.

An anorganischen Stoffen werden SO_2 , NO_2 , NO , O_3 Schwebstaub PM_{10} bzw. $\text{PM}_{2,5}$ gemessen.

Mit Hilfe von kontinuierlich betriebenen Gaschromatographen werden an den Messstationen halbstündlich organische Komponenten von C_2 bis C_8 gemessen. [Literatur Gerstel]

Dazu werden 20 Minuten lang Adsorptionsröhren [VDI XX] beladen, in den restlichen 10 Minuten werden die Röhren desorbiert und anschließend für den nächsten Messzyklus vorbereitet. Während die Röhren neu beladen werden, findet die Analytik statt.

Mit dem Messwagen werden fest vorgegebene Messpunkte im Messnetz angefahren.

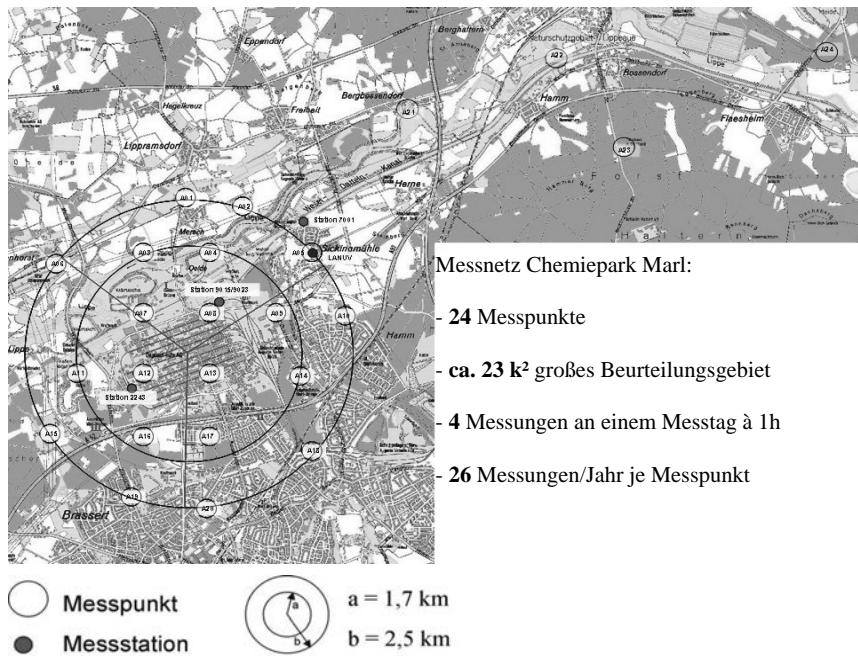


Bild 6: Messnetz

Die Reihenfolge der Messpunkte wird mit Hilfe eines Rechenprogramms (Zufallsgenerator) festgelegt.

Im Messwagen werden die Röhrchen beladen und gekühlt gelagert. Am Abend werden die Röhrchen in einen entsprechend ausgerüsteten Gaschromatographen gelegt und über Nacht analysiert.

5. Zusammenfassung

Das Anlagenüberwachungskonzept ist für die Industrie ein enorm wichtiges Thema. Neben den in diesem Artikel beschriebenen Planungs- und Stoffüberwachungsaktivitäten, kommt noch eine große Zahl anderer, technischer Überwachungsmaßnahmen, welche durch die Sachverständigen der Technischen Anlagensicherheit oder durch externe Sachverständige durchgeführt werden, hinzu. Insgesamt ist das Anlagenüberwachungskonzept ein Zusam-

menspiel von vielen Experten und gut ausgebildeten Mitarbeitern, beginnend mit der Planung, dem Betrieb und der Instandhaltung der Anlage. Nur so ist es möglich, in einem Land wie der Bundesrepublik Deutschland, die notwendige Akzeptanz in der Nachbarschaft zu bekommen.

Literatur:

- [1] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge
(Bundes-Immissionsschutzgesetz – BimSchG)
In der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Mai 2013 (BGBI. I S.1274)
- [2] Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes
(Verordnung über LuftQualitätsstandards und Emissionshöchstmengen – 39. BImSchV)
Vom 2.August 2010 (BGBI. I S. 1065)
- [3] Verordnung über immissionsschutz- und abfallrechtliche Überwachungserleichterungen für nach der Verordnung (EG) Nr. 761/2001 registrierte Standorte und Organisationen
(EMAS-Privilegierungs – Verordnung – EMASPrivilegV)
Vom 24.Juni 2002 (BGBI. I S. 2247)
- [4] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz
(Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft)
Vom 24. Juli 2002 (GMBI. S. 511)

Ermittlung der Massenkonzentrationen von grenzwert-relevanten Stoffen für deren Bestimmung keine Normen vorhanden sind

Dipl. Chem. **Michael Robert**,
ANEKO Institut für Umweltschutz GmbH & Co. KG, Mönchengladbach

Kurzfassung

Die TA Luft enthält Grenzwertfestlegungen für einige Stoffe, für die es zurzeit keine entsprechenden Richtlinien, Normen etc. gibt. Dies betrifft sowohl die aktuelle TA Luft als auch die noch im Entwurf befindliche Neufassung. Zusätzlich ergibt sich für bekanntgegebene Messstellen nach § 29b BlmSchG das Problem, dass für eine Reihe von Stoffen zwar Normen existieren, diese aber veraltet und daher nicht geeignet sind aktuelle Grenzwerte sicher zu überwachen. Im Vortrag werden diese Probleme im Detail erläutert und es werden Lösungswege aufgezeigt, um trotz des Fehlens geeigneter Normen belastbare Messergebnisse zu erhalten.

1. Problembeschreibung: Keine Norm vorhanden, Norm veraltet

Manchmal enthalten Genehmigungsbescheide Grenzwerte für Messkomponenten für deren Bestimmung es keine Normen gibt. Es handelt sich dabei zum Teil um eher „exotische“ Verbindungen (wie z.B. Arsenwasserstoff) aber teilweise auch um gängige Stoffe wie zum Beispiel Cyanwasserstoff. Für bekanntgegebene Messstellen nach § 29b BlmSchG ergibt sich dann das Problem, belastbare Messergebnisse zu erhalten ohne Bezug auf ein entsprechendes Regelwerk nehmen zu können. Eine Anwendung der Regularien der EN 14793 (Emissionen aus stationären Quellen - Nachweis der Gleichwertigkeit eines Alternativverfahrens mit einem Referenzverfahren; Deutsche Fassung prEN 14793:2014) für eine (evtl. nur einmalig durchzuführende) Emissionsmessung mit 3 Einzelmessungen sprengt allerdings jeglichen Rahmen und ist praktisch weder angemessen noch von der Messstelle leistbar.

Ein weiteres Problem ergibt sich aus der Tatsache, dass einige Normen zur Bestimmung von Schadstoffkomponenten veraltet sind. Diese Normen sind aufgrund der darin beschriebenen Kenngrößen nicht geeignet die aktuellen (und zukünftigen) Grenzwerte zu überwachen.

Auch in diesen Fällen kann es nicht die Aufgabe einer Messstelle sein, veraltete Normen zu überarbeiten (Ermittlung neuer Kenngrößen etc.). In Zukunft wird eine praxisnahe Vorgehensweise noch dadurch erschwert werden, dass der Punkt 5.3.5 der aktuellen TA Luft

Gleichwertigkeit zu VDI-Richtlinien:

„Neben den Verfahren, die in den in Nummer 5.3 in Bezug genommenen VDI-Richtlinien beschrieben sind, können auch andere, nachgewiesen gleichwertige Verfahren angewandt werden.“

in der neuen TA Luft wohl ersatzlos entfallen wird.

2. Beispiele aus der Praxis: HCN, Cr(VI), HF, H₂S

Nachfolgend sind in Kurzform die Probleme aufgeführt, die sich bei der Überwachung der Grenzwerte der TA Luft für diese Komponenten ergeben:

Chrom(VI)-verbindungen

Problem: keine Norm verfügbar, die Bestimmung von Cr(VI) als Staubinhaltstoff einer Staubprobenahme führt zu erheblichen Minderbefunden aufgrund der Abreaktion von Cr(VI) auf einem unbehandelten Staubfilter während der Probenahme.

5.2.7.1.1 Krebsfördernde Stoffe:

Grenzwert: 0,05 mg/m³

Lösungsansatz: Entwicklung und Einsatz eines akkreditierten Hausverfahrens

HCN

Problem: keine Norm verfügbar, bisher verwendete Verfahren nicht selektiv

5.4.4.1.7a Herstellung von Siloxanen:

Grenzwert: 2 mg/m³

Lösungsansatz: Entwicklung und Einsatz eines akkreditierten Hausverfahrens

Fluor und seine gasförmigen Verbindungen

Problem: Verfahren veraltet

5.4.4.7b Herstellung von Anoden für die Aluminiumindustrie

Grenzwert: 0,5 mg/m³

VDI 2470 Bl. 1 (1975 !) Kap. 7.2

Standardabweichung bei 10 mg F /m³: +/- 0,5 mg/m³

Lösungsansatz: Einsatz eines akkreditierten Hausverfahrens in Anlehnung an die VDI 2470

Schwefelwasserstoff (H₂S)

Problem: Verfahren veraltet

5.4.2.11 Herstellung von Mineralfasern

Grenzwert: 2 mg/m³

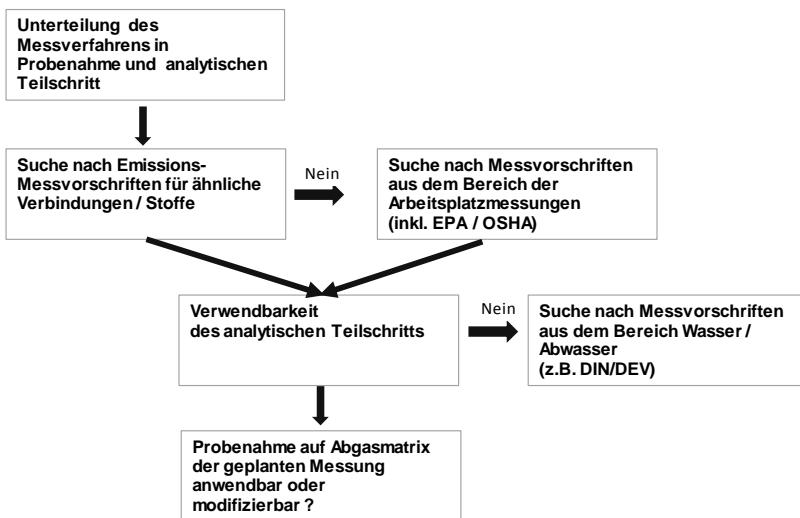
VDI 3468 Bl. 2 (Cadmiumacetat-Verfahren) Kap. 7

Relative Nachweisgrenze: 1 mg/m³

Lösungsansatz: Verwendung der DIN 51855-4 (Zinkacetat-Verfahren)

3. Vorgehensweise und Strategie

Sind keine Normen/Richtlinien für eine bestimmte Messkomponente verfügbar, hat sich folgende Vorgehensweise bewährt:



Findet sich dennoch kein geeignetes Verfahren so ist zunächst „guter Rat teuer“. Erfahrung und Vernetzung mit anderen Institutionen (Universität, Forschungsgesellschaften etc.) helfen dann oft weiter.

Die Validierung des ausgewählten Verfahrens erfolgt gemäß einer Verfahrensanweisung die im Wesentlichen folgende Teilschritte umfasst:

Teilschritt Probenahme

- Abscheidegrad /-effizienz

Teilschritt Analyse

- Nachweisgrenze
- Bestimmungsgrenze
- Untere Erfassungsgrenze
- Obere Erfassungsgrenze
- Wiederholbarkeit
- Richtigkeit / Wiederfindungsrate
- Selektivität
- Stabilität des Messverfahrens

Begriffserläuterungen:

Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze ist der kleinste Wert, der mit einer Sicherheit von 95% von Null unterschieden werden kann.

Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze ist der kleinste Wert, der mit einer Sicherheit von 95% von der Nachweisgrenze unterschieden werden kann.

Untere Erfassungsgrenze

Entspricht dem untersten Kalibrierpunkt. Sie ist größer oder gleich der Bestimmungsgrenze.

Obere Erfassungsgrenze

Entspricht dem obersten Kalibrierpunkt.

Wiederholbarkeit

Sie gibt den Betrag an, mit dem sich zwei verschiedene Analysenergebnisse mit 95% statistischer Sicherheit unterscheiden.

Richtigkeit / Wiederfindungsrate

Vergleich zwischen vorgegebener und ermittelter Konzentration.

Selektivität

Die Selektivität eines Verfahrens gibt an, ob das Messsignal nur von der Konzentration des zu bestimmenden Stoffes abhängig ist, beziehungsweise eine Querempfindlichkeit z.B. gegenüber der Probenmatrix besteht.

Zur Überprüfung kann beispielsweise ein grundsätzlich anderes Analysenverfahren herangezogen werden, oder bei der Gaschromatographie eine Säule anderer Polarität oder ein MS-Spektrum eingesetzt werden. Auch die Untersuchung einer Blindprobe oder die Aufstockung mittels Standardadditionsmethode sind zulässige Verfahren.

Stabilität

Belegbar durch Führen von Kontrollkarten (Mittelwertkontrollkarten etc.) oder die Kontrolle von Geräteparametern.

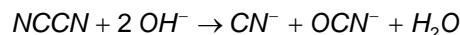
Ist der analytische Teilschritt identisch mit dem eines genormten Verfahrens (z.B. OSHA Verfahren) können Validierungsschritte aus dem Bereich Analyse entfallen.

4. Beispiel: Validierung eines Messverfahrens für HCN

Im Folgenden wird die Vorgehensweise der Validierung eines Verfahrens beschrieben, für dass das o.a. Ablaufschema keinen brauchbaren Ansatz ergab.

Problem:

Grenzwert gemäß 5.2.4 TA-Luft 3 mg/m³ für HCN in Abgas. Aber für HCN in Abgas existiert kein genormtes Messverfahren. Der Grenzwert ist zudem für Cyanwasserstoff definiert (und nicht für gasförmige anorganische Cyanverbindungen). Das Abgas von Anlagen die potenziell HCN emittieren können enthält aber meist auch Dicyan. Die Anwendung von bekannten Verfahren zur Bestimmung von Cyanid in wässriger Matrix (DIN/DEV) enthält als wesentlichen Schritt eine Abscheidung des freigesetzten Cyanwasserstoffs in Natronlauge. Dicyan verhält sich in Laugen aber wie Chlor (Dicyan ist ein Pseudohalogenid) und disproportioniert:



Dies täuscht erhöhte Cyanidwerte im analytischen Teilschritt vor. Mit Natronlauge wird also eher die Summe cyanidbildender Substanzen bestimmt.

Gesucht war also ein neues Verfahren, das nicht auf bekannten Verfahren zur Bestimmung von z.B. Cyanid basiert. Weitere Anforderungen waren neben der Tauglichkeit für Emissi-

onsmessungen (heißes, feuchte Abgas) und einem selektiven Nachweis von HCN neben Dicyan auch ein Arbeitsbereich von 0,3 mg/m³ bis 7,5 mg/m³.

Das akkreditierte Hausverfahren wurde im Rahmen einer Masterarbeit im Bereich instrumentelle Analytik entwickelt. Prinzip ist die Absorption von HCN in einer Silbernitratlösung. Hierbei bilden sich Silbercyanidverbindungen, die in Lösung stabil sind. Da die Silbernitratlösung nicht basisch ist, erfolgt auch keine Disproportionierung von Dicyan (keine scheinbaren Mehrbefunde an HCN). Zunächst wurde eine Apparatur zur Herstellung verschiedener HCN Konzentrationen entwickelt:

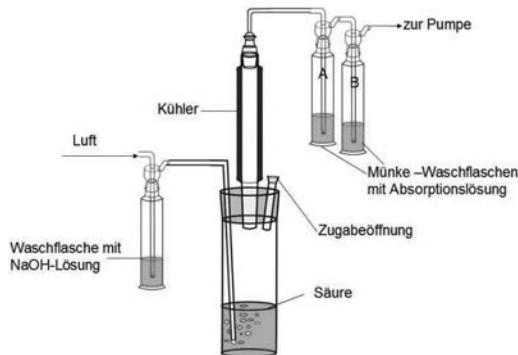


Bild 1: Apparatur zur Erzeugung von HCN inkl. Zugabemöglichkeit für Störkomponenten

Beispielhaft für die unter 3. angesprochenen Untersuchungen sind nachfolgend die Ergebnisse zur Lagerstabilität aufgeführt (zum Vergleich auch die Stabilität von Cyanid in Natronlauge)

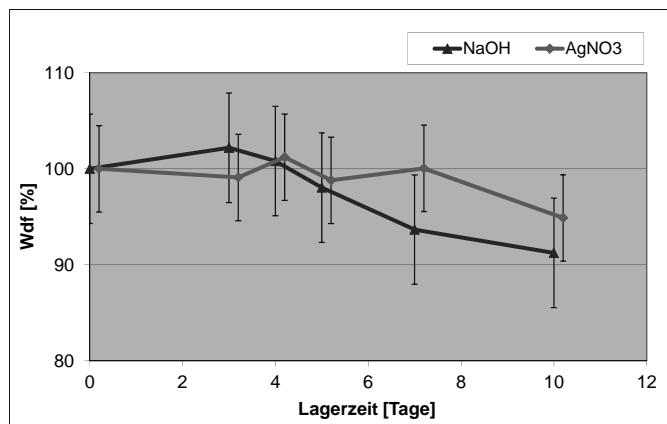
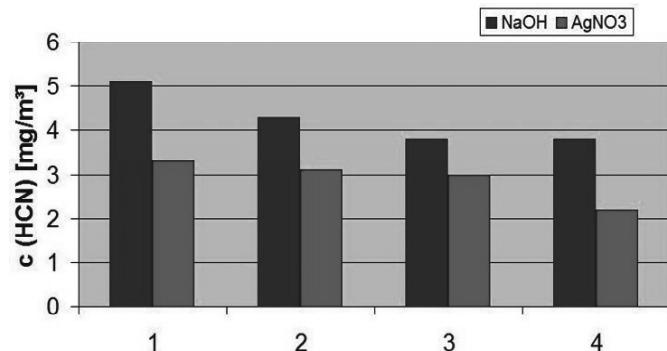


Bild 2: Lagerstabilität von cyanidhaltigen Absorptionslösungen

Die Verwendbarkeit des neu entwickelten Verfahrens zeigte sich bei Messungen an einer realen Anlage in deren Abgas neben HCN auch Dicyan vorhanden war:

Bild 3:



Die Disproportionierung von Dicyan in Natronlauge täuscht hier höhere HCN-Konzentrationen vor. Die mit dem neu entwickelten Verfahren erhaltenen Werte zeigten eine hervorragende Übereinstimmung mit den Werten der installierten automatischen Messeinrichtung (FTIR als AMS).

Biomonitoring der Auswirkungen von Emittenten

Abgrenzung zu technischen Emissions- und Immissionsmessungen, aktuelle Normungsaktivitäten und Anwendungen im Anlagenumfeld

Dr. Monica Wäber, UMW Umweltmonitoring, München

Kurzfassung

Biomonitoring bietet den Betreibern emittierender Anlagen zahlreiche Vorteile. Es ermöglicht, was Emissions- und Immissionsmessungen nicht können, die *Auswirkungen* von Industrieemissionen auf die belebte Umwelt zu überwachen. Europäische Normen und nationale Standards bilden die Grundlagen für die zuverlässige Beurteilung: neue DIN Normen, 25 VDI-Richtlinien der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL sowie Leitfäden von Landesbehörden. Die Normen und Standards leiten an, durch geeignete Auswahl von Stoffen, Messpunkten und Methoden unterschiedliche Emittenten und Betriebszustände räumlich und zeitlich zu differenzieren. Aktuelle Beurteilungswerte erlauben es, Anlageneinflüsse im Regelbetrieb und im Schadensfall einzugrenzen und Gefährdungen in Hinblick auf die Schutzgüter Pflanze, Tier und – über die Nahrungskette – Mensch zu beurteilen. Mit Biomonitoring ergänzen Anlagenbetreiber ihren regulatorisch festgelegten Immissionsschutz: zur Eigen- und Erfolgskontrolle z. B. bei betrieblichen Änderungen, um Nachbarbeschwerden zu entkräften und den Dialog mit Bürgern und Anspruchsgruppen zu fördern.

Abstract

Biomonitoring offers numerous advantages to operators of emitting industrial facilities. Biomonitoring achieves what other emission and immission measurements fail to do, making it possible to monitor the effects of industry emissions on the living environmental surroundings. These reliable measurements are based on European and national standards: new DIN standards, 25 VDI guidelines from the Association of German Engineers' Commission for Preserving Air Purity (KRdL) as well as guidelines from German provincial authorities. These standards provide instructions on the chronological and spatial differentiation of distinct emission sources and operational conditions through the proper selection of materials, measurement points and methods. Current assessment values make it possible to delimit the

impact of industrial facilities in routine operations and in cases of industrial accidents, and to assess hazards to plants and animals requiring protection and ultimately, via the food chain, hazards to humans. Facility operators can use biomonitoring to complement their compliance with regulatory immission protection requirements: For internal monitoring and success tracking e.g. in case of operational modifications, when responding to complaints from neighbors and to promote dialog with citizens and stakeholders.

1. Vorteile von Biomonitoring gegenüber Emissions- und Immissionsmessungen

Biomonitoring ist das einzige Instrumentarium, um *Wirkungen* von Luftschadstoffen auf die Umwelt direkt zu messen und Gefährdungen für die Schutzgüter Pflanzen, Tiere und Mensch zu bewerten [1, 2].

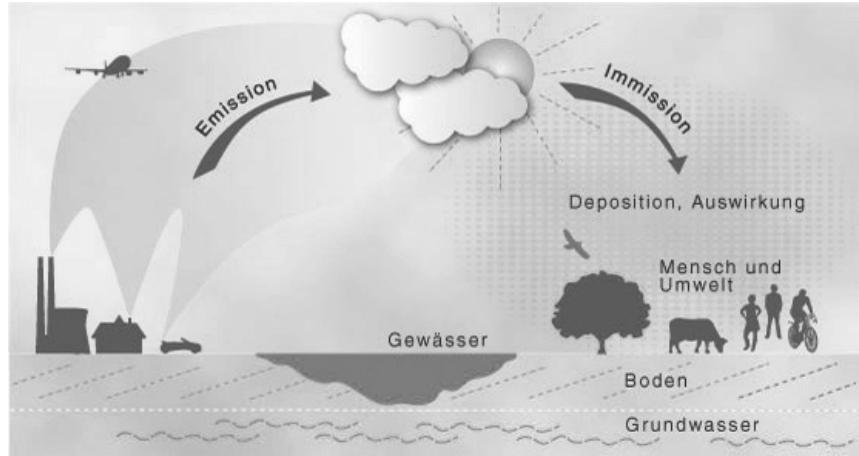


Bild 1: Biomonitoring von Immissionswirkungen – anders als bei Emissions- und Immissionsmessungen werden die Auswirkungen der Luftschatstoffe auf die belebte Umwelt und über die Nahrungskette auf den Menschen räumlich und zeitlich differenziert bewertet, Quellen identifiziert und Gefährdungen beurteilt (Grafik: Monica Wäber).

Emissionsmessungen dokumentieren die Freisetzung von Stoffen an der einzelnen Quelle. Luftschatstoffe werden aber aus einer Vielzahl von Quellen emittiert, unterschiedlich weit transportiert, verdünnt und teilweise umgewandelt, bevor sie auf Mensch und Umwelt wirken (Bild 1). Technische Immissionsmessungen erfassen die Konzentrationen der Schadstoffe in

der Luft. Die Europäische Richtlinie 2008/50/EG zur Luftqualität mit der Industrial Emissions Directive IED 2010/75/EU und die nationale Immissionsschutz- und Naturschutzgesetzgebung (BImSchG, BNatSchG) fordern den Schutz vor schädigenden *Immissionswirkungen*. Emissions- und Immissionsmessungen liefern dazu keine direkten Antworten. Bürger, vor allem Nachbarn emittierender Anlagen, fragen beim Thema Luftgüte, ob und in welchem Maß Luftschaadstoffe auf ihre Lebensumwelt wirken, konkret beispielsweise, ob sie das Gemüse aus ihrem Garten essen können [3]. Biomonitoring ermöglicht – was Emissions- und Immissions-messungen nicht können – die *Auswirkungen* von Industrieemissionen auf die belebte Umwelt und über die Nahrungskette auf den Menschen räumlich und zeitlich differenziert zu messen, etwaige Gefährdungen zu prüfen und direkte Antworten auf die Bürgerfragen zu liefern [4].

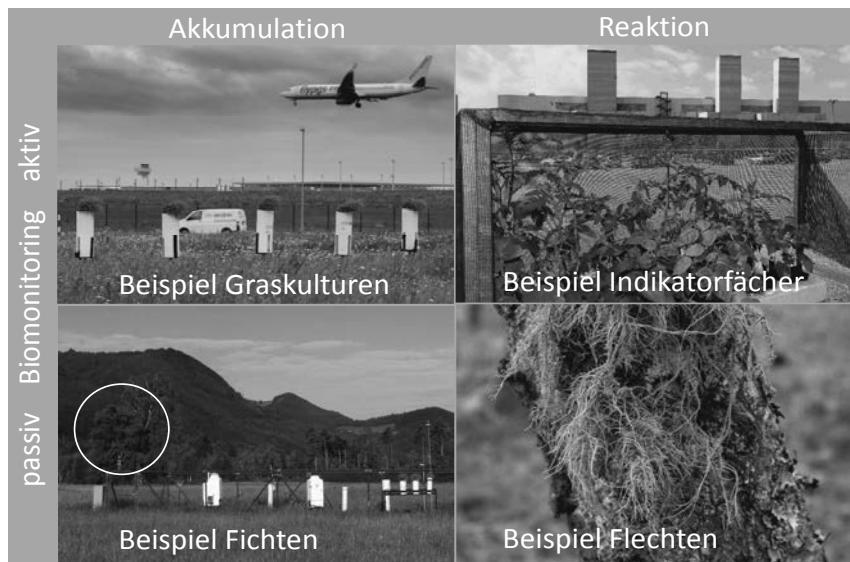


Bild 2: Akkumulations- (links) und Reaktionsbioindikatoren (rechts) – beim aktiven Biomonitoring standardisiert im Untersuchungsgebiet exponiert (oben), beim passiven vor Ort beprobt bzw. untersucht (Fotos: Graskulturen Günter Wicker, Indikatorfächer Reinhard Kostka-Rick, Fichtennadeln Monica Wäber, Flechten Isabelle Franzen-Reuter).

Immissionswirkungen werden entweder als Anreicherungen oder als spezifische Reaktionen ermittelt. Beim *aktiven Biomonitoring* werden einheitlich vorbereitete Bioindikatoren für eine bestimmte Zeit im Untersuchungsgebiet ausgebracht, um die Akkumulationen oder Reaktionen eindeutig der *aktuellen* Luftgütesituation zuzuordnen. Ein Beispiel für einen aktiven Akkumulationsindikator ist die standardisierte Graskultur [5], die z. B. vor und nach einer Betriebsänderung im Emittentenumfeld exponiert und im Anschluss auf emittententypische anorganische und organische Luftschatzstoffgehalte analysiert wird, um die Veränderung der Quelleneinflüsse und Reichweiten zu differenzieren (Bild 2: oben links) [3]. Ein Beispiel für einen aktiven Reaktionsindikator ist der Indikatorfächer der – im Gradienten der Abluft aus einer Lackieranlage aufgestellt [6] – anhand der spezifischen Blattschäden durch Lacklösemittel den Erfolg einer Emissionsminderungsmaßnahme zeigen kann (Bild 2: oben rechts).

Beim *passiven Biomonitoring* werden in der Umwelt vorhandene Bioindikatoren beprobt bzw. untersucht. So werden *retrospektiv* die dort wirkenden Faktoren inklusive Vorbelastungen berücksichtigt. Ein Beispiel für ein Akkumulationsverfahren ist das passive Biomonitoring mit freistehenden Gehölzen [7]: Mit Fichtennadeln, die auch außerhalb der Vegetationsperiode untersucht werden können, lässt sich nach einem Schadensereignis oder im Regelbetrieb feststellen, wie weit die Immissionswirkungen reichen (Bild 2: unten links) [8, 9]. Beispiele für passive Reaktionsverfahren sind Moos- und Flechtenkartierungen (Bild 2: unten rechts) für reaktiven Stickstoff, saure Luftschatzstoffe und die Luftgüte allgemein [10, 11, 12, 13].

Biomonitoringverfahren sind anschaulich und dabei aufwandsarm [14]. Oft wird eingewendet, die Bestimmung des Staubniederschlags von Luftschatzstoffen nach der Bergerhoff-Methode [15] sei noch aufwandsärmer als etwa in Graskultur oder Fichtennadeln. Graskultur oder Fichtennadeln erfassen aber spezifisch die wirkungsrelevanten Anteile, z. B. auch Schwebestaub, der Bergerhoff-Sammeltopf nicht. Unterschiedliche Messinstrumente beantworten grundsätzlich unterschiedliche Fragestellungen [16] und das Verhältnis der Schadstoffe auf und in Bioindikatoren entspricht weder dem Verhältnis der Schadstoffe in der Luft noch den partikelförmigen Einträgen in den Bergerhoff-Sammeltopf. Ein Indikatorfächer reagiert stoffspezifisch, eine Flechtenkartierung zeigt eine Summenwirkung, die „sowohl niedriger als auch stärker ausfallen [kann], als die Immissionen von Einzelstoffen in der Luft dies erwarten ließen“ [1]. Fazit: Biomonitoring zeigt Umweltwirkungen und ist durch technische Messungen und auch durch Modellierungen nicht zu ersetzen [1]. Die Vorteile von Biomonitoring, auch und gerade im Emittentenumfeld, fasst Tabelle 1 zusammen.

Tabelle 1: Vorteile des Biomonitorings

Biomonitoring von Immissionswirkungen	das Wirkungsausmaß räumlich und zeitlich differenziert direkt bewerten, ermöglicht Gefährdungen von Schutzgütern zu beurteilen
Akkumulationsindikation	viele ökotoxikologisch wirksame Stoffbelastungen zusammen messen
Reaktionsindikation	flüchtige Stoffe, auch synergistisch und antagonistisch, erfassen
aktives Biomonitoring	die aktuelle Luftgütesituation bewerten und Quellen differenzieren
passives Biomonitoring	retrospektiv Vorbelastungen / Belastungsschwerpunkte auffinden
Mehrwert bzgl. Aufwand	von Infrastruktur unabhängige, günstige Standardverfahren einsetzen
Mehrwert Anschaulichkeit	Anspruchsgruppen akzeptieren lebensnahe, begreifbare Verfahren

2. VDI-Richtlinien und EU Normen als Grundlagen für zuverlässige Wirkungsbewertung

Biomonitoring liefert vergleichbar reproduzierbare und bewertbare Ergebnisse wie die Immissionsmesstechnik [4]. Die Verfahrensstandards (Tabelle 2: Legende s. unten) legen die Planung und Durchführung fest: von der Auswahl von Stoffen, Messpunkten und Proben, über Untersuchungs- und Bewertungsverfahren, bis zu Qualitätssicherung und Vergleichswerten.

Im Fachbereich III „Umweltqualität“ der KRdL haben zwei Arbeitsgruppen bislang 20 VDI-Richtlinien zum Biomonitoring von Luftverunreinigungen mit Höheren und Niederen Pflanzen erstellt und drei Arbeitsgruppen fünf VDI-Richtlinien mit wildlebenden Tieren [19]. Einige sind Basisdokumente für Europäische Normen (DIN EN). Alle Standards werden von den Arbeitsgruppen laufend fortentwickelt. Auch Landesämter geben Leitfäden heraus, z. B. das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) zur Probenahme von Nahrungspflanzen nach immissionsbedingten Einträgen [20].

Um durch Emittenten bedingte *Immissionswirkungen* gegenüber der Hintergrundbelastung zu identifizieren und bewerten, sind Vergleichswerte nötig. Hierzu werden die Messergebnisse quellenferner Referenzmesspunkte aus dem regionalen Umfeld des Emittenten herangezogen. Eine weitere Möglichkeit die standorttypischen Belastungen zu bewerten, liefern die vom Bayerischen Landesamt für Umwelt (LfU) erstmals 2009 publizierten Orientierungswerte für die maximale Hintergrundbelastung (OmH) [17]. Derzeit geht die Entwicklung hin zur Anwendung des 95. Perzentils als Wirkungsschwelle gegenüber immissionsbedingten Werten [18]. Die in der Richtlinienreihe VDI 3857 bislang für Graskultur festgelegten OmH werden entsprechend aktualisiert und voraussichtlich auf Grünkohl-Exposition erweitert werden.

Umweltbundesamt, Umweltprobenbank und die Landesbehörden LANUV und LfU dokumentieren die langfristige Entwicklung der Hintergrundbelastungen und liefern Vergleichswerte. Von den Standards mit Anlagenbezug (grau unterlegt in Tabelle 2) werden die mit Höheren Pflanzen, wegen ihrer Relevanz für den Gesundheitsschutz des Menschen, vorrangig angewendet (fett markiert in Tabelle 2). Üblicherweise wird im Regelbetrieb einer Anlage daher aktives Biomonitoring mit standardisierten Graskulturen und Grünkohl-Exposition angewendet. Gefährdungen von Schutzgütern können mit Beurteilungswerten des Lebensmittel- und Futtermittelrechts geprüft werden: mit Höchstgehalten der Futtermittelverordnung oder Maximalen Immissions-Werten der Richtlinienreihe VDI 2310, die auf Graskulturen angewendet werden, mit Lebensmittel-Höchstgehalten aus Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 und deren Fortschreibungen sowie Auslösewerten nach Empfehlung Nr. 2013/711/EU für Grünkohl. Wenn Stoffgehalte Futtermittelrichtwerte oder Lebensmittelhöchstgehalte überschreiten, „sollten Kontrollen an betroffenen Nahrungs- oder Futterpflanzen durchgeführt werden, die klären, ob die geltenden Grenz- oder Richtwerte in den [...] Pflanzen am Standort eingehalten werden“ [1].

Tabelle 2: Übersicht über Europäische Normen und VDI-Richtlinien zum Biomonitoring

Standard / Blatt	Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen, Tiere	Anwendungsbereiche	Stand
VDI 3857/2	Orientierungswerte für maximale Hintergrundgehalte [17] ausgewählter anorganischer Luftverunreinigungen (künftig: ev. Zuschnitt auf 95.Perzentil [18])	Beurteilungswerte für immissionsbedingte Stoffanreicherungen in Graskulturen VDI 3957/2	2014-02 in Aktualisierung
VDI 3957/1	Grundlagen und Zielsetzung (aktive / passive Verfahren)	Wirkungen: aktuell / retrospektiv	2014-09
VDI 3957/2	Verfahren der standardisierten Graskultur (künftig EN: Außenluft - Biomonitoring mit Höheren Pflanzen...)	Akkumulation, Vielzahl von An-/Organika Futtermittelvertreter	2016-03, DIN EN in Erstellung
VDI 3957/3	Verfahren der standardisierten Exposition von Grünkohl (künftig: u.a. auf Anorganika erweitert)	Akkumulation, Vielzahl Organika*, Lebensmittelvertreter	2008-12 in Aktualisierung
VDI 3957/4	Verfahren der standardisierten Exposition von Grünkohl (Nahrungspfad)	Akkumulation, Vielzahl Anorganika/Organika, Lebensmittel	in Vorbereitung [19]
VDI 3957/5	Das Fichten-Expositionsverfahren	Akkumulation, Vielzahl von An-/Organika, Anlagenbezug mogl.	2001-12 überprüft
E DIN EN 16789	Außenluft - Biomonitoring mit Höheren Pflanzen – Verfahren der Standardisierten Tabak-Exposition	Reaktion spezifisch auf Ozon und Fotooxidantien	Entwurf 2014 auf Basis von VDI 3957/6
VDI 3957/10	Anlagenbezogener Einsatz aktiver Biomonitoringverfahren (künftiger Titel: Zuschnitt auf aktuelle Anlagen bezogene Fälle)	Schwerpunkte Graskultur und Grünkohl (VDI 3957/2 und /3)	2004-12 in Neufassung
VDI 3957/14	Phytotoxische Wirkungen von Immissionen anorganischer Fluorverbindungen: Standardisierte Gladiolen-Exposition	Reaktion spezifisch auf anorganische Fluorverbindungen	2005-11 überprüft
VDI 3957/16	Nachweis genotoxischer Effekte mit dem Tradescantia-Kleinkern-Test	Reaktion: genotoxisches Risiko, Anlagenbezug auch möglich	2015-10
VDI 3957/17	Aktives Monitoring der Schwermetallbelastung mit Torfmoosen (Sphagnum-bag-technique)	Akkumulation, Schwermetalle, in möglichst frostfreien Perioden	2009-07 überprüft
VDI 3957/19	Nachweis von regionalen Stickstoffdepositionen mit den Laubmoosen Scleropodium purum und Pleurozium schreberi	Akkumulation, Stickstoff	2009-12 überprüft
VDI 3957/21	Ermittlung der Bewertung phytotoxischer Wirkungen von Immissionen mit Flechten – Verfahren der standardisierten Flechtenexposition	Reaktion Luftgüte, saure Stoffe Stickstoff, Anlagenbezug mogl.	in Vorbereitung [19]
VDI 3957/8	Flächenbestimmung epiphytischer Flechten und Moose zum Nachweis von Umweltveränderungen	Reaktion auf Luftgüte, reaktiven Stickstoff/ saure Schadstoffe, Dauerbeobachtung	2015-07
VDI 3957/11	Einsatz von passiven Biomonitoringverfahren mit freistehenden Gehölzen (künftiger Titel: Zuschnitt für Emittentenbezug)	Akkumulation, Vielzahl Anorganika und Organika	2007-10 in Neufassung
DIN EN 16414	Außenluft - Biomonitoring mit Moosen – Akkumulation von Luftschadstoffen in Moosen (passives Monitoring) – Probenahme und Probenaufbereitung	Reaktion auf Luftgüte, reaktiven Stickstoff/ saure Schadstoffe, Dauerbeobachtung	2014-08 auf Basis von VDI 3957/12
DIN EN 16413	Außenluft - Biomonitoring mit Flechten – Kartierung der Diversität epiphytischer Flechten (Basis: VDI 3957/13)	Reaktion Luftgüte, Stickstoff/ saure Stoffe, Dauerbeobachtung	2014-08 auf Basis von VDI 3957/13
VDI 3957/15	Untersuchungsstrategie nach Schadensereignissen (passives Biomonitoring)	nach Schaden, Reaktion, Akkumulation, Vielzahl Anorganika/ Organika, Futter-, Lebensmittel	2014-02
VDI 3957/18	Erfassen von Stickstoffanreicherungen in der Blattflechte Parmelia sulcata zum Nachweis von Immissionswirkungen	Akkumulation, Stickstoff, Anlagenbezug auch möglich	2015-12
VDI 3957/20	Kartierung von Flechten zur Ermittlung der Wirkung von lokalen Klimaveränderungen	Reaktion, Klimaveränderungen, Dauerbeobachtung	2015-07 Entwurf
VDI 4230/1	Passives Biomonitoring mit Regenwürmern – Bewertung gemessener Akkumulation	Datenbasis für Referenzwerte [19]	in Vorbereitung [19]
VDI 4230/2	Passives Biomonitoring mit Regenwürmern als Akkumulations-indikatoren	Einsatz u.a. in Überwachungsprogrammen belasteter Böden	2008-01 überprüft
VDI 4230/3	Passives Biomonitoring mit Vogeleiern als Akkumulations- und Reaktionsindikatoren	Artenauswahl und -eignung für Gefährdung der Nahrungskette	2009-11 überprüft
VDI 4230/4	Passives Biomonitoring mit Fischen als Akkumulationsindikatoren - Probenahme	Probenahme als Grundlage der Gewässergüteindikation	2013-09
VDI 4230/5	Passives Biomonitoring mit Fischen als Wirkungsindikatoren	Erfassung chronischer Stresswirkungen (Gewässergüte)	in Vorbereitung [19]
Erläuterung	mit Anlagenbezug: grau unterlegt, Hauptverfahren: Fettschrift , passive Verfahren graue Schrift, aktive: schwarz		

3. Aktuelle Anwendungsbeispiele zum Biomonitoring mit Höheren Pflanzen:

Emittenteneinflüsse differenzieren, Gefährdungen ausschließen

Das nachfolgende Beispiel illustriert ein in mehrfacher Hinsicht erfolgreiches Biomonitoring (Bild 3) im Umfeld einer Müllverbrennungsanlage (MVA) mit angrenzender Wohnbebauung: Es startete zu einer Zeit aufgeheizten Gegeneinanders von Bürgern und Anlagenbetreibern. Bürger, selbst wenn sie weit außerhalb des Wirkungsbereichs wohnten, misstrauten den Betreiberdarstellungen, von der Anlage gehen keine Belastungen aus, weil die Emissionswerte eingehalten werden. Sie befürchteten gesundheitliche Beeinträchtigungen durch mögliche Belastungen ihrer Atemluft, des Gartengemüses und landwirtschaftlichen Anbaus ringsum.

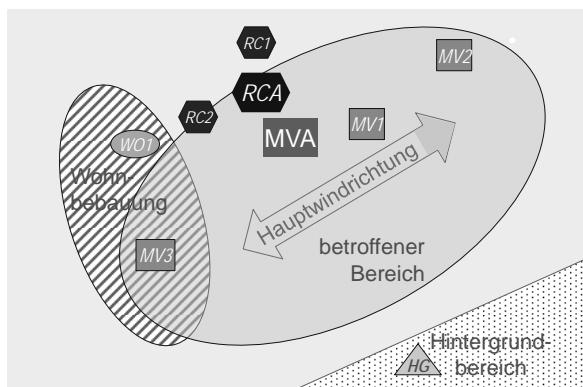


Bild 3: Beim Biomonitoring um eine Müllverbrennungsanlage (MVA) wurden Graskulturen fünfmal pro Jahr von Mai bis September exponiert und auf Schwermetalle, PCDD/F (polychlorierte Dibenz-p-dioxine und -furane), PCB (polychlorierte Biphenyle) und PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) analysiert; an Messpunkten im Gradienten von der MVA (MV1, MV2, MV3) bis in die angrenzende Wohnbebauung (schraffiert), unmittelbar an einer benachbarten Recyclinganlage (an RCA: RC1, RC2) und am quellenfernen Hintergrundmesspunkt HG.

Das Biomonitoring mit Graskulturen konnte zeigen, dass von der MVA keine relevanten Immissionswirkungen ausgingen. An den prognostizierten Hauptaufschlagspunkten seitens der MVA (Messpunkte MV1, MV2, MV3) werden aktuell mit dem Hintergrundmesspunkt (HG) vergleichbare Werte gemessen. Bild 4 illustriert exemplarisch für Blei, was sich in vergleich-

barer Weise für eine Vielzahl von Schwermetallen und organischen Stoffgruppen bestätigt hat: Statt der MVA wurde die benachbarte Recyclinganlage (RCA) als relevanter Emittent erkannt. In deren unmittelbarem Nahbereich (Messpunkte RC1, RC2) wurden deutlich immissionsbedingte Stoffgehalte in den Bioindikatoren gefunden – oberhalb des OmH, der Schwelle für den unbelasteten Hintergrund (gestrichelte Linie in Bild 4) – und zum Teil über Richtwerten (schwarze Linie in Bild 4). Aufgrund der Belastungsgradienten, je nach Windrichtungsverteilungen, konnten die Emittenten klar unterschieden werden. Es konnte auch gezeigt werden, dass der Immissionseinfluss der Recyclinganlage bis hin zu den MVA bezogenen Messpunkten reichte. Aufgrund der Prüfwertüberschreitungen an den Messpunkten RC1 und RC2 wurde empfohlen, angebaute Futtermittel im Nahbereich von Messpunkt RC1 zu überprüfen (keine Nutzungen an RC2; kein Anbau von Lebensmitteln an RC1). Würde der Prüfwert im umliegenden Anbau überschritten, wäre dieser von der Nutzung auszuschließen. In der angrenzenden Wohnbebauung (schräffierter Bereich in Bild 3: Messpunkte WO1, MV3) war nicht von einer Gefährdung auszugehen. Der Erfolg von Emissionsminderungsmaßnahmen an der Recyclinganlage wurde dokumentiert: Bis 2008 traten durchgängig als kritisch hoch zu beurteilende Ergebnisse im unmittelbaren Umfeld der Recyclinganlage auf (Prüfwertüberschreitungen an RC1, RC2 in Bild 4). Die Einführung von Emissionsminderungsmaßnahmen 2009 zeigte einen deutlichen Rückgang der Immissionswirkungen an den Messpunkten RC1 und RC2. Die rückläufige Entwicklung seit 2004 stagniert in den letzten Jahren. Dies ist ein Anlass, das Biomonitoring fortzusetzen.

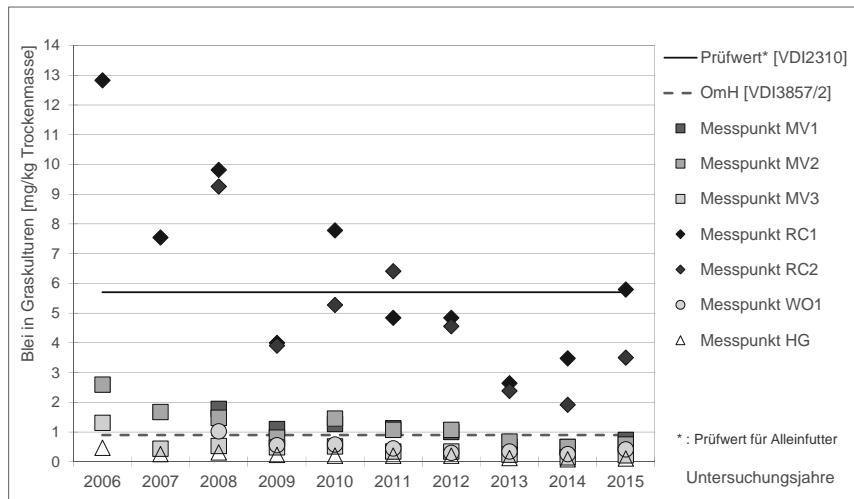


Bild 4: Bleigehalte in Graskulturen [5] (Jahresmittelwerte in mg/kg Trockenmasse) beim Biomonitoring um eine Müllverbrennungsanlage (MVA) und benachbarte Recyclinganlage (RCA) (vgl. Bild 3) im Vergleich zum OmH (gestrichelte Linie: Orientierungswert für den maximalen Hintergrundgehalt, vgl. Tab. 2: VDI 3857/2) und Futtermittelrichtwert (Prüfwert: schwarze Linie).

Bild 5 illustriert das Ergebnis für polychlorierte Biphenyle im beschriebenen Biomonitoring in Graskulturen 2015. Ein andersartiges Muster der 6 Indikator-PCB an RC1 im Vergleich zu WO1 und Mischmuster an RC2 weist auf eine weitere relevante PCB-Quelle, zusätzlich zur Recyclinganlage, hin. Die unterschiedlichen Abstufungen der PCB-Gehalte – bei vorherrschenden Westwinden (oben in Bild 5) während der Exposition der Graskulturen, gegenüber gleichmäßiger Verteilung von Ost- und Westwinden (unten in Bild 5) – sind ebenfalls Indizien für verschiedene PCB-Quellen. An den Messpunkten RC1, RC2 und WO1 wurde der Höchstgehalt für 6 Indikator-PCB in pflanzlichen Futtermittel-Ausgangserzeugnissen gemäß Verordnung (EU) Nr. 277/2012 zeitweise überschritten (schwarze Linie in Bild 5; ohne Abbildung: auch der Aktionsgrenzwert für dioxinähnliche PCB dieser Verordnung wurde überschritten). Aufgrund dessen wurde empfohlen, die Nutzung von Nahrungspflanzen im Nahbereich der betroffenen Messpunkte auf PCB-Belastungen zu überprüfen (kein Futtermittelanbau im nahen Umfeld). Ferner wurde ein Screening vorgeschlagen, um die Quelle im Nahbereich von Messpunkt WO1 einzuschränken.

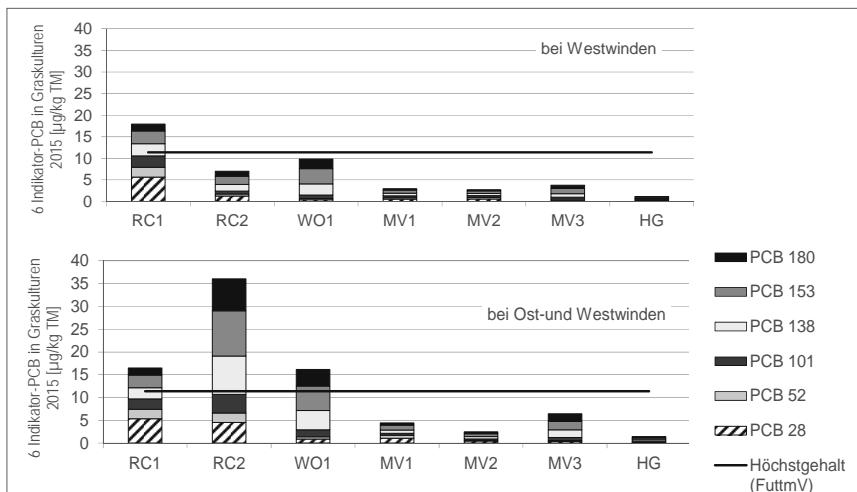


Bild 5: Gehalte und Muster der 6 Indikator-PCB in Graskulturen [5] (in µg/kg

Trockenmasse) beim Biomonitoring um eine Müllverbrennungsanlage (MVA) und benachbarte Recyclinganlage (RCA) 2015 (vgl. Bild 3), bei unterschiedlichen Windrichtungen – im Vergleich zum Prüfwert (schwarze Linie: Futtermittelhöchstgehalt bez. auf 100 % TM).

4. Anspruchsgruppen integrieren und Bedenken entkräften

Das Biomonitoring im Fallbeispiel gab konkrete Antworten auf die Fragen der Bürger. Unbegründete Ängste der Anwohner und Einwände der Bürgerinitiative konnten anhand der Ergebnisse ausgeräumt und die vormals eskalierte Diskussion auf eine konstruktive Sachebene gestellt werden. Der erste Schritt dahin war, die beteiligten Anspruchsgruppen an einen Tisch zu holen – Bürger, Betreiber, Behörden und Kommunalvertreter – und die mit deren Anliegen verbundenen Fragestellungen zu identifizieren.

Biomonitoring erfüllt hinsichtlich Untersuchungsmethodik die Ansprüche an Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit. Zugleich finden interessierte Laien leichten Zugang dazu, weil Biomonitoring in Bezug auf ihre Lebensumwelt verständliche Ergebnisse liefert. Anspruchsgruppen in ein Monitoring zu integrieren, Ziele und Aussagemöglichkeiten grundlegend zu klären, wird oft noch zu wenig berücksichtigt. Bürgern, deren Bedenken ernst genommen wurden, kann man erfahrungsgemäß sogar vermitteln, dass sie temporär selbst relevante Immissionswir-

kungen verursachen: z. B. PAK-Belastungen durch den Betrieb häuslicher Kleinfeuerungsanlagen.

Als verlässliche Umweltmessung – jenseits von Greenwashing – fördert anschauliches, lebensnahes Biomonitoring die Akzeptanz (Beispiele bietet Tabelle 3).

Tabelle 3: Beispiele, mit Biomonitoring die Akzeptanz zu fördern

Akzeptanzförderung	Einsatzbeispiel beim Biomonitoring
Stakeholder-Integration	Es kann sinnvoll sein, mit Messpunkten Beteiligte zu integrieren, um Nachbarbeschwerden oder sensible Nutzungen zu berücksichtigen, etwa im (Betriebs-) Kindergarten [18].
Öffentlichkeitsarbeit	Infotafeln, die Biomonitoring an zugänglichen Orten begleiten, fördern das positive Interesse.
Umweltbildung	Als Umweltbildungsmaßnahme können Schulen beim Biomonitoring mitmachen [3] und die Schüler tragen als positive Multiplikatoren das Erfahrene in ihr Umfeld.
Umweltkommunikation	Beispielsweise bei Umwelttagen sind „Bioindikatoren zum Anfassen“ Publikumsmagnete für Bürger wie Mitarbeiter.
betriebliches Nachhaltigkeitsengagement	Biomonitoring ist idealer Anknüpfungspunkt und baut Brücken zu vielen Umwelt- und Nachhaltigkeitsthemen und -aktivitäten [21].

Literaturangaben

- [1] VDI 3957 Blatt 1:2014-09. Berlin: Beuth; siehe Tab. 2
- [2] DIN EN 16789:2014-11 - Entwurf: Berlin: Beuth; siehe Tab. 2
- [3] Wäber, M., S. Aust, K. Johannsen, F. Pompe, J. Heimberg: Biomonitoring mit Grünkohl und Graskultur im Umfeld des zukünftigen Flughafens Berlin Brandenburg – Langfristige Untersuchung möglicher Umweltwirkungen von Luftverkehr und Flughafenbetrieb. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 4 (2015), S. 137-142
- [4] Wäber, M.: VDI Blog – Luftqualität geht uns alle an. VDI (Hrsg.) Düsseldorf, Quelle im Internet: <https://blog.vdi.de/2015/10/luftqualitaet-geht-uns-alle-an/> vom 15.10.2015
- [5] VDI 3957 Blatt 2:2016-03: Berlin: Beuth; siehe Tab. 2
- [6] Kostka-Rick, R., W. Nobel, K. Müller, W. Winkelbauer: Biomonitoring im Rahmen der Ökosystembewertung eines Automobil-Produktionsstandorts – Teil 1: Konzeption – Biomonitoring von Lacklösemittelimissionen mit Höheren Pflanzen. Gefahrstoffe – Reinh. Luft 9 (2010), S. 384-389
- [7] VDI 3957 Blatt 11:2007-10: Berlin: Beuth; siehe Tab. 2
- [8] VDI 3957 Blatt 15:2014-02: Berlin: Beuth; siehe Tab. 2
- [9] Hombrecher, K. und Gladtke, D.: Beiträge in diesem Band
- [10] VDI 3957 Blatt 12:2006-07: Berlin: Beuth; siehe Tab. 2
- [11] DIN EN 16414:2014-08. Berlin: Beuth; siehe Tab. 2
- [12] VDI 3957 Blatt 13:2005-12 mit Berichtigung 2007-02: Berlin: Beuth; siehe Tab. 2
- [13] DIN EN 16413:2014-08. Berlin: Beuth; siehe Tab. 2
- [14] Wäber, M.: Erfolgsgeschichte Biomonitoring – Zuverlässige Wirkungsmessungen plus überzeugende Öffentlichkeitsarbeit. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 6 (2008), S. 223-226
- [15] VDI 4320 Blatt 2:2012-01: Messung atmosphärischer Depositionen – Bestimmung des Staubniederschlags nach der Bergerhoff-Methode. Berlin: Beuth
- [16] Deutscher Bundestag Drucksache 17/10630 vom 10. September 2012 – Aussagekraft von Biomonitoring. Antwort der Bundesregierung auf die Kleine Anfrage der Abgeordneten Eva Bulling-Schröter, Dr. Barbara Höll, Ralph Lenkert, weiterer Abgeordneter und der Fraktion DIE LINKE
- [17] Köhler, J., L. Peichl: 30 Jahre Immissionsökologie am Bayerischen Landesamt für Umwelt. LfU UmweltSpezial, Augsburg 2009, 67 S.
- [18] Hembrock-Heger, A., K. Hombrecher, J. Leisner, L. Radermacher, S. Sievering, R. Gille, S. Huth, M. Wäber: Probenahme von Nahrungspflanzen zur Prüfung, ob selbst angebautes Gemüse nach immissionsbedingten Einträgen verzehrt werden darf. LANUV-Arbeitsblatt 31, Recklinghausen 2015; ISSN 1864-8916, 39 S.

- [19] Heesen, R., C. Kucejko: Agenda – Biomonitoring. VDI (Hrsg.), Düsseldorf 2016, ISBN 978-3-931384-85-2, 8 S.
- [20] Hombrecher, K., R. Both, A. Müller-Uebachs, J. Schmidt, L. Radermacher: Immissionsbedingte Hintergrundbelastung von Pflanzen in NRW – Schwermetalle und organische Verbindungen. LANUV-Fachbericht 61, Recklinghausen 2015; ISSN 1864-3930, 65 S.
- [21] Wäber, M., F. Pompe, W. Steinbrecher, H. Rottler: Honigmonitoring – Verfahren zur Untersuchung von Luftschadstoffen in Pollen, Wachs und Honig von Bienen. Gefahrstoffe – Reinh. Luft 4 (2016), S. 115-121

Bio-Monitoring der Auswirkungen von Emittenten

Bioindikatoren als standardisierte Wirkungsmodelle und Frühwarnsysteme

Dr. Michael Lakatos, Hochschule Kaiserslautern, Kaiserslautern

Kurzfassung

Anlagenbedingte Immissionen wirken in vielfältiger Weise auf lebendige Systeme ein und beeinflussen beispielsweise Forst- und Landwirtschaft – und somit über die Nahrungskette auch Menschen. Daher besteht ein erhebliches Interesse, nicht nur die Konzentrationen von Luftschadstoffen der Immissionen technisch zu erfassen, sondern auch ihre Auswirkungen auf Lebewesen und Ökosysteme. Aktive und passive Biomonitoringverfahren mittels Tieren, Pflanzen und Mikroorganismen bieten dazu zahlreiche Möglichkeiten die Wirkung von Luftimmissionen auf Lebewesen und Ökosystemen zu ermitteln und zu beurteilen (siehe vorheriger Beitrag: Wäber). Eine besondere Stellung bei der zuverlässigen Beurteilung nehmen standardisierte Biomonitoringverfahren mittels Algen, Flechten und Moosen - sogenannten „Niederen Pflanzen“ - ein, da sie als effiziente und besonders sensitive Wirkungsmodelle und Frühwarnsysteme für Anlagenbetreiber fungieren können.

Abstract

Plant-related emissions affect living systems in various ways. For example, emissions have impacts on forestry and agriculture - and thus impacting food chain and humans. Therefore, considerable interest exists, not only to detect the concentrations of air pollutants by technical emission analysis, but also to assess its effects on living organisms and ecosystems. Active and passive biomonitoring by animals, plants and microorganisms provide numerous opportunities to identify the effects of air emissions on living organisms and ecosystems (see previous contribution by Wäber). Algae, lichens, and mosses - so-called "lower plants" - offer unique features via standardized biomonitoring for a reliable assessment, because they can act as efficient and particularly sensitive models and as early-warning systems for plant operators.

1. Alleinstellungsmerkmal von Biomonitoring mittels Niederer Pflanzen

Die zahlreichen Vorteile und Hintergründe von Biomonitoringverfahren gegenüber oder ergänzend zu technischen Messungen an emittierenden Quelle oder Immissionsstandorten sind im Beitrag „Biomonitoring der Auswirkungen von Emittenten – Abgrenzung zu technischen Emissions- und Immissionsmessungen, aktuelle Normungsaktivitäten und Anwendungen im Anlagenumfeld“ erläutert. Neben den aufgeführten Anwendungsbeispielen mittels Höherer Pflanzen, spielen auch Niedere Pflanzen als Bioindikatoren eine bedeutende Rolle bei der Luftqualitätserfassung.

Niedere Pflanzen, Algen Flechten und Moose, weisen zahlreiche Alleinstellungsmerkmale auf, die sie als Modell- und Frühwarnsysteme besonders auszeichnen. Als wechselfeuchte und austrocknungstolerante Organismen absorbieren sie Wasser und Nährstoffe passiv aus der Luft und interagieren somit direkt mit der Atmosphäre. Diese Eigenschaften ermöglichen ihnen unabhängig von einer permanenten Wasserzufuhr zahlreiche Standorte zu besiedeln. Ihre ubiquitäre Verbreitung erlaubt so eine räumlich sehr hochauflösende Erfassung als Bioindikator. Des Weiteren reagieren verschiedene Arten sehr unterschiedlich und zeitnah auf absorbierte Luftschaadstoffe und Veränderungen der Atmosphärenzusammensetzung (z. B. toxische Gase, Schwermetalle und mikroklimatische Bedingungen). Andere Arten hingegen sind sehr robust und können über viele Jahre hinweg Luftschaadstoffe akkumulieren ohne abzusterben oder eine sichtbare Schädigung aufzuzeigen. Dementsprechend können aufgrund der Artenzusammensetzung oder der Schädigung bestimmter Arten an einem Messpunkt, Rückschlüsse auf die standörtliche Luftqualität bzw. die Auswirkung von Emittenten gezogen werden. Aufgrund der Abhängigkeit vom atmosphärischen Eintrag sprechen Niedere Pflanzen, insbesondere die Epiphyten (Aufsitzerpflanzen), schneller auf Veränderungen an als natürlich vorkommende Gefäßpflanzen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Gefäßpflanzen vor allem mit der standörtlichen Bodenzusammensetzung interagieren. Außerdem müssen Luftschaadstoffe während der Absorption zunächst eine effiziente Schutzschicht des Blattes (Kutikula, Epidermis) überwinden, um auf die Pflanze einzuwirken oder akkumuliert zu werden. Niedere Pflanzen hingegen besitzen diese Schutzschicht nicht. Im Gegenteil, sie beziehen Ihre Nährstoffe vorwiegend aus der Luft. Dementsprechend sind Ihr Aufbau und ihre Oberflächen gestaltet, um möglichst effizient Substanzen aus der Luft passiv aufzunehmen (chemo-physikalisch) – vergleichbar z. B. mit einem Schwamm. In gleicher Weise gelangen natürlich auch Schadstoffe in das Innere von Niederen Pflanzen. Vor allem wenn die Niederen Pflanzen ausgetrocknet sind und anschließend durch Nebel oder Regen wieder reaktiviert werden, gelangen die in Lösung befindlichen Substanzen besonders gut in die Zellen und evtl. aufgenommene Schadstoffe können effektiv auf den Organismus einwirken.

Bei vielen sensitiven Arten sieht man diese Schadstoffeinwirkung besonders schnell und offensichtlich bspw. durch unnatürliche Verfärbungen – im schlimmsten Fall durch Absterben. Der Fachmann erkennt so deutlich, relativ schnell und mit wenig Aufwand, ob eine auffällige Immissionseinwirkung vorliegen könnte. Die Auffälligkeit kann man auch Laien anschaulich und verständlich vermitteln. Aufgrund dieser Nachvollzierbarkeit eignen sich Niedere Pflanzen auch besonders gut als Demonstrationsobjekte, um interessierten Bürgern über die grobe standörtliche Luftqualität aufzuklären. Vielleicht ist das auch ein Grund, warum seit etwa drei Jahrzehnten Niedere Pflanzen gerne als Demonstrationsmaterial im Schulunterricht für Absorptionsverhalten (Moose) oder als Korrelation zwischen der Schadseinwirkung des Sauerens Regens und der Veränderung an Flechten eingesetzt werden. Die ungewöhnlichen Eigenschaften von Niederen Pflanzen, die unverkennbare Schadenseinwirkung und die art-spezifisches Reaktion auf die Immissionszusammensetzung bedingen somit, dass Niedere Pflanzen ein besonders effizientes Biomonitoring-Verfahren zur Beurteilung der Wirkung von Luftschaadstoffen darstellen. Auch für die Öffentlichkeit sind diese Verfahren nachvollziehbar, anschaulich und verständlich, und daher für eine öffentlichkeitswirksame Darstellung bestimmter Sachverhalte besonders gut geeignet. Neben den regulatorisch festgelegten Immissionsschutzmaßnahmen für das Betreiben von Anlagen, ist daher zusätzliche Biomonitoring nicht nur eine Eigen- und Erfolgskontrolle, sondern baut auch eine vertrauensvolle Brücke zur häufig gegenüber Technik kritisch eingestellten Öffentlichkeit auf.

Tabelle 1: Anatomische und physiologische Vorteile des Biomonitorings mit Niederen Pflanzen (NP)

Relevanz	Vorteile
Zeitlicher Einsatz	NP sind immergrün und mehrjährig und können somit ganzjährig als Bioindikatoren fungieren.
Zeitlicher Einsatz	Zahlreiche NP-Arten sind sehr widerstandsfähig und können regenerative Perioden, Frost und weitere, für höhere Pflanzen oft lebensbedrohliche Situationen überleben
Atmosphären-interaktion	NP besitzen keine zur Stoffaufnahme aus dem Boden ausgebildeten Organe; sie absorbieren Mineralien, Nährstoffe und Wasser direkt aus der Luft.
Atmosphären-interaktion	Das Fehlen einer echten Kutikula und einer differenzierten Epidermis ermöglicht die direkte Aufnahme der Schadstoffe über die Oberfläche.
Atmosphären-interaktion	Die Oberfläche zahlreicher NP besitzt hydrophile Eigenschaften, die gelöste Schadstoffe (z.B. in Nebel, Regen) besonders effizient absorbieren und Schadstoffwirkungen verursachen (insbesondere bei Flechten).
Atmosphären-interaktion	Die Oberfläche zahlreicher NP besitzt negativ geladene chemische Gruppen, die als effektive Kationenaustauscher agieren und geladene Schadstoffe besser absorbieren (insbesondere bei Moosen).
Schadstoffe	NP können Schwermetalle in einer Konzentration speichern, die für andere Pflanzen toxisch sind, ohne dass dies einen Einfluss auf den Zellstoffwechsel hat. Sie wirken dabei als Akkumulationsindikatoren für nasse und trockene Deposition sowie für gasförmige Stoffe.
Schadstoffe	Viele NP sind schwermetallresistent und wachsen auch in belasteten Gebieten.
Schadstoffe	Viele NP reagieren artabhängig sehr differenziert auf unterschiedliche Schadstoffe, so dass Schädigungen oder das Fehlen bestimmter Arten auf die Einwirkung spezifischer Schadstoffe hinweisen.
Schadstoffe	Eine Schadstoffakkumulation in NP ist aufgrund ihrer Langlebigkeit sowie ihrer mangelnden Fähigkeit, Schadstoffe aktiv auszuscheiden, begünstigt.
Verfahrens-effizienz	NP weisen ein geringes Wachstum und auch ein geringes Regenerationsvermögen auf; eine Schädigung kann also nicht kurzfristig kompensiert werden.
Verfahrens-effizienz	Die weiten Verbreitungsareale von NP erlauben, sich bei großräumigen Untersuchungen auf dieselbe Art zu beziehen.

Bei den Biomonitoringverfahren werden die unterschiedlichen Toleranzen gegenüber Luftschatdstoffen genutzt (Bild 1). Einerseits können robuste Moose und Flechten gezielt als Akkumulatoren von Schadstoffen eingesetzt werden (aktive Akkumulationsindikatoren). Dieses Verfahren wird beispielsweise zum Monitoring von polyzyklischen Verbindungen und Schwermetallbelastungen mit Torfmoosen mittels der sogenannten Sphagnum-bag-technique angewandt [1-3]. Oder regionale Stickstoffdepositionen werden mittels spezieller Expositionsgefäße, gefüllt mit robusten und häufig vorkommenden Laubmoosen wie z. B. *Scleropodium purum* und *Pleurozium schreberi*, nachgewiesen [3-5]. Als aktive Reaktions-bioindikatoren werden zum Beispiel sogenannte Flechtenexpositionstafeln mit standardisiert behandelten Flechten der Art *Hypogymnia physodes* verwendet (Bild 1). Die phytotoxische Wirkung der Schadstoffdeposition wird als Reaktion bzw. Schädigung der Flechte ermittelt und entsprechende Handlungsempfehlungen gegeben [6]. Die Untersuchungen beinhalten häufig einen Vergleich mit der Hintergrundbelastung. Entsprechend wird eine Untersuchung als Kontrolle an einem vergleichbaren Standort durchgeführt, an dem man jedoch eine Immissionsbelastung mit Schadstoffen ausschließen kann. Dabei werden insbesondere das Mesoklima (bzw. wetterbedingte Einflüsse während der Untersuchung) und biologische Heterogenität des Versuchsorganismus als beeinflussende Effekte mit integriert. Meistens ist der Arbeitsaufwand für Biomonitoringverfahren vergleichsweise gering und dementsprechend kostengünstig. Daher werden diese Verfahren auch gerne bei generellen Verdacht auf Schadstoffbelastung durchgeführt. Biomonitoringverfahren mit sensitiven Arten, die auf eine Schadstoffeinwirkung besonders schnell mit unnatürlicher Verfärbungen oder Absterben reagieren, werden gerne zum Dauer-Monitoring als Frühwarnsystem eingesetzt – um auch über Immissionseinwirkung zu wachen, die nicht lückenlos im Betreiben der Anlage erfasst werden können (Bild 1; aktive Reaktionsbioindikator).

Die Organismen besitzen des Weiteren aufgrund ihrer artspezifisch-sensitiven Reaktion auf die Immissionszusammensetzung unterschiedliche Verbreitungen. Das quantitative und qualitative Vorkommen bestimmter Arten (passive Reaktionsindikatoren) lässt somit Rückschlüsse auf die mittelfristige Entwicklung der Luftqualität und Immissionsbelastung zu und kann somit, mit Bezug auf besonders sensitive Arten, auch als natürliches Frühwarnsystem fungieren. Ein langfristiges Monitoring beispielsweise wird durch eine standardisierte Kartierung epiphytischer Moose und Flechten realisiert. Aufgrund eines räumlichen und zeitlichen Vergleichs des untersuchten Artenvorkommens, können dann spezifische Aussagen über qualitative, räumliche und zeitliche Immissionsmuster getroffen werden. Die meist großräumig durchgeführten Untersuchungen können so den Beitrag aller Emittenten – teilweise auch rückwirkend – differenzieren und beurteilen [7].

Die Lebensbedingungen für diese Bioindikatororganismen im Untersuchungsgebiet sind dabei allerdings sowohl durch Luftverunreinigungen, als auch durch die herrschenden Standortbedingungen wie Luftfeuchte, Licht und Temperatur beeinflusst. Das Biomonitoring als Luftgütemessinstrument beinhaltet daher sowohl sehr strikte Standardisierungen als auch angemessene statistische Bewertungsmethoden, um die Qualität der Gefährdungsabschätzung zu optimieren. Während technische Emissionsmessungen direkt bestimmte freigesetzte Stoffe an der Quelle kontrollieren, überprüfen Biomonitoringverfahren die Wirkungen ihrer Gesamtimmission auf Schutzgüter (z. B. Pflanzen) unter Berücksichtigung der Wetterbedingungen bzw. Mikroklima vor Ort. Biomonitoring kann so verlässliche Aussagen über eine etwaige Beeinträchtigung von Schutzgütern (lebende Organismen bis hin zu Ökosystemen) durch bekannte und unbekannte Immissionen treffen.

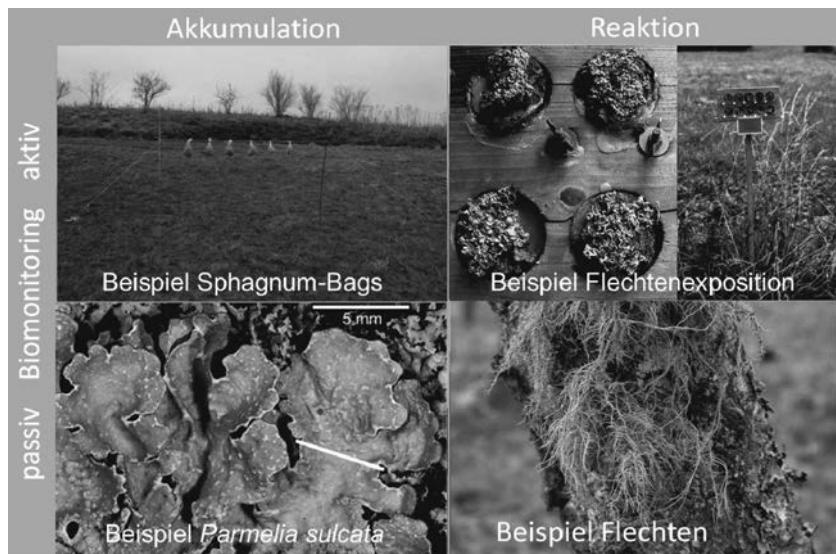


Bild 1: Akkumulations- (links) und Reaktionsbioindikatoren (rechts) mit Niederen Pflanzen – beim aktiven Biomonitoring standardisiert im Untersuchungsgebiet exponiert (oben), beim passiven vor Ort beprobt bzw. untersucht (unten; Fotos: Sphagnum-Bag, Klaus Stetzka VDI 3957/17, Flechtenexpositionen mit *Hypogymnia physodes*, Harald Bartholmeß VDI 3957/21, Stickstoffakkumulation mit *Parmelia sulcata*, Norbert Stapper VDI 3957/18, Flechtengemeinschaft Isabelle Franzen-Reuter VDI 3957/8).

2. Aktuelle Anwendungsbeispiele zum Biomonitoring mit Niederen Pflanzen: Emittenteinflüsse und beeinflussende Variablen differenzieren

Aktuell sind beispielsweise Richtlinien für biologische Messverfahren entwickelt worden, die über Biomonitoring mittels Niederer Pflanzen die Stickstoffimmissionen oder den Klimawandel beurteilen können [12,13]. Beides stellen Alleinstellungsmerkmale für standardisiertes Monitoringverfahren dar, die bisher mit keinem technischen Verfahren räumlich so hochauflösend und zeitlich differenziert dargestellt werden können – und insbesondere durchaus effizient, kostengünstig und für die Öffentlichkeit nachvollziehbar sind. Zur Demonstration eines Anwendungsbeispiels wird im Folgenden auf das Biomonitoring der Stickstoffdeposition mittels eines aktiven Akkumulationsbioindikators eingegangen.

In vergangenen Jahrzehnten konnten in den westlichen Industrienationen saure Immissionen, allen voran Schwefeldioxid, erheblich vermindert werden. Als Folge kehrten viele Niedere Pflanzen als Aufsitzerpflanzen (Epiphyten) wieder in die Zentren der Großstädte zurück, in denen zuvor häufig gar keine epiphytischen Flechten und Moose überleben konnten. Dabei besiedelten insbesondere nährstofftolerante Arten sowohl Städte als auch den ländlichen Raum. Die Ursache hierfür sind in den atmosphärischen Einträgen von Stickstoffverbindungen zu finden, die zu einer lokal teils erheblichen Eutrophierung der Umwelt geführt haben. Ein Vergleich der Stickstoffdeposition mit den Critical Loads für Eutrophierung zeigt beispielsweise, dass die Critical Loads (kritische Eintragswerte bzw. quantifizierbare No-effect-Schwellen) aktuell auf fast der gesamten Fläche empfindlicher Ökosysteme in Deutschland überschritten werden. Die negativen Wirkungen der Eutrophierung auf Ökosysteme durch luftgetragene Nährstoffe sind vielfältig und gut dokumentiert [siehe u.a. 8 bis 11].

Infolge dessen hat der VDI eine Richtlinie entwickelt [12], die besonders effektiv mittels biologischer Messverfahren die Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Stickstoffdepositionen standardisiert. Dabei kommt die nährstofftolerante und in Mitteleuropa sowie in Städten sehr verbreitete Flechte *Parmelia sulcata* zum Einsatz, die über die Stickstoffakkumulation einen Nachweis der Immissionswirkung zulässt (passiver Akkumulationsindikator). Anwendungsbereiche sind dabei beispielsweise:

- eine räumlich differenzierte Erfassung von biologischen Wirkungen atmosphärischer Stickstoffeinträge im städtischen oder ländlichen Raum (z. B. bei Hinweisen auf Grenzwertüberschreitungen nach der 39. BImSchV oder der TA Luft)
- eine Überprüfung der Wirkung von stickstoffhaltigen Immissionen im Umfeld von Tierhaltungsanlagen, Kraftwerken etc.
- eine Kontrolle der Effektivität von Maßnahmen zur Minderung biologisch wirksamer Stickstoffverbindungen

- eine Dokumentation des Istzustands (z. B. im Rahmen von Genehmigungsverfahren wie Einzelfallprüfungen nach TA Luft Nr. 4.8).

Interessanterweise wird bei der Beurteilung der Stickstoffdeposition nur die Akkumulation in dem äußersten Rand (5 mm) der Flechte verwendet (siehe Bild 1 links unten). Das entspricht dem langsamem Flächenzuwachses der Flechte der letzten zwei bis drei Jahre und integriert somit den Umwelteinfluss und Stickstoffdeposition in der Retrospektive. Man kann somit also auch beurteilen, wie die Belastung innerhalb der letzten zwei Jahre war (z.B. im Rahmen von Genehmigungsverfahren). Vorversuche und statistische Analysen zu der Richtlinie haben ergeben, dass es als Strategie der Beprobung ausreichend ist im Untersuchungsgebiet pro Messpunkt fünf Flechtenproben innerhalb eines 30 m Radius zu entnehmen. Dabei werden die mikroklimatischen und biotischen Heterogenität statistisch angemessen repräsentiert. Auch zahlreiche andere Einflussgrößen wie beispielsweise die Stickstoffverteilung innerhalb einer Flechte, Baumart, Baumgröße, Borkeneigenschaften, mikroklimatische Einflüsse innerhalb eines Baumes und zwischen verschiedenen Bäumen, sowie Variabilität bezüglich einzelner Messpunkte, kleinräumiger Untersuchungsflächen und deutschlandweit wurden getestet und bei der Durchführung des Verfahrens berücksichtigt. Die hohe Signifikanz der Korrelation der Untersuchungsergebnisse nach Richtlinie VDI 3957/18 mit technischen Messungen der Stickstoffdepositionen mittels Messstationen des Luftmessnetz betrieben vom Umweltbundesamt, zeigt an verschiedenen Standorten in Deutschland eine erfreulich gute Abschätzung der Immission und damit auch die hohe Qualität des Biomonitoringverfahrens auf (Bild 2).

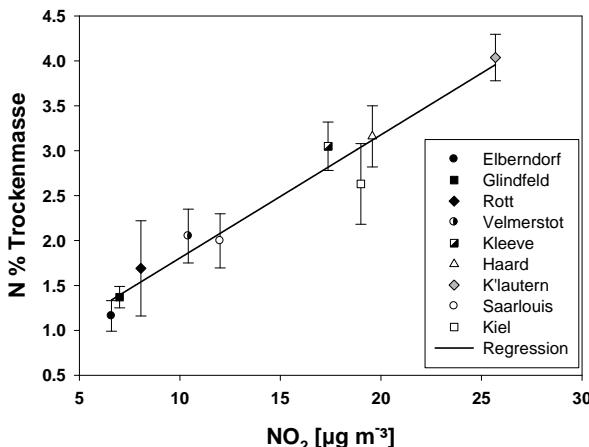


Bild 2: Stickstoffgehalte in *Parmelia sulcata* nach Richtlinie VDI 3957/18 korreliert mit technischen NO₂-Messungen (Chemolumineszenz) der durchschnittlichen Stickstoffdepositionen im Kalenderjahr mittels Messstationen des Luftmessnetz betrieben vom Umweltbundesamt ($f=0.137x + 0.43$, $R^2=0.95$, $p=0.001$). Der Grenzwert zum Schutzziel der menschlichen Gesundheit liegt bei 40 µg / m³ (39. BImSchV).

Auch kleinräumige Stickstoffdepositionen beispielsweise innerhalb einer Stadt können mit dieser Richtlinie ermittelt werden. Ein Stadtclimatagutachten, das häufig auf die komplexe Modellierung von mikroklimatischen, geographischen und empirischen Datensätzen basiert kann so beispielsweise mit relativ einfachen Mitteln evaluiert und Emittenten ermittelt werden. In Kaiserslautern wurden beide Verfahren von den Behörden umgesetzt und das Stadtclimatagutachten konnte weitgehend bestätigt werden. Allerdings zeigten sich auch Abweichungen für modellierte Worse-Case-Szenarios an drei Standorten, die eine um ca. 10-15 µg/m³ höhere NO₂-Deposition vermuten lassen und daraufhin von den Behörden eingehender betrachtet wurden (Bild 3 & 4).

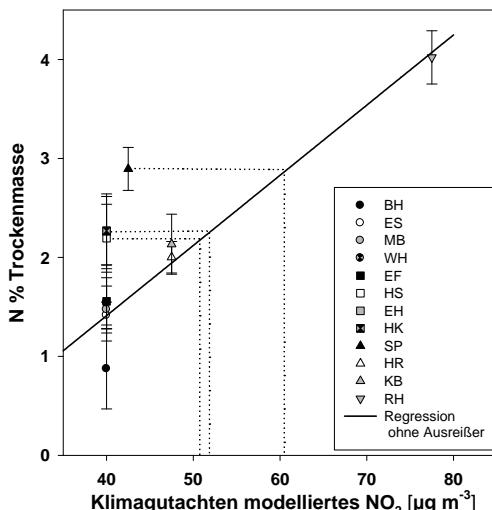


Bild 3: Stickstoffgehalte in *Parmelia sulcata* nach Richtlinie VDI 3957/18 korreliert mit modellierten maximalen NO₂-Immisionen im Tagesmittel (Worst-Case-Szenario) eines Stadtclimagutachtens der Stadt Kaiserslautern (Jahresdurchschnitt 26 µg/m³). Die verschiedenen Messpunkte wurden mit zwei Buchstaben cheffriert – RH repräsentiert beispielsweise den Messpunkt Rathaus mit hohem Verkehrsaufkommen und Messstation des Luftpumessnetzes. Die Messpunkte SP, HS und HK wiesen höhere Stickstoffdepositionen auf als aus den modellierten Daten hervorgeht (Regression ohne statistische Ausreißer: $f=0.071x-1.43$, $R^2= 0.94$, $p < 0.0001$).

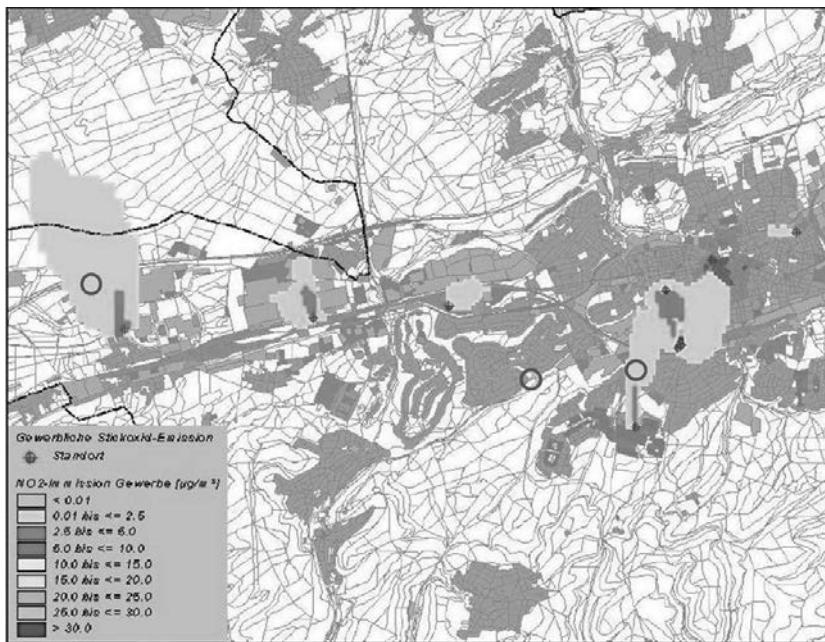


Bild 3: Modellierte Immissionsbelastung von NO₂ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] im Jahresmittel durch gewerbliche Emittenten im Stadtgebiet Kaiserslautern basierend auf ein Stadtklimagutachten der Stadt Kaiserslautern. Abweichungen an Messpunkten SP, HS und HK, die mittels Untersuchung der Stickstoffgehalte in *Parmelia sulcata* nach Richtlinie VDI 3957/18 durchgeführt wurden (Umkreisung).

3. Zuverlässige Gefährdungsabschätzung durch Standardisierung

Der Entwicklung von standardisierten Richtlinien zur Beurteilung von Luftqualität gehen wissenschaftliche, meist international begutachtete Untersuchungen voraus. Auf Basis dieser Erkenntnisse werden schrittweise standardisierte Verfahren entwickelt, die sowohl verfahrenstechnisch als auch statistisch eine möglichst genaue realisierbare Gefährdungsabschätzung der Wirkung von Immissionen erlauben. Dazu werden physiologische, morphologische und empirische Daten in Mitteleuropa ermittelt, um biologische Vielfalt und heterogene Reaktionen berücksichtigen zu können. Wachsende Kenntnisse über abiotische und biotische Wechselbeziehungen und zunehmende mathematische Modellierungen haben dazu beige-

tragen Richtlinien immer aussagekräftiger und wirklichkeitsreflektierender zu gestalten. Häufig basieren die Modelle auf multivariaten Analysen, die eine Fülle von Einflussfaktoren einbeziehen und gewichten. Die Richtlinien für Niedere Pflanzen nutzen nicht-parametrische Statistiken, um sowohl die natürliche Heterogenität mathematisch adäquat zu kalkulieren, als auch die wichtigsten Einflussfaktoren erfassen zu können. Trotz dieser konservativen Verfahren und teilweise erstaunlich signifikanter Korrelationen zwischen immissionsbedingter Schadstoffkonzentration und gemessener Wirkung auf Niedere Pflanzen, behalten sich diese Richtlinien des Biomonitorings vor, keine exakten Immissionsbelastungen zu ermitteln, sondern bieten aufgrund der analysierten „Wirkungen“ Klassifizierungen in bestimmte Gefährdungskategorien an. Diese Kategorien dienen als Hilfestellung Gefahrenpotentiale abzuschätzen und gegebenenfalls weitere Maßnahmen zielgerichteter zu ergreifen.

Aktive und passive Biomonitoringverfahren mittels Niederer Pflanzen eröffnen somit nicht nur zahlreiche, sondern vor allem standardisierte und zuverlässige Möglichkeiten die Wirkung von Luftimmissionen auf Lebewesen und Ökosystemen zu ermitteln und zu beurteilen. Biomonitoringverfahren mittels Algen, Flechten und Moosen bieten kostengünstige, effiziente und besonders sensitive Wirkungsmodelle und Frühwarnsysteme, um anlagenbedingte Immissionen und Ihre Auswirkung beurteilen und im Rahmen von Genehmigungsverfahren sowie Eigen- und Erfolgskontrollen einsetzen zu können.

4. Danksagung

Dank geht an Nina Ruckteschler und an die Arbeitsgruppe „Wirkfeststellung an Niederen Pflanzen“ im Fachbereich III „Umweltqualität“ der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN (Normenausschuss KRdL) für die Mitarbeit, sowie an das Referat Umweltschutz der Stadt Kaiserslautern für die Unterstützung.

5. Literaturangaben

- [1] VDI-Richtlinie 3957 Blatt 17: 2009-07. Berlin: Beuth; siehe Beitrag Wäber Tab. 2
- [2] Röhling, Å.: A European survey of atmospheric heavy metal deposition in 2000–2001. *Environmental Pollution* 120 (2002), pp. 23–25
- [3] Zechmeister, H. G. und Riss, A.: Schwermetalldepositionen in Österreich. Aufsammlungen 2000. Umweltbundesamt, Wien, 2003
- [4] VDI-Richtlinie 3957 Blatt 19: 2009-12. Berlin: Beuth; siehe Beitrag Wäber Tab. 2
- [5] Press, M. C., S. J. Woodin and J. A. Lee.: The potential importance of an increased atmospheric nitrogen supply to the growth of ombrotrophic Sphagnum species. *New Phytologist* 103 (1986), pp. 45–55
- [6] VDI-Richtlinie 3957 Blatt 21: in Erstellung. Berlin: Beuth; siehe Beitrag Wäber Tab. 2
- [7] VDI-Richtlinie 3957 Blatt 8: 2014-09. Berlin: Beuth; siehe Beitrag Wäber Tab. 2
- [8] Galloway, J. N.; Cowling, E. B.: Reactive nitrogen and the world: 200 years of change. *Ambio* 31 (2002) 2, pp. 64–71
- [9] Skeffington, R. A.; Wilson, E. J.: Excess nitrogen deposition: issues for consideration. *Environmental Pollution* 54 (1988), pp. 159–184
- [10] Vitousek, P. M.; Aber, J. D.; Howarth, R. W.; Likens, J. E.; Matson, P. A.; Schindler, D. W.; Schlesinger, W. H.; Tilman, D. G.: Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecological Applications* 7 (1997) 3, pp. 737–750
- [11] Leitfaden zur Ermittlung und Bewertung von Stickstoffeinträgen der Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft für Immissionsschutz – Langfassung. Stand: 1. März 2012
- [12] VDI-Richtlinie 3957 Blatt 18: 2015-12. Berlin: Beuth; siehe Beitrag Wäber Tab. 2
- [13] VDI-Richtlinie 3957 Blatt 20: 2015-07. Berlin: Beuth; siehe Beitrag Wäber Tab. 2

PCB-Monitoring mit Hilfe von Bioindikatoren

Detektivarbeit in der Umgebung einer Schredderanlage

Dr. Dieter Gladtke, Dr. Marcel Klees, Dr. Katja Hombrecher,
Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz
Nordrhein-Westfalen, Essen

Kurzfassung

In der Umgebung eines Recyclingunternehmens in Essen, in dem u. a. Elektromotoren geschreddert werden, wurden Nahrungspflanzen mit ungewöhnlich hohen Gehalten an PCB gefunden. Nicht nur die räumliche Ausdehnung der PCB-Belastung in den Nahrungspflanzen wies auf das Recyclingunternehmen als Quelle der Belastung hin, sondern auch ein Vergleich der PCB-Homologenmuster von Materialproben des Firmengeländes mit den Proben der Bioindikatoren in der Umgebung der Firma. Beide Matrices zeigten ein vergleichbares Verteilungsmuster mit einem ungewöhnlich hohen Anteil an niederchlorierten PCB. Des Weiteren konnte über eine windrichtungsabhängige Auswertung von PCB-Gehalten in Fichtennadeln aus dem Umfeld des Recyclingunternehmens die Schredderanlage als Hauptquelle für die Freisetzung der PCBs ermittelt werden, aber auch das restliche Firmengelände bzw. die dort gelagerten Materialien erwiesen sich als wichtige PCB-Quelle.

1. Einleitung

Die Substanzklasse der polychlorierten Biphenyle (PCB) umfasst eine Gruppe von 209 Einzelverbindungen (Kongenere), die sich durch die Anzahl und Position des Substituenten Chlor am Molekülgrundgerüst unterscheiden. Kongenere, die die gleiche Anzahl an Chloratomen im Molekül aufweisen, werden auch Homologe genannt. PCB wurden im großtechnischen Maßstab hergestellt und gezielt in unterschiedlichen Anwendungsbereichen, z. B. als Additiv in Dichtungsmassen oder Dielektrikum in Transformatoren und Kondensatoren eingesetzt. Nachdem erste toxikologische Bedenken gegenüber dem technischen Einsatz von PCB erkennbar waren, wurden massive Regulierungen im Umgang mit dieser Substanzklasse eingeführt. In Deutschland wurde bereits im Jahre 1978 mit der 10. BImSchV der Einsatz von PCB in offenen Formulierungen verboten. Schließlich wurde im Jahre 1989 ein Produktionsverbot erteilt [1]. Aufgrund ihrer Einbindung in nationale und internationale Regularien gelten die sogenannten Indikator-PCB als analytisch relevant. Neben den Indikator-PCB dienen die toxikologisch relevanten dioxin-ähnlichen PCB als Grundlage für nationale bzw. internationale Grenzwerte [2; 3; 4; 5; 6]. Durch die weltweiten Anwendungsverbote

von PCB scheint die primäre Emission als Expositionspfad zu vernachlässigen zu sein. Viel entscheidender für die Freisetzung von PCB in die Umwelt ist heutzutage die sekundäre Emission von PCB bspw. durch Recycling von Elektronikschrott. Als ein sehr gutes Beispiel hierfür kann die Verschmutzung durch PCB im Dortmunder Hafen herangezogen werden [7]

Die betreffende Firma betreibt seit ca. 45 Jahren auf zwei nahe beieinander gelegenen Betriebsteilen zwei Schredderanlagen, in denen u. A. Elektromotoren bzw. Teile davon recycelt werden. Die beiden Betriebsgelände der Firma sind umgeben von Wohngebieten und Kleingartenanlagen. Die Eingangs- und Ausgangsstoffe werden teilweise auf den Betriebsgeländen offen gelagert und die Böden sind z. T. nicht befestigt. In der Umgebung der Schredderanlagen werden bereits seit über 20 Jahren PCB-Immissionen in Nahrungspflanzen, Stäuben und der Außenluft ermittelt. Das Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW) sollte im vorliegenden Fall klären, wer der/ die Verursacher der PCB-Immissionen ist/ sind und wo sich die maßgeblichen Quellen auf den Betriebsgeländen befinden, um entsprechende emissionsmindernde Maßnahme einleiten zu können. Dazu wurden zum Einen pflanzliche Bioindikatoren (Grünkohl und Fichtennadeln) eingesetzt, die aufgrund ihres Wuchses und der ausgeprägten Wachsschicht auf der Blatt- bzw. Nadeloberfläche besonders effektiv lipophile, organische Schadstoffe wie PCB akkumulieren können. Des Weiteren wurden Material- und Fegeproben auf den beiden Betriebsgeländen entnommen und ebenfalls auf PCB untersucht. Zudem wurden eine Hauptkomponentenanalyse der Homologenmuster und eine Auswertung der Windrichtungsabhängigkeit der Immissionen durchgeführt.

2. Material & Methoden

Zur Ursachenfindung wurden zwei Bioindikations-Verfahren eingesetzt, die Immissionen organischer Schadstoffe sensitiver anzeigen können als parallel eingesetzte Luftkonzentrations- und Depositionsmessungen [8]. In Anlehnung an die Richtlinie VDI 3957 Blatt 3 [9, 10] wurde eine Grünkohlexposition durchgeführt. Nach der Exposition wurde der Grünkohl geerntet, gewaschen und küchenfertig aufgearbeitet. Die Grünkohlproben wurden auf PCB untersucht.

Des Weiteren kam ein Fichtennadel-Screening für eine windrichtungsabhängige Analyse der PCB-Belastungen nach der Richtlinie VDI 3957, Blatt 11, [11] zum Einsatz. Fichtennadeln akkumulieren ebenfalls organische Schadstoffe auf der Oberfläche ihrer Nadeln. Zudem waren die untersuchten Nadeln aufgrund ihrer Wuchshöhe von 2 – 5 m besonders gut anström-

bar. Die Probenahme erfolgte im März, wobei jeweils der aktuelle Nadeljahrgang, der entsprechend ca. 10 Monate exponiert war, auf PCB untersucht wurde.

Für die Gewinnung von Fegestäuben auf und im Umfeld der Betriebsgelände wurde die in der Literatur beschriebene Methode zur Fegeprobenahme eingesetzt [12]. Hierbei wird mittels Handfeger und Kehrblech der deponierte Staub auf einer definierten Fläche quantitativ gesammelt. Nach Lufttrocknung und Abtrennung der Korngrößen >2000 µm wird die Fraktion <2000µm auf 150µm aufgemahlen und analysiert. Die Extraktion dieser Fegestaubfraktion wurde entweder mit Hilfe der beschleunigten Lösungsmittelextraktion [12] oder klassisch nach Soxhlet unter Einsatz von Toluol durchgeführt. Im Anschluss folgte eine säulenchromatographische Aufreinigung der Rohextrakte.

Für sämtliche untersuchte Matrizes in dieser Studie wurden die Indikator-PCB via Gaschromatographie/ niederauflösende Massenspektrometrie (GC/LRMS) und die dl-PCB via GC/LRMS und HRMS (hochauflösender Massenspektrometrie) analysiert [12; 13].

Zur weiteren Auswertung und Verursacherermittlung der erhöhten PCB Gehalte wurden die bisher gewonnenen Daten der Grünkohle, Fegestäube und Materialproben in einer Hauptkomponentenanalyse mit Grünkohlen aus dem Hintergrund verglichen. Die Hauptkomponentenanalyse als multivariates statistisches Auswerteverfahren ermöglicht komplizierte, mehrdimensionale Datensätze wie z. B. die PCB-Homologenverteilung in Umweltproben zu strukturieren und Datensätze nach ihrer Ähnlichkeit durch die Reduzierung der Daten auf sogenannte Hauptkomponenten zu veranschaulichen. Für die Hauptkomponentenanalyse werden im vorliegenden Fall die Homologenverteilungen als Anteil des jeweiligen Homologs zur Gesamtsumme der Tri- bis Decachlorbiphenyle herangezogen.

Zur Kombination von PCB-Gehalten in Fichtennadeln mit Daten der Windrichtung wird angenommen, dass die PCB-Anreicherungsraten in Fichtennadeln in etwa der Konzentration der PCB in der Luft proportional sind [14]. Die kurzzeitige PCB-Konzentration in der Luft hängt vor allem von der Windrichtung ab, je nachdem ob in dieser Richtung starke oder schwache PCB-Emissoren vorhanden sind. Dann hängt der PCB-Gehalt der Nadeln einer beprobeden Fichte vor allem von der Zeit, während der der Wind aus Richtung einer Quelle weht, und der durch die Quelle hervorgerufenen Anreicherungsrate ab.

Dann ist der PCB-Gehalt G_x der Nadeln einer beprobeden Fichte am Ort X die Summe der Produkte aus der Zeit t_i , während der der Wind aus Richtung einer Quelle i weht, und der durch die Quelle hervorgerufenen Anreicherungsrate a_i , wie in Gleichung (1) beschrieben.

$$G_X = \sum_{i=1}^n t_i \cdot a_i \quad (1)$$

Für jeden Messpunkt lässt sich also eine Gleichung nach (1) aufstellen, die Gleichungen bilden ein lineares Gleichungssystem wie in (2) dargestellt (Die Messpunkte X sind mit Indices von A bis N gekennzeichnet):

$$G_{(A)} = t_{1(A)} * a_1 + t_{2(A)} * a_2 + \dots \dots + t_{n(A)} * a_n$$

$$G_{(B)} = t_{1(B)} * a_1 + t_{2(B)} * a_2 + \dots \dots + t_{n(B)} * a_n$$

.

$$G_{(N)} = t_{1(N)} * a_1 + t_{2(N)} * a_2 + \dots \dots + t_{n(N)} * a_n$$

Durch lineare Regression mit G_X als abhängiger und $t_{i(x)}$ als unabhängigen Variablen lassen sich dann die Werte für die windrichtungsabhängigen Aufnahmeraten a_i ermitteln.

3. Ergebnisse

Räumliche Ausdehnung der PCB-Belastung

In der Umgebung des Betriebs wurden bereits seit Mitte der 90er Jahre Nahrungspflanzen auf PCB untersucht. Im Jahr 2015 (Tabelle 1 und Bild 1) ist der PCB_{gesamt}-Gehalt (Summe der 6 Indikator-PCB * 5) mit 45 µg/kg Frischmasse (FM) am höchstbelasteten Standort (MP 13) um den Faktor 20 erhöht gegenüber dem 50. Perzentil der Hintergrundbelastung in NRW (2,2 µg/kg FM). Die Hintergrundbelastung wurde aus den Daten des Wirkungsdauermessprogramms über 10 Jahre ermittelt [15]. Auch bei anderen Messungen an Hintergrundstandorten in Deutschland mit anderen methodischen Ansätzen betrug der PCB-Gehalt in Grünkohl unter 5 µg/kg FM [9, 16]. In einer Untersuchung von Stoffeinträgen im Umfeld von Recyclinganlagen [17] wurde in exponierten Grünkohlpflanzen der Höchstwert von 23 µg/kg FM PCB_{gesamt} in unmittelbarer Nähe einer Quelle ermittelt. Auch in einer Untersuchung der Umweltbelastung in Recklinghausen-Hochlarmark im Umfeld einer Schredderanlage wurden 1995 PCB_{gesamt}-Gehalte in Grünkohlpflanzen von 8,6 – 25 µg/kg FM ermittelt [18]. Die in der Umgebung des Betriebs ermittelten Gehalte in Grünkohl liegen z. T. noch über diesen Vergleichswerten.

Die PCB-Gehalte in den Grünkohlpflanzen wurden gesundheitlich bewertet und als Konsequenz wurde zuletzt von der Stadt Essen eine Nichtverzehrempfehlung für Grünkohl und andere Blatt- und Kohlgemüse an 1750 Haushalte herausgegeben.

Tabelle 1: PCB_{gesamt}-Gehalte in Grünkohle an den Messpunkten in der Umgebung des Betriebs 2015; 50. und 95. Perzentil der Hintergrundbelastung in NRW in Grünkohle (Messwerte von 9 Standorten, 2005 – 2014; n = 86), 50. Perzentil Bayern [16] (2000 – 2003; jeweils n = 8), 50. Perzentil Richtlinie VDI 3957 Blatt 3 [9] ländlich (2000 – 2006; n = 54) sowie im Ballungsraum (2000 – 2006; n = 23) [$\mu\text{g}/\text{kg FM}$]

Messpunkte in Essen-Kray	PCB _{gesamt} -Gehalt 2015 [$\mu\text{g}/\text{kg FM}$]
MP 2	12
MP 3	17
MP 6	12
MP 7	5,4
MP 8	9,1
MP 12	5,2
MP 13	45
MP 14	22
MP 15	14
MP 16	8,0
MP 17	4,4
MP 18	7,9
MP 19	9,3
MP 29	4,5
50. Perzentil NRW	2,2
95. Perzentil NRW	6,0
50. Perzentil Bayern [16]	2,3 – 4,1
50. Perzentil ländlich [9]	ca. 3
50. Perzentil Ballungsraum [9]	ca. 4,5

Um die Immissionssituation für bestimmte Bereiche des Untersuchungsgebietes besser einschätzen zu können, wurde in den Jahren 2014 und 2015 ein Fichtennadelscreening durchgeführt. Dabei konnten ebenfalls erhöhte PCB-Gehalte in den Fichtennadeln von bis zu 535 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Trockenmasse (TM) gefunden werden (Tabelle 2). Rappolder et al. [19] geben mittlere PCB_{gesamt}-Gehalte in Fichtennadeln für Hintergrundstandorte in Deutschland von 3,2 – 8,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM an. Am urbanen Standort Warndt (Saarland) wurde im Jahr 2004 ein PCB_{gesamt}-Gehalt von 11 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM in Fichtennadeln ermittelt [19]. Diese Werte wurden in allen beprobenen Fichten mit PCB_{gesamt}-Gehalten von 27 – 535 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM deutlich überschritten. In der Untersuchung der Umweltbelastung im Umfeld einer vergleichbaren Schredderanlage wurden

1995 PCB_{gesamt}-Gehalte in Kiefernadeln von 40 – 243 µg/kg TM ermittelt [18]. Die aktuell ermittelten Gehalte in Fichtennadeln sind teilweise noch deutlich höher.

Tabelle 2: PCB_{gesamt}-Gehalte in Fichtennadeln (Jahrgänge 2013 und 2014) an den Messpunkten in Essen-Kray, Mittelwert ländlicher Standorte (2000 – 2004; n = 2 – 3) und Wert urbaner Standort (2004) [19] [µg/kg TM]

Messpunkte in Essen-Kray	PCB _{gesamt} -Gehalt 2013 [µg/kg TM]	PCB _{gesamt} -Gehalt 2014 [µg/kg TM]
MP 20	535	-
MP 21	51	-
MP 22	77	-
MP 23	50	-
MP 24	44	-
MP 25	27	-
MP 26	20	-
MP 27	31	-
MP 28	59	-
MP 30	-	73
MP 31	-	120
MP 32	-	150
MP 33	-	150
MP 34	-	300
MP 35		300
Mittelwert ländlich	3,2 – 8,5	
Wert urban	11	

Wie die räumliche Ausdehnung der PCB-Belastung in Grünkohl und Fichtennadeln (Bild 1) zeigt, treten die höchsten PCB-Gehalte unmittelbar nördlich der Betriebsgelände des Recyclingunternehmens auf. Die beiden Betriebsgelände der Firma stellen also Hotspots der Belastung dar. Man findet einen Konzentrationsgradienten der Belastung von den Betriebsgeländen ausgehend in Richtung der Wohngebiete von Südwest nach Nordost.

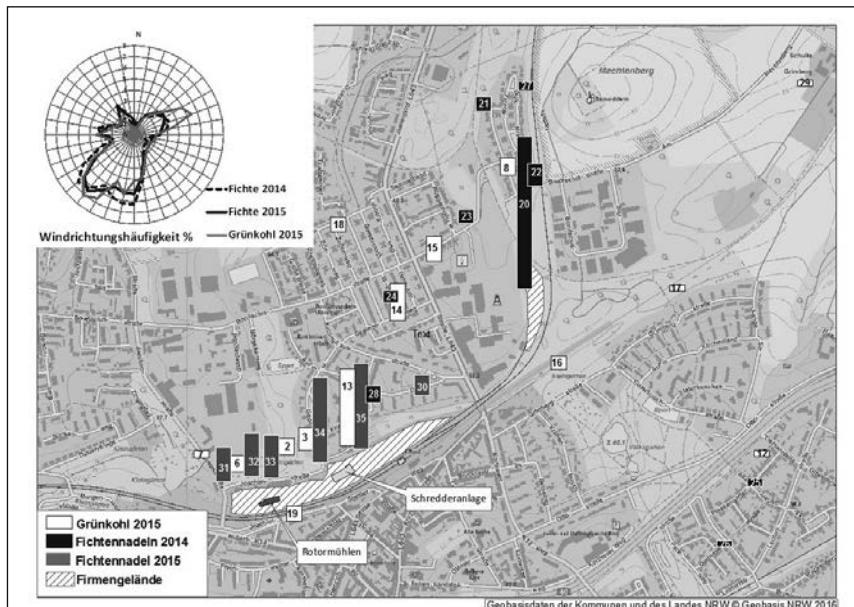


Bild 1: PCB_{gesamt}-Gehalte in Grünkohlpflanzen 2015 sowie in Fichten 2014 und 2015 [$\mu\text{g}/\text{kg}$ TM] in ihrer räumlichen Lage zu den Betriebsgeländen des Recyclingunternehmens, die Probennummer ist in den Balken dargestellt. Die relative Windrichtungshäufigkeit während der Expositionszeiträume [%] ist links oben dargestellt.

Vergleich der PCB-Homologenmuster

Zusätzlich zur Darstellung der quantitativen PCB-Belastung in den verschiedenen Matrices wurde auch eine qualitative Analyse der detektierten PCB-Homologen durchgeführt: Hierbei wurde ein signifikanter Unterschied der PCB-Homologenmuster in den unterschiedlichen Pflanzen- und Materialproben an den Messpunkten in Essen-Kray zu denen des Hintergrunds gefunden. Hiermit wird auf einen Eintrag von niederchlorierten Biphenylen ausgehend von den Betriebsgeländen hingewiesen.

Während an Hintergrundstandorten, aber auch an anderen Belastungsstandorten in NRW die PCB-Homologenmuster stets durch die hexachlorierten Biphenyle dominiert sind, werden im untersuchten Bereich anteilig deutlich mehr tri-, tetra- und pentachlorierte Biphenyle detektiert (Bild 2). Diese niederchlorierten PCB werden nach Freisetzung in der Natur relativ

schnell in der Gasphase abgebaut, während höher chlorierte PCB sehr langlebig sind und kaum abgebaut werden [20].

Quellen können u. a. Elektromotoren sein, die versiegelte PCB-Gemische enthalten und während des Schredderprozesses freigesetzt werden. Da an beiden Betriebsgeländen der Firma Elektromotoren bzw. Teile davon geschreddert werden, ist eine Freisetzung von PCB-Gemischen mit einem hohen Anteil an niedrchlorierten PCB möglich.

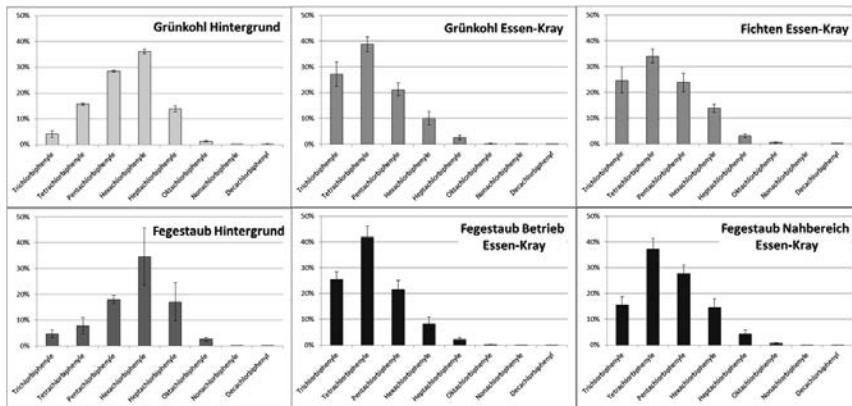


Bild 2: relativer Anteil der Homologe in Grünkohl (Hintergrund NRW 2014, n = 9; Essen-Kray 2015; n = 8), Fichtennadeln (Essen-Kray 2014, n = 3), sowie Fegestäuben (ländlicher und städtischer Hintergrund NRW, n = 7 [21]; Betriebsgelände, n = 10 und aus dem Nahbereich der Betriebsgelände, n = 5)

Zusätzlich zum qualitativen Vergleich der Homologenmuster kann mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse von Grünkohlen aus Essen und Grünkohlen aus dem Wirkungsduermessprogramm (WDMP) 2014 sowie den Fegestäuben und Stäuben von und um das Betriebsgelände der Firma die qualitative Auswertung der Homologenvergleiche untermauert werden (Bild 3). Diese multivariate statistische Datenanalyse der einzelnen Grünkohlproben aus dem WDMP 2014 und den Grünkohlproben aus dem untersuchten Gebiet zeigt, dass sie jeweils als Gruppe ein einheitliches Homologenmuster aufweisen. Allerdings ist zu beachten, dass die Grünkohlproben aus dem Untersuchungsgebiet wiederum ein vergleichbares Homologenmuster wie die untersuchten Fegestäube von dem Betriebsgelände der Firma aufzeigen.

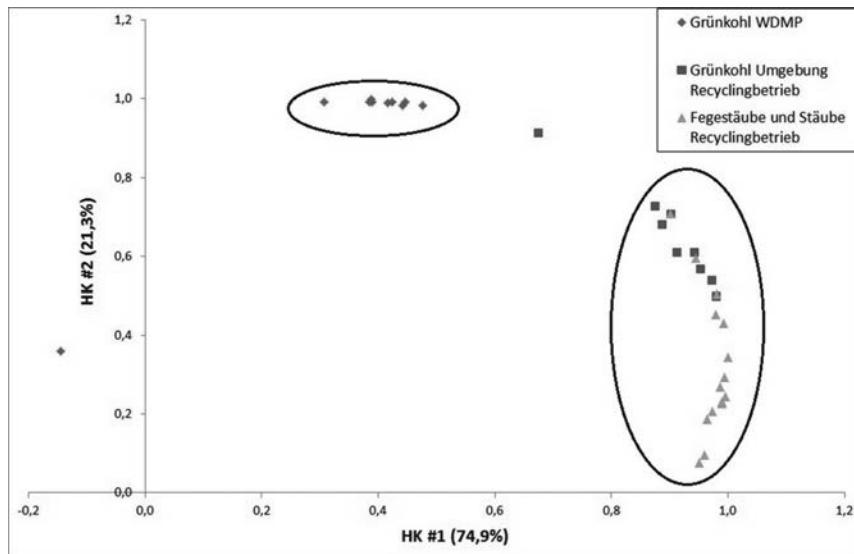


Bild 3: Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse von Homogenenmustern in Grünkohl (Hintergrund NRW, WDMP; Untersuchungsgebiet) sowie Fegestäuben und Stäuben vom Betriebsgelände

Auswertung der Windrichtungsabhängigkeit

Zur Identifikation der Quellen der PCB-Belastung wurden die Daten aus der Fichtennadelbeprobung 2014/ 2015 mit Daten der Windrichtung wie unter 2 beschrieben verknüpft und einer Regression unterzogen. Die Standorte der Probenahmepunkte, der potentiellen Emissionsquellen und der PCB-Gehalte sind in Bild 1 und Tabelle 2 dargestellt.

Wurden drei Hauptquellen für PCB (Schredder, offene Lagerung plus Rotormühlen, Hintergrund ohne PCB-Quellen) angenommen, war die Anreicherungsrate bei Wind aus der Schredderanlage um den Faktor 40, bei Wind aus Richtung der Materiallagerung und der Rotormühlen (Gelände der Firma) fast um den Faktor 10 höher als bei Wind aus Richtungen ohne PCB-Quellen (Tabelle 3). Wurde die Regression für einzelne PCB-Kongenere durchgeführt, waren die Faktoren für niedrig chlorierte PCB besonders hoch, für höher chlorierte PCB waren die Faktoren verhältnismäßig niedrig. Für PCB 28 ließen sich auch die Rotormühlen als Quelle mit einer Anreicherungsrate von 0,006 ng/(kg*h) identifizieren.

Tabelle 3: PCB-Anreicherungsraten bei Wind aus verschiedenen Emittenten in ng/(kg*h). Als Unsicherheitsbereich sind die Standardfehler der Konstanten angegeben.

Wind aus Richtung:	Schredder	Gelände	Hintergrund
PCB _{gesamt} (6 Ind.-PCB * 5)	0,13 +/-0,05	0,03 +/-0,01	0,003 +/-0,006
PCB 28	0,09 +/-0,04	0,003 +/-0,001	0,0001 +/-0,0004
PCB 153	0,003 +/-0,002	0,0005 +/-0,0004	0,0002 +/-0,0002

Damit lässt sich belegen, die Schredderanlage als die wichtigste PCB-Quelle in der Umgebung belegen. Aber auch diffuse Quellen auf dem Gelände der Firma (Ausgasen PCB-haltigen Materials, möglicherweise auch Abwehungen PCB-haltiger Stäube) sowie die Doppelrotormühlen tragen zur PCB-Belastung in der Umgebung bei. Mit den PCB-Anreicherungsraten und den Windrichtungshäufigkeiten lässt sich abschätzen, welche Quelle welchen Beitrag zur Belastung an einem Messpunkt liefert. In Bild 4 ist das Ergebnis dieser Abschätzung für den Messpunkt 35 (zur Lage siehe Bild 1), vor der Schredderanlage, exemplarisch dargestellt.

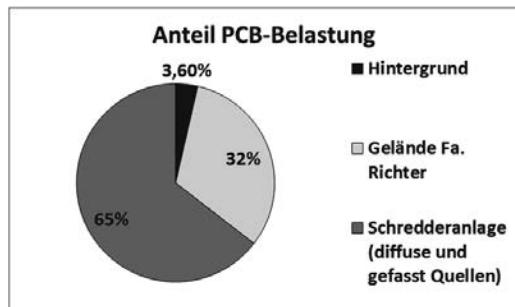


Bild 4: Anteil der Quellen der PCB-Belastung der Fichtennadeln am Messpunkt 35 vor der Schredderanlage

4. Zusammenfassung

Verschiedene Methoden der Auswertung des Biomonitorings im Untersuchungsgebiet machten es möglich, dort die Ursache der Belastung von Nahrungspflanzen durch PCB zu identifizieren:

Die PCB-Belastung in Grünkohl und Fichtennadeln war umso höher, je näher der Probenahmeort zu den Anlagen der Firma war. Die räumliche Ausdehnung der Belastung wies also auf die Firma als PCB-Quelle hin.

Materialien vom Gelände der Firma und Bioindikatoren im angrenzenden Stadtteil zeigten ein ähnliches PCB-Homologenmuster mit ungewöhnlich hohen Anteilen an niedrichernolierteren Homologen, das von anderen in Nordrhein-Westfalen genommenen Proben stark abweicht. Die Hauptkomponentenanalyse weist also ebenfalls auf die Firma als Quelle der PCB-Belastung hin.

Regressionsanalysen der Abhängigkeit der PCB-Belastung von Fichtennadeln in der Umgebung des Geländes der Firma zeigten die höchsten PCB-Aufnahmeraten der Fichtennadeln bei Wind aus Richtung der Schredderanlage der Firma; auch das restliche Gelände der Firma, auf dem die Materialien offen gelagert werden, erwies sich als PCB-Quelle.

Die Kombination der Bestimmung von PCB-Gehalten in biologischem Material mit verschiedenen Methoden der Auswertung macht es möglich, den Beitrag einzelner Quellen zur PCB-Belastung in einem Gebiet zumindest halbquantitativ zu erfassen.

- [1] Verordnung zum Verbot von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Terphenylen und zur Beschränkung von Vinylchlorid (PCB-, PCT-, VC-Verbotsverordnung) vom 18.07.1989
- [2] Altölverordnung (AltölV). 16.04.2002.
- [3] BBodSchV. Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. 12.07.1999.
- [4] Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des europäischen Parlaments und des Rates vom 29. April 2004.
- [5] Kontaminanten-Verordnung (KmV), 19.03. 2010
- [6] US EPA, 2007. 761.125 - Requirements for PCB spill cleanup.
- [7] Bruckmann, P.; Hiester, E.; Klees, M.; Radermacher, L.: Environmental pollution by polychlorinated biphenyls (PCB) in the harbour region of Dortmund. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 71, Nr. 4, S. 151 – 158, 2011
- [8] Radermacher, L., P. Altenbeck, M. Kraft, T. Delschen & E. Hiester: Ermittlung von PCB-Quellen im Dortmunder Hafen mittels Exposition von pflanzlichen Bioindikatoren, Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft 71, Nr. 4, S. 159 – 164, 2011
- [9] Richtlinie VDI 3957 Blatt 3: Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation) Verfahren der standardisierten Exposition von Grünkohl, Beuth Verlag, Berlin, 2000
- [10] Radermacher, L. & H. Rudolph: Grünkohl als Bioindikator – ein Verfahren zum Nachweis von organischen Substanzen in Nahrungsmitteln, UWSF-Z. Umweltche. Ökotox 6 (6), 1994
- [11] Richtlinie VDI 3957 Blatt 11: Biologische Messverfahren zur Ermittlung und Beurteilung der Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen (Bioindikation) – Probenahme von Blättern und Nadeln zum Biomonitoring von immissionsbedingten Stoffanreicherungen (passives Biomonitoring), 2007
- [12] Klees, M.; Hiester, E.; Bruckmann, P.; Schmidt, T.C.: Determination of polychlorinated biphenyls and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by pressurized liquid extraction and gas chromatography coupled to mass spectrometry in street dust samples. J. Chromatogr. A 2013, 1300, 17-23, 2013.

- [13] Klees, M.; Hiester, E.; Schmidt, T.C.: Analysis of polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in particulate and oily films on impervious surfaces. *Sci. Total Environ.* 538 (2015) 363–374, 2015
- [14] Moeckel, C., Thomas, G. O., Barker, J. L., Jones, K. C.: Uptake and Storage of PCB by Plant Cuticles. *Env. Sci. Technol.* 42 (1), 100 – 1005 (2008)
- [15] LANUV-Fachbericht 61: Immissionsbedingte Hintergrundbelastung von Pflanzen in NRW – Schwermetalle und organische Verbindungen, Recklinghausen 2015
- [16] UBA 2007: Dioxine, Daten aus Deutschland, Dioxin-Referenzmessprogramm, 5. Bericht der Bund/Länder-Arbeitsgruppe Dioxine, Umweltbundesamt Berlin 2007
- [17] LUBW 2015: Stoffeinträge im Umfeld von Recyclinganlagen – Messungen von 2013 und 2014, Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe, 26 S., 2015
- [18] Landesumweltamt NRW 1996: Umweltbelastung in Recklinghausen-Hochlarmark/Grullbad, Gutachterliche Stellungnahme Teil 1 und Teil 2, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 1996
- [19] Rappolder, M., Schröter-Kermani, C., Schädel, S., Waller, U. & w. Körner 2006: Temporal trends and spatial distribution of PCDD; PCDF, and PCB in pine and spruce shoots, *Chemosphere*, Vol. 67, S. 1887 – 1896, 2006
- [20] Bruckmann, P.; Hiester, E.; Klees, M.; Zetzsch, C.: Trends of PCDD/F and PCB concentrations and depositions in ambient air in Northwestern Germany. *Chemosphere* 2013, 93, 1471-1478.
- [21] Klees, M.; Hiester, E.; Bruckmann, P.; Schmidt, T.C. Polychlorinated biphenyls and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in street dust of North-Rhine Westphalia, Germany. *Sci. Total Environ.* 2015, 511, 72-81.
- [22] DIN EN ISO 20988 Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit. Beuth Verlag, Berlin, 2007

Hygienekontrolle von Luftbefeuchtungsanlagen: ATP-Messung als Schnellverfahren

Labor- und Praxistest zur ersten Einschätzung mikrobieller Kontaminationen

V. Liebers, S. Freundt, M. Düser, H. Stubel, T. Brüning, M. Raufi,
Institut für Prävention und Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, Institut der Ruhr-Universität Bochum (IPA), Bochum;
S. Causemann, D. Fendler, M. Böckler,
Berufsgenossenschaft Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse (BG ETEM)

Kurzfassung

Durch mikrobiell kontaminierte Raumlufttechnische Anlagen (RLT) können Bioaerosole in die Raumluft gelangen, die möglicherweise gesundheitlich belastend sind. Um negative Auswirkungen der Raumlufttechnik auf die Gesundheit der Raumnutzer zu verhindern, schreibt die VDI-Richtlinie 6022 regelmäßige Hygieneinspektionen und Hygienekontrollen für die Anlagen vor. Bisher wird für die Hygieneinspektion des Befeuchterwassers aus RLT-Anlagen die Keimzahlbestimmung mittels Kultivierungsmethode empfohlen, die allerdings eine entsprechende Laborausstattung voraussetzt und zeitaufwendig ist. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Bestimmung von Adenosintriphosphat (ATP) mit Hilfe eines Biolumineszenz-Schnelltests zur Erfassung von mikrobiellen Kontaminationen zu prüfen. In einer ersten Projektphase wurde die Biolumineszenzmessung anhand weiterer Laborverfahren validiert, in einer zweiten erfolgte ein Anwendungstest in der Praxis. Mit den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die ATP-Messung mittels Biolumineszenz ein Verfahren ist, das sich vor Ort einsetzen lässt und innerhalb kurzer Zeit einen ersten orientierenden Überblick über die mikrobielle Belastung des Wassers in RLT-Anlagen erlaubt. Eine regelmäßige Prüfung des ATP-Gehalts von Befeuchterwasser im Rahmen der Hygienekontrollen könnte somit dazu beitragen, Verkeimungen frühzeitig zu erkennen.

Methoden

In Phase 1 wurden 186 wässrige Proben mittels Biolumineszenz analysiert (ATP-Nachweis mittels HY-LiTE, Merck, Darmstadt; Angabe als relative light units = RLU). Um die mikrobielle Belastung der Proben zu charakterisieren, wurden außerdem die Kolonie-bildenden

Einheiten (22°C, 72 Std; 36°C, 48 Std) sowie die pyogene Aktivität (Vollbluttest) und die Endotoxin-Aktivität (LAL-Test, Charles River, Sulzfeld) bestimmt. In Phase 2 wurden in einem Betrieb über 6 Monate 14-tägig fünf Befeuchtersysteme beprobt und vor Ort hinsichtlich ATP-Aktivität untersucht. Eine Wiederholungsmessung fand nach gekühltem Transport der Proben einen Tag später im Labor statt, ergänzt durch eine Messung der Endotoxinaktivität. Eine orientierende Beurteilung der wässrigen Proben anhand der Biolumineszenz erfolgte aufgrund dreier Kategorien: bis 1.500 RLU = akzeptierter mikrobiologischer Hintergrund; 1.500-15.000 RLU = Reinigung empfohlen; >15.000 RLU = Reinigung erforderlich.

Ergebnisse

In allen untersuchten Proben konnte die ATP-Aktivität innerhalb weniger Minuten bestimmt werden. Die Anwendung in der Praxis war ohne weitere Laborausstattung möglich. Die wiederholte Probenahme in 42 Wasserbecken zeigte eine signifikante Übereinstimmung der Ergebnisse ($r_s = 0,9$, $p < 0,0001$). Die ATP-Aktivität korrelierte außerdem ($p < 0,0001$; Spearman) mit der Messung Kolonie-bildender Einheiten ($r_s = 0,6$) sowie Ergebnissen aus Messverfahren wie der Endotoxin-Aktivität ($r_s = 0,8$ Phase 1; $r_s = 0,6$ Phase 2) und der pyrogenen Aktivität ($r_s = 0,7$). Auch die ATP-Messung vor Ort und im Labor korrelierten ($r_s = 0,6$).

Im Verlauf der Messkampagne konnten Unterschiede in der mikrobiologischen Belastung der Anlagen anhand der ATP-Messung verifiziert werden. Eine Standard operation Procedure (SOP) für die Praxisanwendung wurde erarbeitet.



Bild 1: Ausrüstung für die ATP-Messung:- Messgerät mit Wecker und Messstift (roter Pfeil) sowie Protokollblatt

1. Liebers V, Bachmann D, Franke G, Freundt S, Stubel H, Dürer M, Kendzia B, Böckler M, Brüning T, Raulf M: Determination of ATP-activity as a useful tool for monitoring microbial load in aqueous humidifier samples. *Int J Hyg Environ Health* 2015; 218: 246-53
2. Liebers V, Bachmann D, Causemann S, Franke G, Freundt S, Stubel H, Dürer M, Kendzia B, Sander I, Brüning T, Böckler M, Raulf M: ATP als Marker für die mikrobielle Verunreinigung von Luftbefeuchtungsanlagen – Validierung anhand mikrobieller Messparameter. *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft* 2015; 75: 347-354
3. Liebers V, Causemann S, Freundt S, Dürer M, Stubel H, Fendler D, Böckler M, Raulf M, Brüning T: Analyse von Wasserproben aus raumlufttechnischen Anlagen mit unterschiedlichen Testverfahren – Evaluierung eines Schnelltests zur Erfassung mikrobieller Verunreinigung. *DGAUM – 55. Wissenschaftliche Jahrestagung* 2015; V154 (Poster)
4. Liebers V., Raulf M., Luftbefeuchteranlagen – Schnelltest zur Ermittlung der mikrobiellen Belastung *IPA-Journal* 2/2015

FTIR-Spektrometrie als alternative Methode zur TOC-Messung

**Christoph Becker, Dr. Jürgen Kappler, Dr. Ron Siewertsen,
Jens Schalkowski, ABB Automation GmbH, Frankfurt**

Kurzfassung

In diesem Manuskript wird eine von ABB entwickelte Methode vorgestellt, die die Messung des Gesamtgehaltes an organischem Kohlenstoff mittels eines Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometers als Alternative zur nach Stand der Technik bekannten Methode mittels eines Flammenionisationsdetektors ermöglicht.

Abstract

In this paper, a method developed by ABB is presented which allows the measurement of the total content of organic carbon by means of a Fourier Transform Infrared spectrometer as an alternative to the known prior art method using a flame ionization detector.

1. Einleitung

Für Verbrennungsanlagen, die unter die Europäische Richtlinie 2010/75/EU über Industrieemissionen fallen, ist es behördlich vorgeschrieben, dass die Schadstoffemissionen kontinuierlich überwacht werden. Hierbei können die meisten zu überwachenden Komponenten mit einem Fourier-Transformations-Infrarot-(FTIR)-Spektrometer gemessen werden. Für die kontinuierliche Überwachung des Gesamtgehaltes an organischem Kohlenstoff (TOC = Total Organic Carbon) sind nach Europäischer Norm EN 15267-3 [1] nur solche Gasanalysatoren zertifiziert, die nach dem Prinzip der Flammenionisation (FID) arbeiten. Ein großer Nachteil des Flammenionisations-Verfahrens ist, dass zum Betrieb kontinuierlich Wasserstoff und saubere Brennluft zur Verfügung gestellt werden müssen. Das heißt, es entstehen zusätzliche Betriebskosten und Sicherheitsaspekte müssen berücksichtigt werden. Ein weiterer Nachteil sind die Anschaffungs- und Wartungskosten für einen zusätzlichen Analysator. Eine Messung des Gesamtgehaltes an organischem Kohlenstoff mittels FTIR-Spektrometer in Verbrennungsanlagen oder Zementwerken würde daher deutliche Vorteile gegenüber dem aktuellen Stand der Technik bieten.

2. FTIR-Spektrometrie als alternative Methode zur TOC-Messung

Aktuell gibt es bereits verschiedene Ansätze zur Bestimmung des Gesamtgehalts an organischem Kohlenstoff mittels einer FTIR-Methode.

Diese verwenden die charakteristische Absorption der C-H-Verbindung, ein aus repräsentativen Kohlenwasserstoffen zusammengesetztes Spektrum für die Analyse [2] oder beschränken sich auf Methan (CH_4) als TOC-Ersatz. Aufgrund der starken Anfälligkeit auf Querempfindlichkeiten gegenüber Begleitgasen stoßen die ersten beiden Ansätze jedoch schnell auf Probleme bei der Anwendung.

Im Rahmen der Entwicklung der Methode zur Bestimmung des TOC-Gehalts mittels FTIR-Spektrometer von ABB (ACF-NT [5]) wurde anhand von Vergleichsmessungen mit FID-Messungen an Verbrennungsanlagen erkannt, dass eine TOC-Messung durch eine geeignete Auswahl an Stellvertretergasen möglich ist.

Im folgenden Abschnitt wird die von ABB entwickelte und patentierte Methode für die TOC-Messung mittels eines FTIR-Spektrometers [3] mit dem Ansatz Methan als TOC-Ersatz anhand der Ergebnisse von zwei verschiedenen Anlagen verglichen.

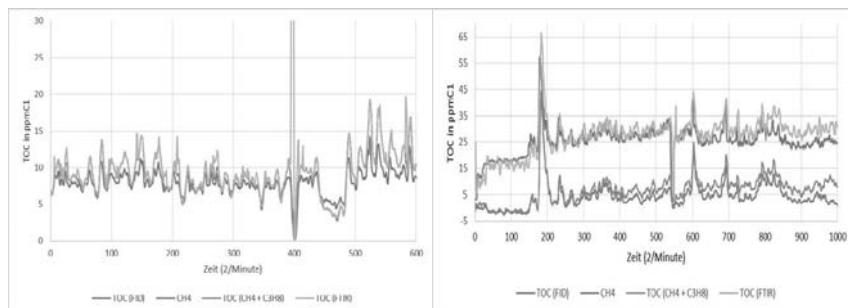


Bild 1: Messergebnisse FTIR und FID an zwei Verbrennungsanlagen

Bild 1 zeigt links eine Anlage, bei der kein nennenswerter Unterschied zwischen den verschiedenen FTIR-Methoden zu erkennen ist. Sie zeigen jedoch einen etwas größeren Messwert als die FID-Messung an. Die Ergebnisse der zweiten Anlage (Bild 1 rechts) zeigen sofort den Nachteil der Methode CH_4 als TOC. Der TOC-Wert (gemessen mit einem FID) kann mit einer FTIR-Methode weder durch Methan alleine noch durch Methan und Propan zusammen ausreichend gut ermittelt werden. Die Ergebnisse der von ABB entwickelten Methode stimmen hingegen auch für diese Anlage gut mit den Ergebnissen des FIDs überein. Man kann also schlussfolgern, dass an manchen Anlagentypen ein Modell, welches aus-

schließlich auf Methan basiert, nicht als TOC-Messung geeignet ist. Sobald zusätzliche Kohlenwasserstoffe auftreten, ist eine Erweiterung des Modells, wie hier gezeigt, notwendig.

3. Experimentelle Ergebnisse

Tabelle 1 zeigt das Bestimmtheitsmaß und die Reststreuung der Vergleiche zwischen FTIR- und FID-Messwerten an verschiedenen Anlagentypen:

Tabelle 1: Übersicht der Vergleichbarkeit von FTIR- und FID-Messwerten

Anlage	Art der Messstelle	Mittelwert TOC [ppmC1]	Bestimmtheitsmaß (R ²)	Reststreuung (2sigma)
1	Industriemüll	8.00	96.46%	3%
2	Müll	17.53	92.13%	5%
3	Zementwerk	25.41	91.42%	8%
4	Kohle	0.58	---	3%

Die Reststreuung ist ein Maß der Beurteilung der Güte einer Regressionsgleichung an die Messpunkte. An allen 4 betrachteten Anlagen liegt die Reststreuung unter 30% des Tagesgrenzwerts und erfüllt somit die Anforderungen.

Das Bestimmtheitsmaß ist der Anteil der Streuung der Zielgröße, die durch die Regressionsgleichung erklärt werden kann. Es soll größer als 90% sein. Dies ist für die ersten drei Anlagen erfüllt. Für die Anlage 4 wurde das Bestimmtheitsmaß nicht ermittelt, da nicht mindestens 30% der Messwerte im oberen Drittel des Messbereichs lagen, wie es nach prEN 14793 [4], welche die Anforderungen und Tests an eine alternative Methode im Vergleich zum Standardreferenzverfahren festlegt, gefordert wird. Die von ABB entwickelte Methode ist also an den überprüften Anlagen als Alternativmethode geeignet.

Bild 2 zeigt links den TOC-Messwertverlauf (FTIR und FID) an Anlage 1 aus Tabelle 1 sowie rechts die Korrelation zwischen FTIR und FID. Hierbei ist zu erkennen, dass der mittels FTIR gemessene TOC-Wert systematisch um 1.7 ppm C1 kleiner ist als der mittels FID gemessene Wert. Dies kann durch die Spülung mit Umgebungsluft als Nullpunkt erklärt werden, die einen Methangehalt von 1.7 ppm hat. Für eine TOC-Messung mittels FTIR ist daher eine kohlenstofffreie Null-Luft erforderlich.

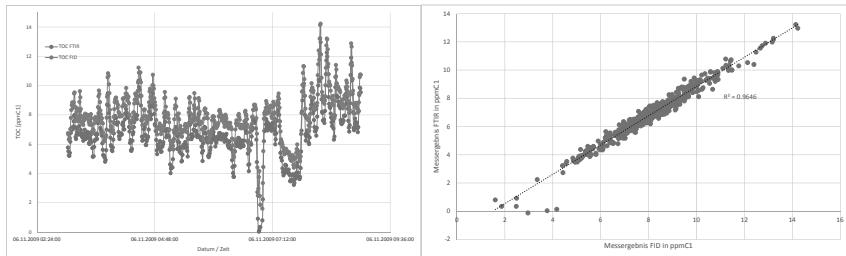


Bild 2: FID- und FTIR-Messergebnisse an einer Verbrennungsanlage und Korrelation zwischen FTIR und FID

Zusätzlich zu den Untersuchungen mit Feldmessdaten wurde die von ABB entwickelte Methode zur TOC-Messung mittels FTIR hinsichtlich der Laboranforderungen der EN 15267-3 mit einem Messbereich von 15 mg C/m^3 bzw. 28 ppm C1 überprüft. Tabelle 2 zeigt die einzelnen Anforderungen an einen Labortest:

Tabelle 2: Labortest nach EN 15267-3

Verfahrenskenngröße	Mindestanforderungen				Ergebnis
Einstellzeit	<200 s				Anforderungen erfüllt
Wiederholstandardabweichung am Nullpunkt	<2%				Anforderungen erfüllt
Wiederholstandardabweichung am Endpunkt	<2%				Anforderungen erfüllt
Lack-of-fit	<2%				Anforderungen erfüllt
Einfluss der Umgebungstemperatur am Nullpunkt	<5%				Anforderungen erfüllt
Einfluss der Umgebungstemperatur am Endpunkt	<5%				Anforderungen erfüllt
Querempfindlichkeiten am Nullpunkt	<4%				Anforderungen erfüllt
Querempfindlichkeiten am Endpunkt	<4%				Anforderungen erfüllt
Einfluss des Probegasdrucks	<2%				Anforderungen erfüllt
Einfluss der Netzspannung	<2%				Anforderungen erfüllt
Responsefaktoren	Methan	0.9	–	1.2	Anforderungen erfüllt
	Ethan	0.9	–	1.1	Anforderungen erfüllt
	Propan	0.9	–	1.1	Anforderungen erfüllt
	Benzol	0.8	–	1.1	Anforderungen erfüllt
	Toluol	0.8	–	1.1	Anforderungen erfüllt
	Dichlormethan	0.75 – 1.15			Anforderungen erfüllt

4. Zusammenfassung / Ausblick

Anhand von Feldmessdaten und Labortests konnte gezeigt werden, dass die von ABB entwickelte Methode zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an organischem Kohlenstoff mittels eines FTIR-Spektrometers eine geeignete Alternative zu der Messung mittels Flammenionisationsdetektors ist.

Die in diesem Manuskript vorgestellte Methode ist im ABB-Produkt ACF5000 [6] implementiert und befindet sich im TÜV-Labor- und -Feldtest nach EN 15267-3.

- [1] EN 15267-3
- [2] Patent WO 2009060750 A1
- [3] Patent DE 10 2013 005 997 B3
- [4] prEN 14793
- [5] ACF-NT – Lösungen für die kontinuierliche Emissionsüberwachung
<http://www.abb.de/product/seitp330/8547f97d589ddbbec12570c0005c230a.aspx>
- [6] ACF5000 - From the pioneers in FTIR CEMS
<http://new.abb.com/products/measurement-products/analytical/continuous-gas-analyzers/cga-system-solution/acf5000>

Kontinuierliche Quecksilbermessung im Roh- und Reingas von Verbrennungsanlagen mit neuer Messtechnik

Dr. rer. nat. **Michael Boness**, SICK AG, Meersburg

Kurzfassung

Um der zunehmenden Freisetzung von Quecksilber in die Atmosphäre entgegen zu wirken, wurden bereits Ende der 90er Jahre Maßnahmen in der Abgasreinigung zur Quecksilberabscheidung durchgeführt. Maßgeblich gibt es in Deutschland die Verpflichtung für Betreiber von Verbrennungsanlagen gem. 13. und 17. BlmschV. einen 24 h Grenzwert von $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und einen Halbstundenmittelwert von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Quecksilber einzuhalten. Dementsprechend müssen die zur Überwachung eingesetzten Messgeräte nach der EN15267 eignungsgeprüft und zertifiziert sein.

Mit Einführung der IED (Industrial Emission Directive), haben die den Industrien jeweils zugehörigen BREFs (Best Available Techniques Reference Document) einen höheren Stellenwert erhalten. Je nach verfügbaren Emissions-Minderungsmaßnahmen können auch dort verbindlich neue Grenzwerte für die Schadstoffkomponenten EU-weit festgelegt werden. Mit der Überarbeitung der BREF 2006 für Abfallverbrennungsanlagen wird zukünftig ein neuer Quecksilber-Jahresmittelwert von $< 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, voraussichtlich ab 2018, dann auch europaweit erwartet.

Zur Überwachung dieser neuen, niedrigeren Quecksilbergrenzwerte werden deshalb entsprechende nachweisstarke Messsysteme, die trotzdem robust und wartungsarm sein müssen, verlangt.

1. Besonderheit der Messgasaufbereitung für die kontinuierliche Quecksilbermessung

Eine besondere Rolle spielt für die Quecksilbermessung die Messgasaufbereitung. Der Grund hierfür ist, dass mit den üblicherweise eingesetzten Messverfahren nur die Detektion des metallischen Quecksilbers gelingt. Das Rauchgas enthält aber neben dem metallischen Quecksilber auch oxidierte Quecksilberverbindungen, hauptsächlich Quecksilberchloride (HgCl , HgCl_2). Diese lassen sich nicht direkt detektieren und müssen deshalb vor der Mes-

sung zum metallischen Quecksilber reduziert werden. Erst nach dieser Reduzierung ist eine Detektion des Gesamtquecksilbers im Rauchgas möglich. Dies gelang erstmals durch eine bei 1.000°C hochbeheizte Messgaszelle, in der die oxidierten Quecksilberanteile reduziert und gleichzeitig gemessen wurden (Abb. 3).

So konnte zur bisher eingesetzten Messtechnik, die dem komplexen Schema extraktive Gasentnahme, Konvertierung, evtl. Amalgamierung und der eigentlichen Hg-Messung, z.B. mittels CVAAS im UV-Wellenlängenbereich, folgt (Abb. 1), eine deutliche Vereinfachung erzielt werden (Abb. 2).

2. Neues Messprinzip mit Zeeman-Technologie

In Deutschland und Europa kommen i.d.R. ein- oder zweistrahliges UV Fotometer zum Einsatz. Zur Vermeidung von Querempfindlichkeiten wird bei einigen Messsystemen vor der Messung ein Amalgamierungsschritt durchgeführt. Dabei reichert sich das metallische Quecksilber vollständig an Gold/Platin-Legierungen an und wird anschließend bei 700 °C verdampft und zur Messung in den Analysator überführt. Ein gravierender Nachteil dieser Messmethode liegt jedoch in der „quasi-kontinuierlichen“ Quecksilbermessung, da ca. nur alle 300 sec. ein Messwert erzeugt wird und damit die in der Eignungsprüfung nach EN15267-3 vorgeschriebene T-90 Zeit von < 200 sec. nicht einzuhalten ist. Auch für Prozessmessungen ist diese Methode zu langsam, da die Analysenwerte möglichst unter 30 sec. zur Anpassung der Rauchgasreinigung an geänderte Quecksilber-konzentrationen vom Betreiber benötigt werden.

Ein neu entwickeltes Quecksilber-Messsystem erfüllt diese vorgenannten Voraussetzungen. Erstmals kommt hier für eine kontinuierliche Quecksilbermessung das sogenannte Zeeman-AAS Verfahren zum Einsatz, gekoppelt mit einer bei 1.000°C hochtemperierten Gasküvette (Abb. 3 u. 4). Alle im Messgas befindlichen Quecksilberverbindungen werden bei dieser Temperatur zum metallischen Quecksilber reduziert. Da keine Abkühlung vor oder während der Messung stattfindet, sind Minderbefunde durch Rekombinationen von Hg° zu oxidierten Quecksilberverbindungen (Oxide oder Chloride) ausgeschlossen. Die mittlerweile erfolgreich abgeschlossene Eignungsprüfung durch den TÜV zeigt selbst beim Einsatz einer 35 m langen, durchgehend beheizten Messgasleitung ein bis dahin nicht gekanntes schnelles Einlaufverhalten (T-90 Zeit) und hervorragende Linearitäten. Vergleichende Feldmessungen an Anlagen zur Müllverbrennung und Zementproduktion, sowie an kohlegefeuerten Kraftwerken konnten ebenfalls mittlerweile erfolgreich abgeschlossen werden. Querempfindlich-

keiten, wie sie typischerweise durch SO₂ und andere Gaskomponenten bekannt sind, treten bei diesem Verfahren nicht auf oder sind vernachlässigbar (Tab. 1). Vergleichs- und Referenzmessungen durch zertifizierte Prüfinstitute, wie sie bei der Prüfung in Deutschland gem. Messstelle § 29 vorgeschrieben sind, zeigen auch hier hervorragende Übereinstimmungen.

Für die Messgerätevalidierung können optional über eine integrierte Verdampferapparatur automatisiert unterschiedliche HgCl₂-Konzentrationen aufgegeben werden (s.a. Abb. 5 u. 6). Zur einfacheren Driftkontrolle ist auch die Möglichkeit eines einschwenkbaren internen Kalibrierfilters vorhanden.

Das aus der Verdampferapparatur erzeugte Prüfgas wird über eine zusätzliche Innenseele in der beheizten Messgasleitung an die Entnahmesonde transportiert u. von dort wieder zurück durch die Messgasleitung in den Analysator geleitet (Abb. 6). Damit ist eine vollständige und nachhaltige Überprüfung für die Reduktion des oxidierten Quecksilbers und eine interne Gerätevalidierung des kompletten Messsystems durch den Benutzer möglich.

3. Anwendungsbereiche des neuen Messverfahrens für die Emissions- und Prozessmessung an Verbrennungsanlagen

Das neue Messverfahren konnte bereits für die Emissionsüberwachung des Gesamt-Hg nach EN15267-3 zertifiziert werden. Hierbei wurden auch die neuerdings geforderten Feldtests an unterschiedlichen Verbrennungsanlagen, wie Abfallverbrennung, Kohlekraft- u. Zementwerke ohne Einschränkungen erfolgreich absolviert.

Für den Standardmessbereich von 0-45 µg/m³ gilt an allen drei Anlagen ein Wartungsintervall von sechs Monaten. Der kleinste zertifizierte Messbereich beträgt 0 - 10 µg/m³ und kann damit jetzt schon bei Abfallverbrennungsanlagen nach 17. BlmschV. einen Grenzwert von 6,7 µg/m³ und bei Kraftwerken nach 13. BlmSchV. einen Grenzwert von 4 µg/m³ kontinuierlich überwachen.

Aufgrund der einfachen Bauweise und der neu entwickelten Konvertierung bei 1.000°C kommt das Messsystem ohne zusätzliche Hilfs- und Reduktionsmittel aus. Daher liegt es nahe das Messsystem auch für den Einsatz im Rohgas vorzusehen. Die Resultate der Testinstallationen zeigen hierbei die Robustheit und Flexibilität des eingesetzten Messverfahrens, auch bis in den sehr hohen Konzentrationsbereich von bis zu 4.000 µg/m³ (Abb. 7). Eine schnelle, zuverlässige und frei von Memoryeffekten sichere Erfassung des Gesamt-Hg ist somit auch im Rohgas möglich. Das Messsystem wurde dabei ohne Veränderungen zur

Emissionsmesseinrichtung installiert und ermöglicht dem Betreiber eine schnelle Detektion von Hg-Spitzen, was insbesondere bei Abfällen unbekannter Herkunft und nicht bekannter Zusammensetzung extrem wichtig ist.

Im vorliegenden Beispiel an einer kommunalen Hausmüllverbrennungsanlage betrug die Grundlast im Durchschnitt ca. 200 µg/Nm³. Allerdings traten auch immer wieder Spitzen von bis zu 3.000 – 4.000 µg/m³ auf, die zu entsprechenden Maßnahmen in der Abgasreinigung führten, um den Grenzwert von 30 µg/m³ einzuhalten (Abb. 7). Der dargestellte Peak verdeutlicht die schnelle Reaktionszeit der Messung sowohl im Anstieg, als auch im Abklingen der gemessenen Hg-Konzentration (Abb. 7).

Mittlerweile zeigt sich bei Abfallverbrennungsanlagen aber insbesondere auch bei Sondermüllverbrennungs- und Klärschlammverbrennungsanlagen sehr großes Interesse an den Rohgasmessungen. Denn mit einer Prozessmessung für Quecksilber verfügt der Betreiber über eine kontinuierliche Überwachung, die zum frühestmöglichen Zeitpunkt eine Quecksilber-Überladung der Rauchgaswäsche signalisiert und Zeit für Gegenmaßnahmen lässt.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Mit Einführung eines neuen Quecksilber-Jahresmittelwerts von 10 µg/m³ sind die Anforderungen an die Messgeräte nochmals gestiegen. Durch die Entwicklung des Zeeman-Messverfahrens mit direkter Messung in einer bei 1.000°C beheizten Messgaszelle ist diese Messtechnik für zukünftige Messaufgaben bestens geeignet. So ist es gelungen einerseits die erforderliche Nachweisempfindlichkeit zu steigern, als auch über längere Wartungsintervalle von bis zu 6 Monaten die Bedienung und den Wartungsaufwand zu minimieren. Die außerordentliche Robustheit des Messsystems, auch bei sehr hohen SO₂-Konzentrationen, zeigen die Ergebnisse der Prozessmessungen im Rohgas.

Die am Markt erhältlichen Messsysteme werden mittlerweile alle nach der EN 15267-3 von entsprechenden Prüfinstituten zertifiziert. Eine entsprechende Liste ist im Internet unter <http://qal1.de> abrufbar. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Geräteeigenschaften, wie Messverfahren, Gasaufbereitung, Messbereiche, sowie Auszüge aus den offiziellen Hinweisen und Einschränkungen sind in Tab. 2 und 3 zusammengestellt.

Folgende Vorteile sprechen für das neu entwickelte Zeeman-AAS Messsystem:

- einsetzbar sowohl für die Emissionsmessungen, als auch für Prozessmessungen im Rohgas
- kleinster eignungsgeprüfter Messbereich 0 -10 µg/m³ mit einer Nachweisgrenze von 0,044 µg/m³
- Wartungsintervall sechs Monate lt. Eignungsprüfungsbericht für den Standardmessbereich 0 – 45 µg/m³
- Messsystem kann mit einer beheizten Messgasleitung (eignungsgeprüft) von 35 m Länge betrieben werden
- direkte Konvertierung mit gleichzeitiger Messung in einer 1.000°C heißen Messgaszelle
- Zertifizierung entsprechend EN 15267-3
- Gasentnahme mit Ejektor statt beh. Membranvakuumpumpe (quasi wartungsfrei)
- keine Verbrauchsmittel wie Konverterstoffe oder Lösungen zur Konvertierung oxidierten Hg-Moleküle
- keine zusätzliche Amalgamierung, sondern kontinuierliche Echtzeitmessung
- Driftüberprüfung des Analysators ohne Prüfgas mit interner Filterkontrolle
- keine festgestellten Querempfindlichkeiten zu typischen Begleitkomponenten im Abgas wie z.B. SO₂
- applikationssicherer Einsatz an allen MVA's, Zementwerken und Kraftwerken
- optional automatisierte HgCl₂ Prüfgasaufgabe in frei vorprogrammierbaren Intervallen

Die komplette Eignungsprüfung mit Labor- und Feldtests wurde durch den TÜV an verschiedenen Anlagentypen nach 13. u.17. BlmschV. erfolgreich abgeschlossen. Ein entsprechendes QAL-1 Zertifikat liegt vor (s.a. im Internet unter <http://qal1.de/>). Die Veröffentlichung im Bundesanzeiger ist mittlerweile ebenfalls erfolgt.

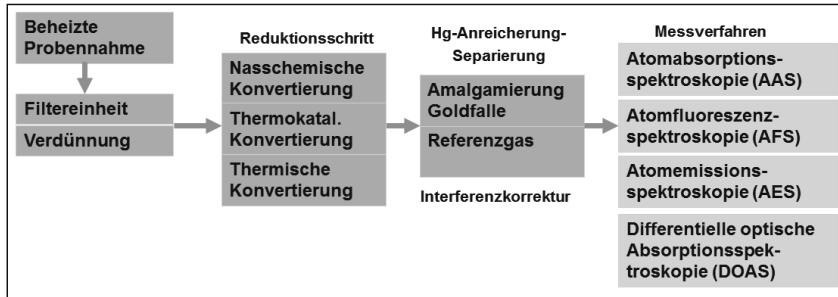


Bild 1: Bisher übliche Anordnung zur kontinuierlichen Gesamtquecksilber-Analytik



Bild 2: Neues Verfahrensschema zur kontinuierlichen Messung von Gesamtquecksilber ohne Reagenzien zur Konvertierung oxidiertener Hg-Moleküle

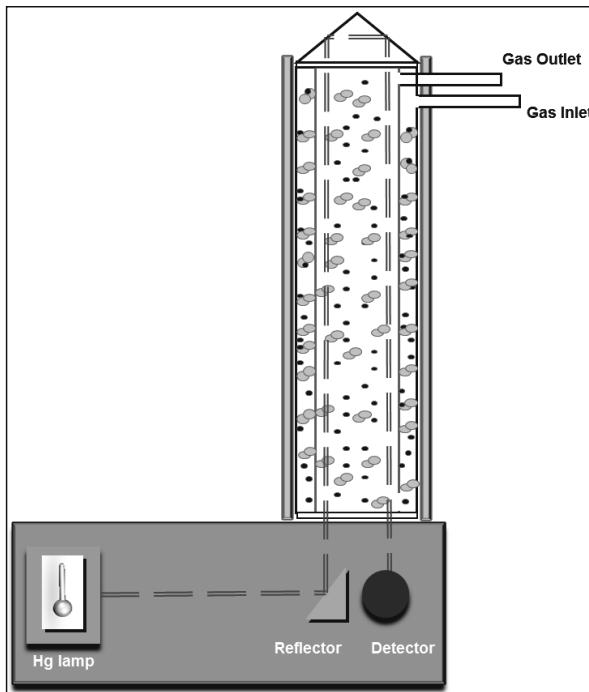


Bild 3: Quarzmessgaszelle bei 1.000 °C zur Konvertierung und gleichzeitiger Echtzeitmessung (patentiert)

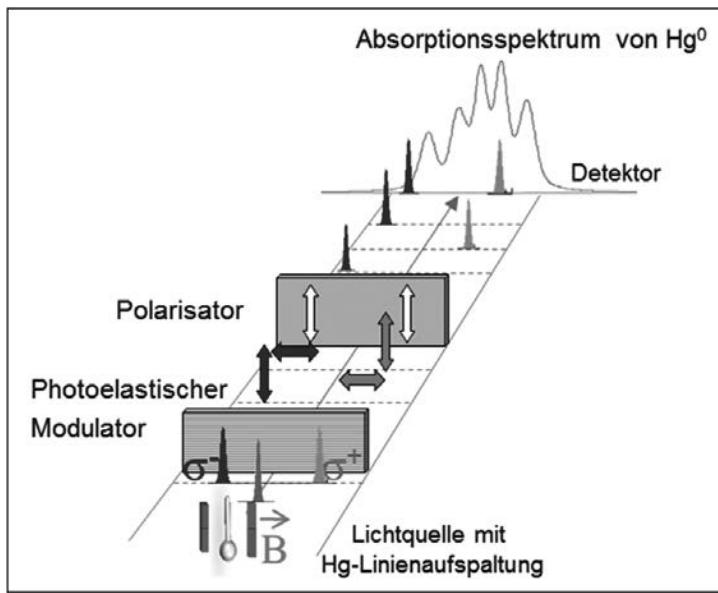


Bild 4: Zeeman-AAS Messprinzip Blau = Untergrundmessung;
Orange = Hg-Absorptionsmessung
Hg-Linienaufspaltung durch Magnetfeld an der Lichtquelle u.
anschließender Polarisation

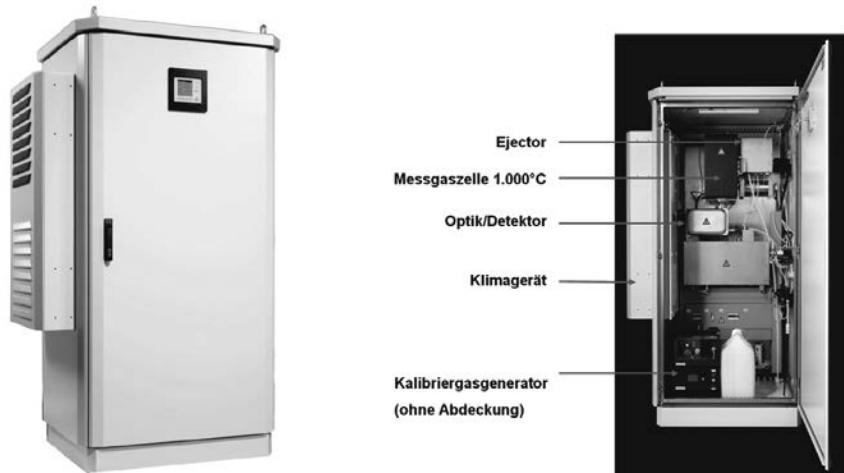


Bild 5: Schrankansicht (Outdoor-Variante, IP65) MERCEM300Z (außen u. innen)

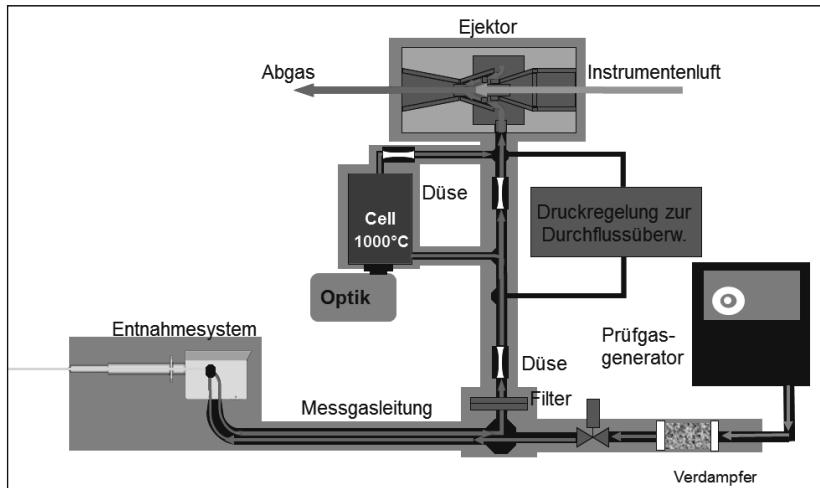


Bild 6: Vereinfachtes Stoffflussdiagramm der kontinuierlichen Hg-Messung mit Ejektor-Pumpe

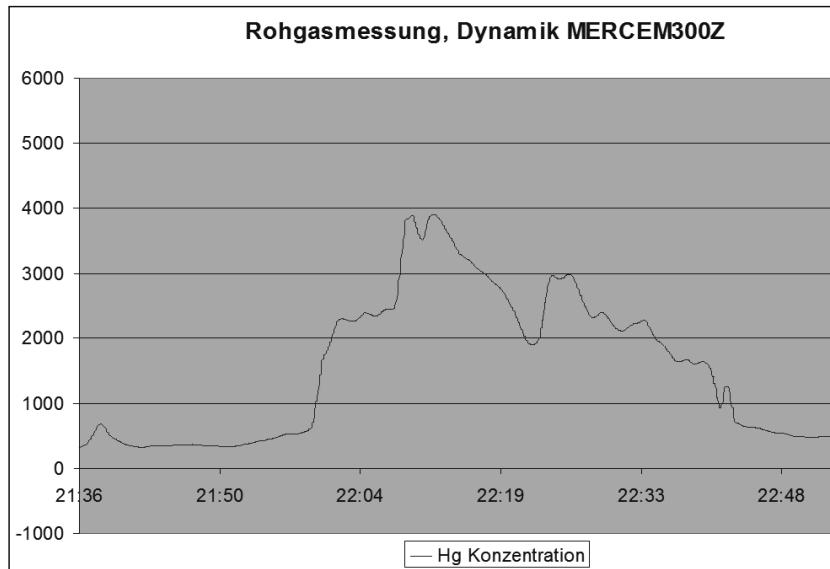


Bild 7: Zeitaufgelöster Hg-Peak mit schneller Ansprechzeit

Tabelle 1: Querempfindlichkeitstabelle typischer Störkomponenten

Störkomponente	Konzentration	QE auf die Hg-Messung
SO ₂	1000 mg/m ³	- 0.065 µg/m ³
H ₂ O	30 Vol%	0.060 µg/m ³
HCl	200 mg/m ³	keine QE
NO	300 mg/m ³	keine QE
NO ₂	30 mg/m ³	0.090 µg/m ³
O ₂	21 Vol-%	- 0.120 µg/m ³

Alle weiteren getesteten QE's < ± 0.05 µg/m³

Tabelle 2: Zusammenstellung der Daten eignungsgeprüfter AMS (EN 15267-3) für die kontinuierliche Hg-Messung, 2016, Quelle: www.qal1.de

Bez.	Hersteller	Messprinzip	Umwandlung	Feldtests u. Messgasleitungslängen
SM-4	Mercury Instruments GmbH	CVAAS	- Verdünnung 1/50 - kat. Reduktion - Amalgamierung	SMVA 13.-, 17.-, 30.-, 15 m Braunkohle 27. BlmSchV. 19,5 m Zement TA Luft
AR602 Z / Hg AR602 Z / N Hg*	OPSIS AB	UV - DOAS mit externer Messzelle	- kat. Reduktion	AVA 27. BlmSchV. 10 m Braunkohle 15 m Zement
MERCEM300Z	SICK AG	Zeeman AAS	- Reduktion bei 1.000 °C	AVA 27. BlmSchV. 35 m Steinkohle 35 m Zement 35 m
HM 1400 TRX	Durag GmbH	2-Strahl UV CVAAS	- kat. Reduktion - Gaskühler	AVA 4.-, 13.-, 17.-, 27.-, 10 m Kraftwerk BlmSchV. 4 m Zement 24 m

SMVA: Sondermüllverbrennungsanlage

AAS: Atomic Absorption Spectroscopy

AVA: Abfallverbrennungsanlage

DOAS: Differentielle, optische Absorptionsspektroskopie

* Feldtest nur an Siedlungsabfallverbrennungsanlage!

CVAAS: Cold Vapour Atomic Absorption Spectroscopy

Tabelle 3: Vergleich eignungsgeprüfter AMS (EN 15267-3) für die kontinuierliche Hg-Messung, 2016

Bez.	Hersteller	Messbereiche [$\mu\text{g} / \text{m}^3$]	NWG	MU	WI	Einschränkungen	Hinweise
SM-4	Mercury Instruments	0 – 30/ 45 / 100	< 0,01	10,2	1	Einstellzeit wurde nicht erfüllt	MU: 12,7 % bezogen auf Grenzwert von 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
AR602 Z / Hg AR602 Z/N Hg	OPSIS	0 – 45 / 100	k.A.	10,7 7,8	2 3	Einstellzeit wurde nicht erfüllt	SO ₂ muss zur QE-Kompensation gemessen werden
MERCEM300Z	SICK	0 – 10 / 45 0 – 100 / 1.000	< 0,05	2,3	6	keine	3 Monate WI im Messbereich 0 – 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
HM 1400 TRX	Durag	0 – 45 / 75	< 1,0	8,4	3	keine	Prüfgasgenerator alle 3 Monate erforderlich

NWG: Nachweisgrenze in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ lt. Hersteller bzw. TÜV-Bericht

MU: Messunsicherheit in % bezogen auf den Grenzwert 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

WI: Wartungsintervall in Monaten

Quellenangaben:

- [1] Braun, H., Metzger, M., Vogg, H.: Zur Problematik der Quecksilberabscheidung aus Rauchgasen von Müllverbrennungsanlagen, Müll und Abfall 2/86, 1989, S. 89-95
- [2] Commission of the European Communities: Communication from the Commission to the Council and the European Parliament, "Community Strategy Concerning Mercury", COM (2005) final, Brussels, 28. Jan. 2005
- [3] Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungs- und Gasturbinenanlagen - 13. BImSchV)
- [4] Emissionen aus stationären Quellen. Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen; Deutsche Fassung EN 14181: 2004
- [5] European Communities: „Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the Incineration of Waste”, Official Journal of the European Communities, L332/91, (28. Dezember 2000)
- [6] European Communities: „Directive 2001/80/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2001 on the limitation of emissions of certain pollutions onto the air from large combustion plants”, Official Journal of the European Communities, L309/1, (27. November 2001)
- [7] Gutberlet, H. et al.: Behavior of Mercury in Air Pollution Control Devices on Coal-Fired Utility Boilers, Reaction Engineering International, Salt Lake City, Utah 84101, prepared for Power Production in the 21st Century: Impacts of Fuel Quality and Operations, Engineering Foundation Conference, Snowbird, UT, October 28-November 2, 2001, Online-Ausgabe: <http://www.reaction-eng.com/downloads/mercury.pdf>
- [8] RICHTLINIE 2000/76/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 4. Dezember 2000 über die Verbrennung von Abfällen
- [9] RICHTLINIE 2001/80/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. Oktober 2001 zur Begrenzung von Schadstoffemissionen von Großfeuerungsanlagen in die Luft

- [10] Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen – 17. Blm-SchV)
- [11] Umweltlexikon: Quecksilber, Online-Ausgabe: © Copyright 1995 – 2011, <http://www.umweltdatenbank.de/lexikon/quecksilber.htm>
- [12] US Food and Drug Administration: "Mercury Levels in Commercial Fish and Shellfish (1990 – 2010)", Online-Ausgabe: <http://www.fda.gov/food/foodsafety/product-specificinformation/seafood/foodborne病原菌contaminants/methylmercury/ucm115644.htm>
- [13] Wikipedia: Die freie Enzyklopädie, Zeeman Effekt, <http://de.wikipedia.org/wiki/Zeeman-Effekt>
- [14] Welz, Bernhard, Sperling, Michael: Atomic Absorption Spectrometry, Third Completely Revised Edition, Wiley-VCH Verlag Weinheim, 1999
- [15] Ganeyev, A. A., & Sholupov, S. E. (1992 October) New Zeeman atomic absorption spectroscopy approach for mercury isotope analysis. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy* : 47 (11), 1325-1338. Elsevier.
- [16] Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen – Teil 3: Mindestanforderungen und Prüfprozeduren für automatische Messeinrichtungen zur Überwachung von Emissionen aus stationären Quellen; Deutsche Fassung EN 15267-3:2007
- [17] Internetadressen:
 - <http://www.sick.com/group/DE/home/solutions/industries/waste/Seiten/waste.aspx>
 - <http://www.qal1.de/de/systeme.htm>
 - <http://www.umweltbundesamt.de/luft/messeinrichtungen/kontemi.htm>

Langzeitprobenahme – eine zuverlässige Methode zur sicheren Überwachung von Quecksilber im Zuge der BVT-Grenzwert-Diskussion

Dipl.-Phys. **Jürgen Reinmann**,
Environnement S.A Deutschland, Bad Homburg

Kurzfassung

Es gibt weltweit politische Bewegungen Quecksilberemissionen und den damit verbundenen Schädigungen von Natur, Umwelt und Mensch zu minimieren. Auf globaler Ebene strebt, seit der Verabschiedung der Minamata-Konvention im Oktober 2013¹, die Weltgemeinschaft an, die Gesundheitsrisiken zu verringern. Das Erreichen der geforderten Ziele setzt eine Reduzierung der Quecksilberemissionen, die Einführung von niedrigeren Emissionsgrenzwerten und damit verbunden neue Monitoring-Technologien voraus.

In der EU ist die Überarbeitung des Merkblatts zur besten verfügbaren Technik (BVT-Merkblatt) mit dem Titel „Großfeuerungsanlagen“ so gut wie abgeschlossen. Der Schlussentwurf (Final Draft) wurde im Juni 2016 veröffentlicht². In den BVT Schlussfolgerungen werden für neue Steinkohlekraftwerke (> 300 MW_{th}) Jahresmittelwerte von 1 – 2 µg/Nm³ genannt. Laut dem Entwurf sind die Quecksilberemissionen solcher Anlagen kontinuierlich zu erfassen. Die Überwachung solcher Jahresmittelwerte mit Hilfe von Langzeitprobenahme mittels Hg-Trap (Sorbent Trap Monitoring Systems – STMS) als Alternative zu Hg-Analysatoren ist bereits ausdrücklich erwähnt.

Das erwähnte Verfahren ist in den USA bereits als Performance Specification 12 B (PS 12B)^{3,4} standardisiert und ist als gleichwertiges Verfahren zur kontinuierlichen Bestimmung der Quecksilberemissionen aus Kohlekraft- und Zementwerken akzeptiert.

In Europa wird seit September 2013 von der WG8 des TC264 eine CEN/TS zur Messung der Quecksilberemissionen mittels Probenahme auf Hg-Traps (Hg-Trap) erarbeitet. Die Veröffentlichung dieser CEN/TS soll Ende 2016, spätestens Anfang 2017, erfolgen.

In dieser Präsentation werden Anforderungen der BVT-Schlussfolgerungen und der zukünftigen CEN/TS zur Quecksilberemissionsmessung vorgestellt. Weiterhin wird das AMESA M-System, welches entsprechend den Anforderungen nach PS 12B konstruiert wurde, beschrieben und die damit gewonnenen Ergebnisse im Konzentrationsbereich von 1 – 5 µg/Nm³ vorgestellt.

Anforderungen des BVT-Merkblattes Großfeuerungsanlagen

In Deutschland wird die kontinuierliche Überwachung von Quecksilberemissionen durch die 13. und 17. BImSchV bereits seit Jahren vorgeschrieben. In Europa ist hierfür die Industrie-emissionsrichtlinie 2010/75/EU (IED)⁵ verbindlich. Diese Richtlinie legt jedoch zurzeit für Kohlekraftwerke europaweit keine verbindlichen Grenzwerte fest. In dem im Juni 2016 veröffentlichten Schlussentwurf des BVT-Merkblattes Großfeuerungsanlagen sind in den Schlussfolgerungen bezüglich der Überwachung der Quecksilberemissionen als BVT jedoch die Überwachungsfrequenzen laut Tabelle 1 beschrieben.

Tabelle 1: BVT Emissionsmessungen und Messfrequenzen (Auszug aus Tabelle BAT 3ter.)

Schadstoff	Anlagentyp	Feuerungswärmeleistung	Anzuwendende Normen	Überwachungsfrequenz
Hg	Stein- und/oder Braunkohle inkl. Mit-verbrennungs-anlagen	< 300 MW _{th}	EN 13211	Einmal alle 3 Monate ⁽⁸⁾ (¹⁸)
		≥ 300 MW _{th}	EN Fachgrundnormen und EN14884	Kontinuierlich ⁽⁹⁾ (^{9bis})

(⁸) Wenn die Emissionen nachweislich stabil genug sind, darf bei jeder Änderung der Brennstoff-/Abfall-Eigenschaften eine Einzelmessung erfolgen, jedoch mindestens einmal im Jahr.

Für Mitverbrennungsanlagen mit Stein- und Braunkohle, fester Biomasse und / oder Torf muss für die Messfrequenz auch Teil 6 von Anhang VI der Industrie-Emissions-Richtlinie berücksichtigt werden.

(⁹) Wenn die Emissionen nachweislich stabil genug sind, darf bei jeder Änderung der Brennstoff-/Abfall-Eigenschaften eine Einzelmessung erfolgen, jedoch mindestens einmal im Jahr.

(^{9bis}) Alternativ darf eine kontinuierliche Probenahme in Verbindung mit regelmäßiger Analyse über die gesamte jeweilige Probenahmedauer, z.B. mit Hilfe von standardisierten Überwachungsverfahren (*Sorbent Trap Monitoring Method*), erfolgen.

(¹⁸) Bei Anlagen, die an weniger als 1.500 Stunden im Jahr betrieben werden, darf die Überwachungsfrequenz auf einmal im Jahr reduziert werden.

Die als BVT-assozierten jährlichen Hg-Emissionswerte (BAT-AEL's) sind im BVT-Merkblatt für alle Anlagen mit $\leq 10 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ angegeben (Tabellen 2 und 3).

Tabelle 2: BVT-assozierte Emissionswerte für Hg-Emissionen in die Luft bei Feuerung von Steinkohle

Feuerungswärmeleistung (MW _{th})	BVT-assozierte Emissionswerte (µg/Nm ³)	
	Jährlicher Mittelwert oder Mittelwert der pro Jahr erfassten manuellen Abgasproben	
	Neuanlage	Altanlage
< 300	< 1 - 3	< 1 - 9 (2)
≥ 300	< 1 - 2	< 1 - 4 (2)
(2) Das untere Ende der BVT assoziierten Emissionswerte kann bei Anwendung von Hg-spezifischen Minderungsmaßnahmen erreicht werden.		

Tabelle 3: BVT-assozierte Emissionswerte für Hg-Emissionen in die Luft bei Feuerung von Braunkohle

Feuerungswärmeleistung (MW _{th})	BVT-assozierte Emissionswerte (µg/Nm ³)	
	Jährlicher Mittelwert oder Mittelwert der pro Jahr erfassten Abgasproben	
	Neuanlage	Altanlage
< 300	< 1 - 5	< 1 - 10 (2)
≥ 300	< 1 - 4	< 1 - 7 (2)
(2) Das untere Ende der BVT assoziierten Emissionswerte kann bei Anwendung von Hg-spezifischen Minderungsmaßnahmen erreicht werden.		

Laut Artikel 15 Absatz (3) der IED sind zukünftige Emissionsgrenzwerte so festzulegen, dass sich Betriebswerte, innerhalb oder unter dem von der Schlussfolgerung bei Anwendung von BVT festgestellten Emissionswertebereiche (Normalbetrieb), einstellen.

Das BVT-Merkblatt Großfeuerungsanlagen soll im Frühjahr 2017 veröffentlicht werden. Die in den Schlussfolgerungen genannten Emissionswerte sind spätestens 4 Jahre nach der Veröffentlichung in bestehende Anlagen in der EU grundsätzlich einzuhalten. Hier sind insbesondere die neuen Jahres-Emissionsgrenzwerte für Hg zu beachten.

Messmethode

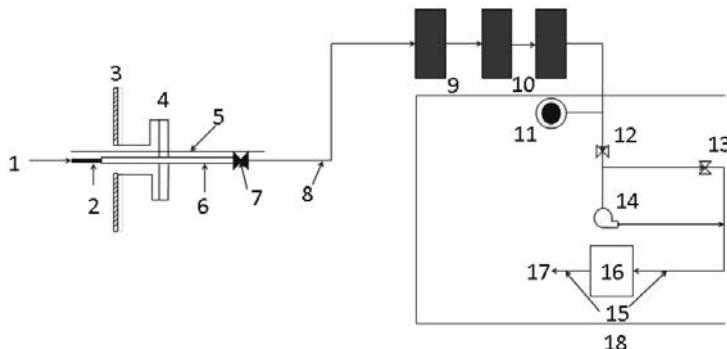
Laut IED sind für die Messtechniken CEN-Normen und falls keine CEN-Normen existieren ISO- oder nationale Normen anzuwenden.

Aufgrund des gestiegenen Interesse in der EU wurde daher die Normierungsarbeit für die Messmethode, welche in den USA bereits als Performance Specification PS12 B existiert, in

der WG 8 des TC264 begonnen. Diese Arbeit ist fast abgeschlossen und der Standard soll innerhalb der nächsten Monate als CEN/TS veröffentlicht werden.

Da die Inhalte von internen Normenentwürfen nicht veröffentlicht werden dürfen, sind die folgenden Beschreibungen Übersetzungen aus der PS 12 B. Inhaltlich sind diese jedoch in gleicher Art in den Normenentwurf eingearbeitet.

Das angewandte Verfahren beruht auf einer Teilabsaugung des Rauchgases mit anschließender Sammlung des elementaren und ionisierten Quecksilbers in zwei parallel angeordneten Hg-Traps (Bild 1).



- | | | | |
|---------------------|----------------------|-------------------|-----------------------|
| 1. Gas Eintritt | 2. Hg-Trap | 3. Kaminwand | 4. Flansch |
| 5. Temperatursensor | 6. Sonde | 7. Absperrventil | 8. Probenahme-leitung |
| 9. Kondensatfalle | 10. Trocknungsmittel | 11. Drucksensor | 12. Absperrventil |
| 13. Regelventil | 14. Pumpe | 15. Thermoelement | 16. Durchflussmesser |
| 17. Austritt | 18. Bedieneinheit | | |

Bild 1: Sorbent Trap Monitoring System (es ist exemplarisch nur der Aufbau mit einem Hg-Trap dargestellt).

Die Hg-Traps sind zum Zweck der Qualitätssicherung in 3 Sektionen eingeteilt (Bild 2). Die erste Sektion ist die eigentliche Probenahme-Sektion. Die zweite Sektion ist die sogenannte Durchbruchs-Sektion und die dritte Sektion ist die Spike-Sektion, in der vor der Probenahme eine bekannte Menge elementares Quecksilber injiziert (gespiked) wird. Nach der Probenahmezeit, von üblicherweise 1 bis zu 4 Wochen, werden die Hg-Traps ausgetauscht und jede Sektion getrennt, z.B. mittels thermischer Desorption und anschließender Analyse durch Atomabsorptions-Spektroskopie, analysiert.



Bild 2: Hg-Trap

Tabelle 3: Qualitätsanforderungen laut PS12 B und CEN/TS-Entwurf (Auszug)

QA-Anforderung	Anforderung	Wiederhol-frequenz	Konsequenzen, wenn nicht erfüllt
Lecktest vor Beginn der Probenahme	≤ 5 % des Start-Probenahmedurchflusses	Vor der Probenahme	Probenahme darf nicht begonnen werden, bis der Lecktest erfolgreich war.
(a) Lecktest nach der Probenahme	≤ 5 % des mittleren Probenahmedurchflusses während der Probenahme	Nach der Probenahme	Die Probenahme ist ungültig oder falls gewisse Voraussetzungen erfüllt sind, kann das Ergebnis eines Hg-Trap verwendet werden (siehe Kap. 12)
(b) Hg-Durchbruch in Sektion 2	≤ 5 % der Hg-Masse von Sektion 1 für Hg-Konzentrationen > 1 µg/m ³ ; ≤ 10 % der Hg-Masse von Sektion 1 für Hg-Konzentrationen ≤ 0.5 µg/m ³	Jede Probenahme	Die Probenahme ist ungültig oder falls gewisse Voraussetzungen erfüllt sind, kann das Ergebnis eines Hg-Trap verwendet werden (siehe Kap. 12)
(c) Verhältnis von Hauptvolumenstrom im Kamin zu Probenahmedurchfluß	Das stündliche Verhältnis darf nicht mehr als 25 % von dem Verhältnis zu Beginn der Probenahme abweichen	Jede Stunde während der Probenahme (Mindestanforderung)	Die Probenahme ist ungültig oder falls gewisse Voraussetzungen erfüllt sind, kann das Ergebnis eines Hg-Trap verwendet werden (siehe Kap. 12)
(d) Wiederfindungsrate des Probenahmespikes von Sektion 3	75 % - 125 % der Spikemenge	Jede Probenahme	Die Probenahme ist ungültig oder falls gewisse Voraussetzungen erfüllt sind, kann das Ergebnis eines Hg-Trap verwendet werden (siehe Kap. 12)
Relative Abweichung der gemessenen Hg-Konzentration der beiden Hg-Trap	≤ 10% Relative Abweichung (RA), bei einer mittleren Konzentration von > 1.0 µg/m ³ ≤ 20% RA bei einer mittleren Konzentration von ≤ 1.0 µg/m ³ Das Ergebnis ist auch akzeptabel wenn die absolute Differenz zwischen den Ergebnissen der gepaarten Hg-Trap ≤ 0.03 µg/m ³ ist.	Jede Probenahme	Die Probenahme ist entweder ungültig oder das Ergebnis des Hg-Traps mit der höheren Konzentration wird verwendet.

Bei sich änderten Volumenstrom im Kamin, muss die die Absaugung volumen-proportional erfolgen.

Für die Probenahme und die späteren Analyseergebnisse gelten die in Tabelle 3 genannten Qualitätsanforderungen. Falls alle Qualitätsanforderungen erfüllt sind, wird der Mittelwert der gemessenen Konzentrationen der beiden Hg-Traps als Messwert verwendet.

Für den Fall, dass eines der beiden Hg-Traps

- (a) den Lecktest nach der Probenahme nicht besteht;
- (b) einen zu hohen Durchbruch in Sektion 2 hat;
- (c) das Verhältnis von Hauptvolumenstrom zu Probenahmedurchfluss nicht eingehalten wurde; oder
- (d) die Wiederfindungsrate des Spikes der Sektion nicht den Anforderungen entspricht, aber das zweite Hg-Trap erfüllt alle dieser 4 genannten Anforderungen, so kann die gemessene Konzentration dieses Hg-Traps durch den Faktor 0,9 geteilt werden unter Bezug der Annahme das die maximale relative Abweichung 10 % betragen darf. (Auszug aus PS 12 B und Normentwurf).

Systembeschreibung

Das AMESA-M Langzeit-Probenahmesystem (Bild 3) dient der kontinuierlichen Erfassung der Quecksilberemissionen. Dieses System ist eine Weiterentwicklung des bewährten AMESA D-Systems^{6,7}, welches für die kontinuierliche Emissionsüberwachung von Dioxinen /Furanen und PCB's in Rauchgasen entwickelt wurde.

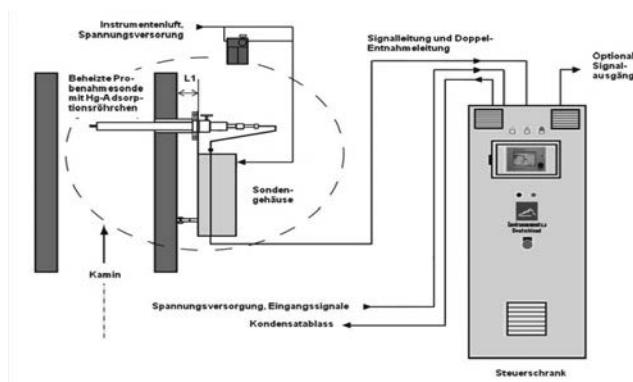


Bild 3: AMESA M Funktionsprinzip

Das AMESA - M System besteht aus einer beheizten Entnahmesonde und einer Prozesssteuerung. Durch die Sonde (Bild 4), welche mit 2 Hg-Traps bestückt ist, wird entsprechend PS 12B, ein Teilvolumen des Rauchgases unter Volumenproportionalen Bedingungen abgesaugt.

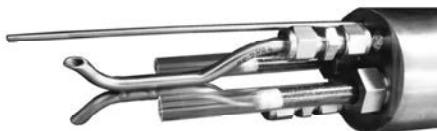


Bild 4: Gepaarte Hg-Traps am Sondeneingang

Durch die Anordnung der Hg-Traps am Sondeneingang sind Verluste in der Probenahmeleitung somit ausgeschlossen.

Die Durchflussraten durch die Hg-Traps werden abhängig von den Kundenanforderungen zwischen 0,1 bis 1,5 l/min je Hg-Trap eingestellt.



Bild 5: AMESA M Touch-Panel Bedieneinheit

hängig von Gastemperatur und –druck und berechnet das abgesaugt Probenahmeverolumen.

Die Bedienung des Systems erfolgt über einem im Steueraufbau integrierten Touch-Panel (Bild 5). Der im System integrierte Controller speichert verschiedene Probenahmewerte, welche nach der bis zu 4-wöchigen Probenahme als Protokoll auf einen USB-Stick kopiert

Nach der Sonde fließt das Rauchgas durch den Entnahmeschlauch bis zum Steueraufbau zur genauen Erfassung des Probenahmeverolumens.

Hierfür wird das Gas, in einem Kühler mit doppelten Wärmetauscher, durch Abkühlung auf 5°C, getrocknet. Danach fließt das Rauchgas durch einen wartungsaarmen thermischen Massendurchflussregler. Dieser erfasst und regelt den Massendurchfluss unab-

werden können. Nach jeder Probenahmeperiode werden die Hg-Traps ausgetauscht und in einem zertifizierten Labor, bzw. mit einem Quecksilberanalysator, analysiert.

Anwendung und Ergebnisse

Nach ersten Validierungstests und Langzeitprobenahmen⁸ wurde das AMESA M System in mehreren Zementwerken und Steinkohlekraftwerken installiert. In den USA muss für jedes installierte Emissionsmessgerät ein sogenanntes "Relatives Genauigkeitstestaudit" (RATA) erfolgreich durchgeführt werden. Erst danach können die Emissionsmessgeräte für offizielle Messungen verwendet werden. Dieser Test ist einmal pro Jahr zu wiederholen.

Tabelle 4: Ergebnisse eines RATA-Tests in einem Zementwerk

Datum	Uhrzeit	Hg-Konzentration SRM ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	Hg-Konzentration AMESA M ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	Differenz ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)
22.10.2013	08:45-09:15	3,42	3,52	-0,10
22.10.2013	10:20-10:50	2,79	3,00	-0,21
22.10.2013	12:05-12:35	2,75*	2,06*	0,69*
22.10.2013	13:30-14:00	2,41	2,56	-0,15
22.10.2013	14:45-15:15	2,55	2,12	0,43
22.10.2013	16:24-16:54	2,83	2,72	0,11
23.10.2013	08:10-08:40	3,83	3,21	0,62
23.10.2013	09:47-10:17	3,08	2,70	0,38
23.10.2013	15:30-16:00	2,77	2,71	0,06
24.10.2013	08:00-08:30	3,42	3,31	0,11
Mittelwert		3,01	2,87	0,14

*Ergebnis nicht zur Auswertung verwendet, da als Ausreiser definiert

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse eines RATA-Tests mit dem AMESA M System in einem Zementwerk dargestellt.

Die Standardabweichung während dieses Tests betrug: $0,28 \text{ Hg } \mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Die relative Genauigkeit war 11.86 % und erfüllte somit die Anforderungen in den USA von maximal 20 %.

Bei einer Installation in einem Steinkohlekraftwerk in Kentucky (USA) konnte selbst unter schwierigsten Rauchgasbedingungen demonstriert werden, dass solch ein System stabil arbeiten und gute Ergebnisse liefern kann.

Die Rauchgasbedingungen in dieser Anlage produzieren starke Ablagerungen auf allen Einbauten. Für solche Einsätze werden in den USA über den Teil der Hg-Traps, welche im Kamin sind, Schutzrohre (sogenannte „Trap-Shields“, Bild 6) montiert. Dies soll den Eintrag von Sedimenten und bei wassergesättigten Abgasen, den Eintrag von Tröpfchen verhindern. Zusätzlich wurde der Probenahmedurchfluss auf 0,2 l/min verringert um Probenahmezeiten von mehreren Tagen zu ermöglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.



Bild 6: Ablagerungen auf dem Schutzrohr

Der Einsatz solcher Schutzrohre wird jedoch diskutiert, da die Ablagerungen einen Einfluss auf die Genauigkeit des Verfahrens haben können. Hierzu sind noch weitere Untersuchungen notwendig.

Tabelle 5.: Ergebnisse von Langzeit-Probenahme unter schwierigsten
Rauchgasbedingungen

Datum	Probe- nahme- volumen (NL)	Hg 1. Sektion (ng)	Hg 2. Sektion (ng)	Durch- bruch (%)	Spike (%)	Konz. ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	Relative Abwei- chung (%)	Mittlere Konz. ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	Berichtete Konz. ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)
21.4. – 28.4.14	2331	3965,72	0,00	0,0	92,6	1,70	4,4	1,78	1,78
	2331	4335,09	0,00	0,0	107,2	1,86			
28.4. – 2.5.14	1231	2874,33	2,11	0,1	103,1	2,34	4,2	2,34	2,34
	1231	2643,72	0,00	0,0	101,0	2,15			
2.5. – 12.5.14	2633	4395,91	33,92	0,8	95,9	1,68	1,2	1,66	1,66
	2633	4264,13	57,61	1,4	93,5	1,64			
15.5. – 21.5.14	2803	4969,28	5,41	0,1	98,3	1,77	2,0	1,74	1,74
	2803	4777,02	5,41	0,1	101,3	1,71			

Zusammenfassung

Es gibt weltweit eine Tendenz zur Reduzierung der Hg-Emissionen und hierbei verbunden zur Einführung niedrigerer Emissions-Grenzwerte für Industrieanlagen.

Dies wurde in den USA bereits für die Zement- und Kohlekraftwerke umgesetzt. Der Einsatz von Langzeitprobenahmesysteme (STMS) für die kontinuierliche Überwachung der Hg-Emissionen hat sich hier etabliert. Dabei wurden mit solchen Systemen hohe Verfügbarkeiten auch unter extremen Rauchgasbedingungen erreicht und auch die gute Vergleichbarkeit zur Standard-Referenz-Methode demonstriert. Aufgrund der positiven Erfahrungen haben sich mehr als die Hälfte der Anlagenbetreiber für den Einsatz dieser Technologie zur Überwachung der gesetzlichen Grenzwerte entschieden.

Auch in Europa wird entsprechend dem letzten Entwurf des BVT-Merkblatts Großfeuerungsanlagen, erstmalig die kontinuierliche Überwachung der Hg-Emissionen für mehrere Anlagen-

arten verbindlich vorgeschrieben werden. Dabei werden ähnlich niedrige Grenzwerte wie in den USA eingeführt. Dies setzt neue Herausforderungen an die anzuwendende Messtechnik. Der Einsatz von Langzeitprobenahmesystemen ist bereits ausdrücklich erwähnt.

Die abschließenden Normierungsarbeiten der WG 8 unterstützen diese Möglichkeit und werden auch in Europa zukünftig zum Einsatz solcher Systeme führen.

¹ Minamata Konvention, <http://www.mercuryconvention.org/Convention>

² http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/LCP_FinalDraft_06_2016.pdf

³ Portland Cement Rules, (9.9.2010) <http://www.epa.gov/mercury/regs.htm#air>,

⁴ Mercury Air Toxic Standards for power Plants, Final rule (21.12.2011),
<http://www.epa.gov/mats/actions.html>

⁵ Industrial Emission Directive 2010/75/EU,
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=OJ:L:2010:334:TOC>

⁶ Funcke W., Linnemann H. and Philipp Ch. (1993) *Chemosphere* 26: 2097-2101.

⁷ Becker E., Reinmann J., Rentschler W., Mayer J. (2000) *Organhalogen Compounds*; 49: 21-26

⁸ Reinmann J., (2014) VDI Konferenz Anlagenbezogenes Monitoring

Anforderungen an ein automatisches Messsystem zur Bestimmung von PM_x aus Emissionsquellen ohne gravimetrische Kalibrierung

Requirements of a CEMS for PM_x without QAL2 gravimetric calibrations

Dr. rer. nat. **Alexander Schladitz**,
SICK Engineering GmbH, Ottendorf-Okrilla b. Dresden

Kurzfassung

Der Vortrag analysiert die zukünftigen Anforderungen für ein AMS. Durch den Einsatz effizienter Filtertechniken und aufgrund strengerer Emissionsgrenzwerte nach 13. BImSchV. und 17. BImSchV. sinkt die Gesamtstaubmassenkonzentration industrieller Anlagen immer weiter. Dadurch steigen die Aufwände für eine erfolgreiche Erstkalibrierung (QAL2) und jährliche Funktionsüberprüfung (AST) nach EN 14181 gegenüber dem gravimetrischen Standardreferenzverfahren (SRM). Damit ergibt sich die Anforderung einer universellen staubunabhängigen Kalibrierkurve anstatt einer herkömmlichen gravimetrischen Vergleichsmessung. Zusätzlich gibt es Anfragen von Kunden und Anlagenbetreibern Indikatorwerte für den Filterverschleiß und den optimalen Produktions- und Verbrennungsprozess bereitzustellen. Die zweite und dritte Anforderung für ein zukünftiges AMS sind demnach neben der Gesamtstaubmassenkonzentration ebenfalls kontinuierlich die Korngrößenverteilung, z.B. in den Fraktionen PM₁₀, PM_{2,5} und PM₁ sowie kleinste Staubmassenkonzentrationen <100 µg/m³ messen zu können. Um die Kosten der Anlagenbetreiber für ein AMS zu reduzieren, ist die vierte Anforderung ein einfach handhabbares in-situ Messgerät (z.B. in Lanzenform).

Abstract

The presentation analyses future requirements of a CEMS. Total mass concentration values of industrial plants are falling steadily due to efficient filter technologies and stricter emission limit values. Therefore, efforts are increasing for a successful first calibration and validation of the CEMS (QAL2) and annual surveillance test (AST) according to EN 14181. Thus, an universal dust-independent calibration curve instead of a manual gravimetical measurement is one requirement of a future CEMS. There's a need for plant operators and customers for

indication values to register loss of filter efficiency and for optimizing the burning process. Thus, the second and third requirement is to measure the particle size distribution as fractions of PM_{10} , $PM_{2,5}$ and PM_1 down to very low dust concentrations ($<100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) in addition to the total mass concentration. The fourth requirement is an easy manageable in-situ CEMS, e.g. lancet shaped, to reduce operating costs of the plant operator.

1. Einleitung

Durch den Einsatz hocheffizienter Filtertechniken, z.B. Elektrofilter bei Braunkohlekraftwerken und Gewebefilter bei Müllverbrennungsanlagen sinkt die Gesamtstaubmassenkonzentration industrieller Anlagen immer weiter. Gleichzeitig bestehen die internationalen, europäischen und nationalen Interessengemeinschaften auf die Durchsetzung strengerer Emissionsgrenzwerte. So betrug 2007 der Emissionsgrenzwert für Feuerungsanlagen für feste Brennstoffe nach 13. BlmSchV. noch $20 \text{ mg}/\text{m}^3$, während er mittlerweile auf $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ abgesenkt wurde. Bei den Abfallverbrennungsanlagen nach 17. BlmSchV. wurde der Grenzwert im gleichen Zeitraum ebenfalls um die Hälfte auf mittlerweile $5 \text{ mg}/\text{m}^3$ abgesenkt. Es ist daher absehbar, dass die von den Anlagenbetreibern einzuhaltenden Emissionsgrenzwerte weiter sinken. Ähnliche Entwicklungen sind auch bei Kraftfahrzeugen zu beobachten. Zur Erzeugung geringerer Partikelemissionen wurde versucht den Verbrennungsvorgang in Fahrzeugenmotoren weiter zu optimieren und bei der Abgasnachbehandlung wurden dafür Partikelfilter eingesetzt. Auch hier gerät die konventionelle Opazitätsmessung (Trübungsmessung) an Motorprüfständen an ihre Grenzen und es hielt eine neue Technologie samt Messgröße (Gesamtpartikelanzahlkonzentration der nicht-flüchtigen Bestandteile $>23 \text{ nm}$) Einzug.

In der Praxis ist die Kalibrierung eines automatischen Messsystems gegenüber dem gravimetrischen Standardreferenzverfahren (SRM) nach [1] aufgrund der Staubkonzentrationen hinter der Abgasreinigungsanlage in der Nähe von Null ein schwieriges und langwieriges und damit teures Unterfangen für den Anlagenbetreiber. Dabei werden enorme Anstrengungen unternommen, z.B. durch das Eindüsen von zusätzlichem Staub oder durch Verringerung der Effizienz der Abgasreinigungsanlage, die Staubkonzentration künstlich zu erhöhen, um so den SRM-Messwert über die Bestimmungsgrenze zu bringen. Alternativ erlaubt der Gesetzgeber die Erhöhung der Probenahmedauer des SRM zur besseren Quantifizierung sehr geringer Staubmassenkonzentrationen oder die Verwendung sogenannter Ersatzstoffe deren Partikelgrößenverteilung ähnlich dem des Abgases entspricht. Dies sind unserer Ansicht nach Übergangslösungen für einen neuen Technologieschritt, da sie nicht Lösungen für das

eigentliche Problem liefern sondern im Gegenteil die Kosten für die Anlagenbetreiber für die Erstkalibrierung oder jährliche Funktionsüberprüfung nach [2] unnötig in die Höhe treiben.

Studien von [3] zeigen das beim Großteil der untersuchten Anlagen, darunter zählen Kraftwerke auf Basis von Kohle, Öl und Holz, Zementindustrie, Schmelzen, Glasproduktion, Chemiebetriebe und Anlagen zur Abfallverbrennung, der Anteil von PM_{10} am Gesamtstaub 90% oder höher liegt (siehe Bild 1). Für $PM_{2.5}$ (siehe Bild 2) liegt der Anteil am Gesamtstaub bei 50 – 90%. Der entscheidende Unterschied am Anteil zwischen den Anlagen wird durch den Prozess selbst bestimmt, d.h. wurde etwas thermisch verbrannt, so sind die Partikel kleiner oder wenn es sich um einen mechanischen Prozess oder eine Mischung aus beidem handelt, ruft dies größere Partikel hervor. Eine zweite Studie von [4] durchgeführt an einem finnischen Kohlekraftwerk mit Rauchgasentschwefelung und Taschenfilter weist einen PM_1 Anteil von 62% auf, wobei das Maximum der Volumengrößenverteilung bei $0.68 \mu m$ liegt. Dabei wurde eine PM_{10} Massenkonzentration im Mittel von gerade einmal 0.12 mg/Nm^3 gemessen.

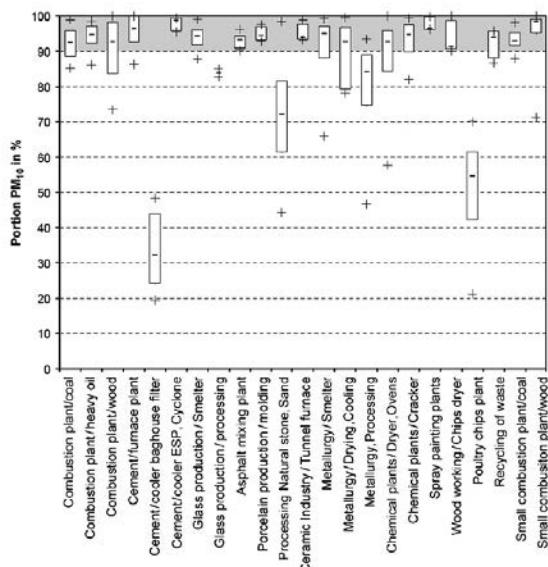


Bild 1: Anteil von PM_{10} am Gesamtstaub für untersuchte Anlagen (entnommen aus [3]).

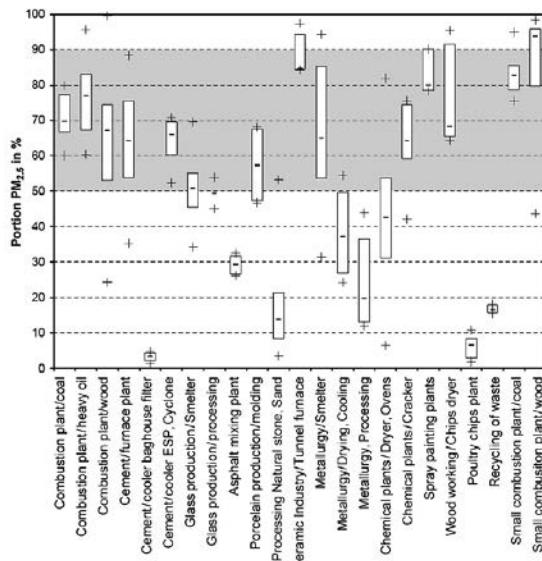


Bild 2: Anteil von PM_{2,5} am Gesamtstaub für untersuchte Anlagen (entnommen aus [3]).

Dies verdeutlicht wie wichtig es ist, neben der Gesamtstaubemission, zusätzlich die Fraktionen PM₁₀, PM_{2,5} oder gar PM₁ zu bestimmen.

Darüber hinaus gibt es Anfragen von Kunden und Anlagenbetreibern neben der Gesamtstaubmassenkonzentration ebenfalls kontinuierlich die Partikelgrößenverteilung, z.B. in den Fraktionen PM₁₀, PM_{2,5} und PM₁ messen zu wollen, um die Produktions- und Verbrennungsprozesse bzw. die Abgasreinigung weiter zu optimieren. Dies trägt auch zu einer Reduzierung der Immissionsbelastung in den umliegenden Gebieten dieser Anlagen bei. Zur Ermittlung der PM₁₀- und PM_{2,5}-Fraktionen in den Emissionen stationärer Quellen nach [6] oder im Rahmen der Ursachenermittlung für Immissionen von PM₁₀ und PM_{2,5} ist es notwendig, Feinstäube auch in den Abgasen industrieller Anlagen zu messen. Letztendlich leistet die kontinuierliche Überwachung der PM-Fraktionen einen wertvollen Beitrag für die Gesundheit des Menschen und damit einen individuellen Mehrwert. Es ist eine Frage der Zeit, wann sich auch in der Emissionsmessung Grenzwerte zu den genannten Fraktionen durchsetzen werden, sofern es eine Technologie gibt, die diese einfach und verlässlich bestimmen kann.

2. Stand der Technik

In diesem Kapitel werden eine Auswahl von derzeit verfügbaren Verfahren und Messprinzipien zur kontinuierlichen Messung der Staubkonzentration vorgestellt sowie die Grenzen des Verfahrens erläutert. Dabei wird zunächst auf die nichtklassierenden Verfahren und nachfolgend auf die klassierenden Verfahren eingegangen.

2.1 Nichtklassierende Verfahren

Transmissionsverfahren

Licht (meist monochromatische Quelle) durchstrahlt ein Gemisch aus Gas und Partikeln, dessen Intensität hauptsächlich durch die Partikel geschwächt wird. Je mehr Partikel sich im Lichtstrahl befinden, desto stärker ist die Lichtschwächung. Bei Verwendung eines Reflektors und einseitiger Empfangs- und Sendeeinheit, durchläuft der Lichtstrahl zweimal die Messstrecke (siehe Bild 3). Mithilfe eines halbdurchlässigen Spiegels wird die Intensität des ausgesandten Lichts I_0 am Monitorempfänger überwacht, um Fluktuationen der Quelle bei der geschwächten Signalintensität I zu berücksichtigen. Den Zusammenhang zwischen der Transmission (Verhältnis von I zu I_0) und der Staubmassenkonzentration liefert das Lambert Beer'sche Gesetz.

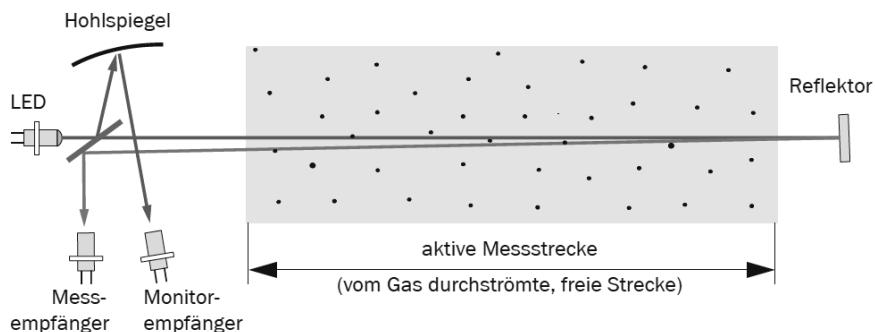


Bild 3: Prinzipskizze des Transmissionsverfahrens (Quelle: SICK AG).

Die Grenzen des Verfahrens liegen zum einen darin, dass aus der monochromatischen oder multispektralen Transmission keine Rückschlüsse auf die Partikelgröße geschlossen werden

kann. Im Gegenzug können verschiedene Partikelgrößenverteilungen im Abgas mit unterschiedlicher Wichtung zur gleichen Lichtschwächung führen. Damit muss dieses Verfahren bei jeder Anlage auf einen Massenkonzentrationswert, ermittelt mit dem Standardreferenzverfahren, kalibriert werden. Zum anderen ist das Verfahren sensitiv bei Änderung der Brennstoffart. Bei kleinen Partikelgrößen hinter hocheffizienten Filtern liegt die Transmission nahe 100% und somit an der Nachweisgrenze der Transmissionsmessgeräte. Kleine Änderungen im Transmissionssignal im Subprozentbereich bewirken hingegen eine Konzentrationsänderung von mehreren mg/m^3 . Aus diesem Grund ist das Verfahren für Staubkonzentrationen $>200 \text{ mg}/\text{m}^3$ ausgelegt.

Streulichtverfahren

Ein Lichtsender strahlt Licht (meist von einer Laserdiode) aus, das von den Partikeln im Gasgemisch gestreut und von einem empfindlichen Empfänger erfasst wird (siehe Bild 4). Dabei wird bei verschiedenen Geräten das Streulichtsignal aus unterschiedlichen Winkeln erfasst, z.B. 15° in Vorwärtsrichtung oder 165° in Rückwärtsrichtung. Die Überschneidung des Sendestrahls und des Empfangssegments definiert das Messvolumen im Kanal. Die Intensität des gestreuten Lichtes ist zwar um mehrere Größenordnungen geringer als die Intensität des ausgesendeten Lichts, jedoch kann die Verstärkung bis zu einer höheren Empfindlichkeit gegenüber dem Rauschen erfolgen. Dies ermöglicht eine deutlich geringere Nachweisgrenze als beim Transmissionsverfahren. Trotzdem ist die Streulichtintensität abhängig von der Größe und optischen Eigenschaften der Partikel und es ergeben sich unterschiedliche Kalibrierkurven für den Anlagentyp und Brennstoff.

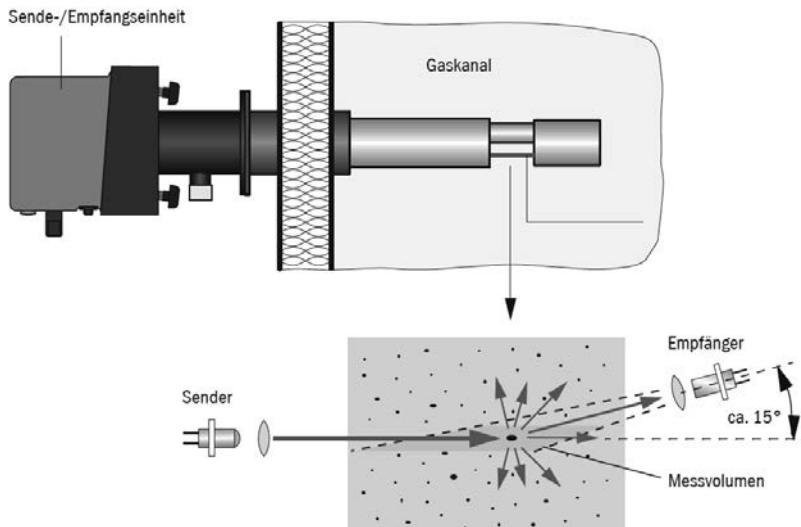


Bild 4: Prinzipskizze des Streulichtverfahrens (Quelle: SICK AG).

Es gibt noch eine Reihe weiterer nichtklassierender Verfahren, auf die nicht näher eingegangen werden soll, darunter zählen das triboelektrische Prinzip, die Beta-Abschwächung sowie die oszillierende Mikrowaage.

2.2 Klassierende Verfahren

Es gibt eine Reihe von klassierenden diskontinuierlichen Verfahren, die auf dem Impaktorprinzip (z.B. Jonas Impaktor) oder Vorabscheidung mit anschließender Wägung der Filter arbeiten. Auf diese soll hier nicht eingegangen werden.

Elektrischer Niederdruckimpaktor

Das Messprinzip des elektrischen Niederdruckimpaktors (siehe Bild 5) wird unterschieden in 3 Teile: Unipolare Partikelaufladung mittels Koronaaufladung, Größenklassifikation in einem Kaskadenimpaktor und anschließend elektrische Detektion mittels sensitiven Elektrometern. Zunächst werden die Partikel in ein definiertes Ladungsgleichgewicht mittels Koronaaufladung gebracht. Jedes einzelne Partikel verfügt anschließend über eine oder

mehrere elektrische Ladungen gleicher Polarität. Nach diesem Schritt werden die unipolar geladenen Partikel einem Niederdruckkaskadenimpaktor zugeführt mit 14 elektrisch isolierten Sammelplatten. Die Partikel werden ausgehend von ihrem aerodynamischen Durchmesser in den verschiedenen Stufen im Größenbereich von 16 nm - 10 µm abgeschieden. Dabei wird die Nettoladung der Partikel in den jeweiligen Stufen kontinuierlich mittels Elektrometer gemessen. Da die Anzahl der Ladungen eines Partikels einer bestimmten Größe bekannt ist, ergibt sich daraus eine mittlere Anzahlkonzentration der Partikel pro Stufe. Der Vorteil des Gerätes ist, dass es eine Klassifikation der Partikel im für Kraftwerksabgase relevanten Größenbereich zulässt. Nachteilig ist, dass es ausschließlich als extraktives System mit vorheriger Verdünnung betrieben werden kann. Weiterhin kann es eher als diskontinuierliches Messsystem angesehen werden, da die Sammelplatten nach einer gewissen Zeit gewechselt werden müssen. Zusätzlich kann das Messsignal verfälscht werden, wenn die Partikel zu stark voraufgeladen oder das Aufladungsverhalten sich durch eine verschmutzte Koronanadel ändert.

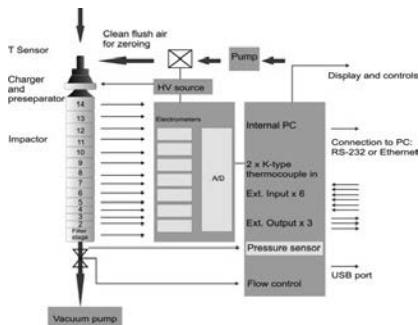


Bild 5: Prinzipskizze des ELPI von Dekati (Quelle: Dekati).

Einzelpartikel detektion

Ein weiteres klassierendes Messverfahren basiert auf der Einzelpartikel detektion mittels optischen Partikelzählern. Das aus der Immissionsmesstechnik stammende Messverfahren misst mittels Weißlichtquelle oder Laserdiode das in Seitwärtsrichtung (meist in einem engen Winkelbereich um 90°) das von einem fokussierten Aerosolstrahl gestreute Licht. Die von einer Photodiode mittels Sammelloptik oder Hohlspiegel empfangene Streulichtintensität wird durch einen Operationsverstärker verstärkt und aus der Amplitude des Signals kann auf die Partikelgröße geschlossen werden. Über eine theoretische Kalibrierkurve aufgenommen mit

Partikeln bekannter Größe (meist PSL-Latex), können die Messsignale einem Größenkanal zugeordnet werden. Aus der Anzahl der Messsignale pro Zeiteinheit in einem Größenkanal wird die Anzahlkonzentration bestimmt. Um Fraktionen PM_{10} , $PM_{2,5}$ und PM_1 bestimmen zu können, sind mindestens 2 Dekaden (100 nm – 10 μ m) aufzulösen. Da bei Partikeln mit einem Durchmesser deutlich kleiner als die einfallende Wellenlänge, die Signalintensität mit der 6. Potenz des Partikeldurchmessers abnimmt, ist ein hoher Dynamikbereich des Detektors notwendig. U.a. aus diesem Grund liegt die untere Nachweisgrenze dieses Messverfahrens bei kommerziell erhältlichen und für den Außeneinsatz geeignete optische Partikelzähler bei nur ca. 200 nm. Dabei ist die Detektion von signifikanten Mengen an Staub hinter hocheffizienten Filtern nicht möglich. Verfahren die eine Weißlichtquelle verwenden, haben gegenüber monochromatischen Laserdioden den Vorteil, dass weniger Mie-Resonanzen in der theoretischen Kalibrierkurve auftreten, was eine eindeutigere Zuordnung des Messsignals einem Größenkanal ermöglicht. Ein Nachteil der Einzelpartikel detektion ist eine schnelle Verschmutzung der Messzelle bei höheren Staubemissionen. Um dies zu kompensieren wird der Probenahmestrom verdünnt. Dies führt jedoch zu Messfehlern in der absoluten Verteilung, da sich die partikelgrößenaufgelöste Konzentration sich nicht im gleichen Verhältnis wie das Verdünnungsverhältnis ändert.

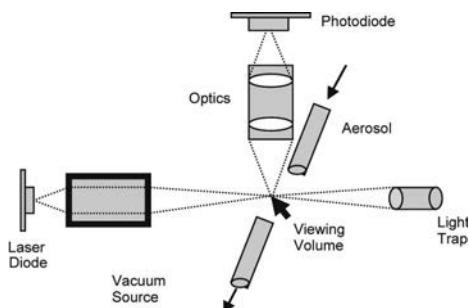


Bild 6: Prinzipskizze der Einzelpartikel detektion (Quelle: TSI Inc.).

3. Künftige Anforderungen der Betreiber und Möglichkeiten der Umsetzung

Gesetztes Ziel ist den Aufwand der Anlagenbetreiber (Kosten, Zeit) mit einem AMS für eine erstmalige Kalibrierung und regelmäßige jährliche Funktionsüberprüfung mit dem SRM nach [2] zu reduzieren und zusätzlich neben der gesetzlich geforderten Überwachung der Ge-

samtstaubkonzentration auch die Fraktionen PM_{10} , $PM_{2,5}$ und PM_1 zu erhalten. Die Anforderungen für ein zukünftiges AMS sind, dass es ohne Erstkalibrierung mit dem SRM auskommen soll und die Gesamtstaubmassenkonzentration sowie die PM_x -Fraktionen unabhängig von der Brennstoffart oder des Lastzustandes der Anlage verlässlich genau bestimmen kann. Mit dem zukünftigen AMS sollen Gesamtstaubmassenkonzentrationen deutlich geringer als der derzeitige Grenzwert gemessen werden.

Das zukünftige AMS soll als in-situ Version tauglich sein, um Transportverluste von Staub, wie sie bei einem extraktiven System auftreten, entgegenzuwirken. Zusätzlich sind die Transportverluste von der Partikelgröße abhängig und damit von Anlagentyp zu Anlagentyp unterschiedlich ausgeprägt. Das zukünftige AMS muss darüber hinaus eine „universelle“ und „staubunabhängige“ Kalibrierkurve enthalten, d.h. unabhängig von optischen Eigenschaften und Form der Partikel die Größenverteilung und daraus die Partikelmasse (siehe Bild 9) in der jeweiligen Fraktion bestimmen können. Nach [3] gibt es Hinweise darauf, dass die Partikelgrößenverteilung ein Charakteristikum des jeweiligen industriellen Prozesses ist. Dieses Merkmal wird bereits bei Geräten [5], die der Überwachung von Kleinfeuerungsanlagen nach 1. BImSchV. dienen, durch vorherige Auswahl des Brennstoffes ausgenutzt. Durch Verwendung von unterschiedlich polarisiertem einfallendem Licht (horizontal und vertikal polarisiert) bei verschiedenen Streuwinkeln lassen sich Informationen ableiten, die auch die Unterscheidung von Partikeln im Bereich ~ 100 nm zulassen. Die verschiedenen Polarisationsrichtungen verfügen somit über intrinsische Informationen zur Partikelgröße. Dies wird am folgenden Beispiel erläutert: Bild 7 und Bild 8 stellen die Winkelabhängigkeiten des gestreuten Lichts für kleine Partikeldurchmesser von 50 nm und 68 nm gegenüber großen Partikeldurchmessern von 7,3 μm und 10 μm dar. Während bei den großen Partikeldurchmessern eine marginale Winkelabhängigkeit besteht und damit kaum eine Unterscheidung der Partikelgröße bei Messung der winkelabhängigen Streuung ermöglicht, ist dies bei kleinen Partikeldurchmessern eher der Fall. Selbst bei Überlagerung der Signale, sobald sich unterschiedlich große Partikel im Messvolumen befinden, ist damit eine Größenklassifizierung möglich.

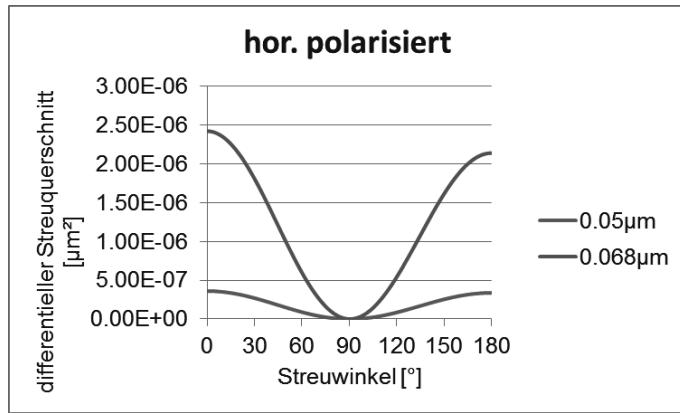


Bild 7: Winkelabhängigkeit des an kleinen Partikeln gestreuten Lichts bei Einfall von monochromatischen, horizontal polarisierten Licht.

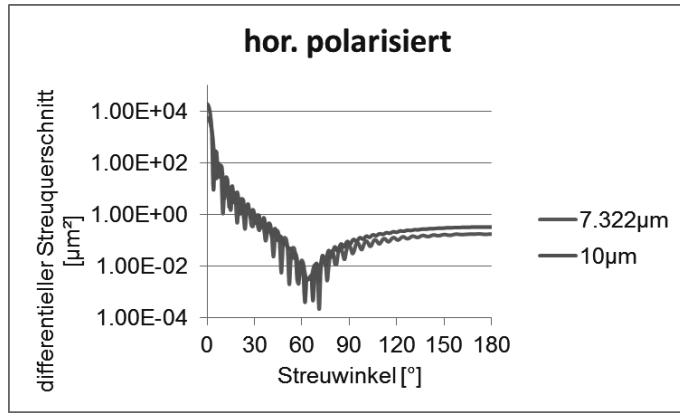


Bild 8: Winkelabhängigkeit des an großen Partikeln gestreuten Lichts bei Einfall von monochromatischen, horizontal polarisierten Licht.

Durch Signalanalyse der gemessenen winkelabhängigen Streuung soll wenn möglich eine absolute Partikelvolumengrößenverteilung generiert werden (siehe Bild 9). Unter Zugrundenaahme dieser Verteilung ist es anschließend möglich, beliebige PM-Fraktionen durch Summenbildung bis zum jeweiligen Abscheidedurchmesser zu erhalten. Die Gesamtmasenkonzentration erhält man durch Integration über die gesamte Verteilung.

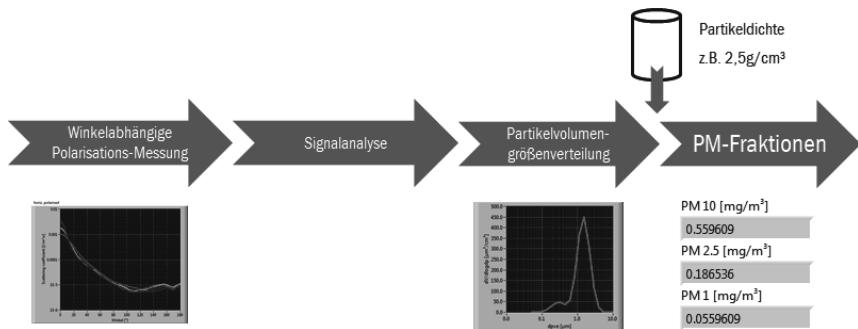


Bild 9: Potentiell neues Verfahren zur Erfassung der Partikelgrößenverteilung.

- [1] EN13284-2:2015: Emissionen aus stationären Quellen–Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubkonzentrationen–Teil 2: Automatische Messeinrichtungen
- [2] EN14181:2014: Emissionen aus stationären Quellen–Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen
- [3] Ehrlich, C., Noll, G., Kalkoff, W.-D., Baumbach, G., and Dreiseidler, A., „PM10, PM2.5 and PM1.0-Emissions from industrial plants-Results from measurement programmes in Germany.“, *Atmos. Environ.* 41(29), 6236-6254 (2007)
- [4] Saarnio, K., Frey, A., Niemi, J. V., Timonen, H., Rönkkö, T., Karjalainen, P., Vestenius, M., Teinilä, K., Pirjola, L., Niemelä, V., et al., “Chemical composition and size of particles in emissions of a coal-fired power plant with flue gas desulfurization.” *J. Aerosol Sci.* 73, 14-26 (2014)
- [5] Afriso Staubmessgerät STM 225 (www.afriso.de)
- [6] EN ISO 23210:2009: Emissionen aus stationären Quellen–Ermittlung der Massenkonzentration von PM10/PM2,5 im Abgas–Messung bei niedrigen Konzentrationen mit Impaktoren

Neue Herausforderungen in der Staubmesstechnik: Kontinuierliche Überwachung von Staubkonzentrationen $< 5 \text{ mg/m}^3$ und Messung von Partikelzahlen und -größen in der Emission

Dipl.-Phys. **Sarah Lühmann**,
DURAG GmbH, Hamburg;

Dr.-Ing. **Markus Pesch**,
Grimm Aerosol Technik GmbH & Co. KG, Muldestausee

- 1 Anforderungen an Staubmessgeräte**
- 2 Motivation Partikelmessung in der Emission**
- 3 Vorstellung einer Methodik zur Messung von Aerosolen in heißen Abgasen**
- 4 Messungen am DBFZ**
- 5 Zusammenfassung und Ausblick**

Anforderungen an Staubmessgeräte

Aktuelle Grenzwerte für Staub in Deutschland

Großfeuerungsanlagen



shutterstock.com, Jean Schweitzer

- Neuanlagen
10 mg/m³ Tagesmittelwert
- Bestandsanlagen
20 mg/m³ Tagesmittelwert

Müllverbrennungsanlagen



shutterstock.com, Benislman Hassan

- < 50 MW
10 mg/m³ Tagesmittelwert
- > 50 MW
5 mg/m³ Tagesmittelwert
- Mitverbrennung (Zementindustrie)
10 mg/m³ Tagesmittelwert

Anforderungen an Staubmessgeräte

Zusammenhang Grenzwert und Zertifizierungsbereich

- DIN EN 15267-3

5.2.1 Zertifizierungsbereich

Der Zertifizierungsbereich, in dem die AMS zu prüfen ist, muss durch Angabe der unteren und der oberen Grenze des Bereiches festgelegt werden. Der Bereich muss für die vorgesehene Anwendung der AMS geeignet sein. Der Zertifizierungsbereich ist wie folgt festzulegen:

- a) für Abfallverbrennungsanlagen als Bereich von null, falls die AMS null messen kann, bis zum maximal 1,5-fachen des Emissionsgrenzwertes (ELV) für den Tagesmittelwert;
- b) für Großfeuerungsanlagen als Bereich von null, falls die AMS null messen kann, bis zum maximal 2,5-fachen des Emissionsgrenzwertes (ELV) für den Tagesmittelwert;
- c) für andere Anlagen unter Berücksichtigung des jeweiligen Emissionsgrenzwertes oder jeder anderen Anforderung in Bezug auf die vorgesehene Anwendung.

- Zur Überwachung eines Tagesmittelwertes von 5 mg/m³ muss die AMS im Bereich 0...7,5 mg/m³ zertifiziert sein

Anforderungen an Staubmessgeräte

Mindestanforderungen gemäß DIN EN 15267-3

Tabelle 4 — Mindestanforderungen an AMS zur Ermittlung partikelartiger Emissionen für den Labortest

Verfahrenskenngroße	Mindestanforderungen	Prüfung nach Unterabschnitt
Einstellzeit	≤ 200 s	10.9
Wiederholstandartabweichung am Nullpunkt	$\leq 5,0\%$ ^a	10.10
Wiederholstandartabweichung am Referenzpunkt	$\leq 5,0\%$ ^a	10.10
Lack-off-fit	$\leq 3,0\%$ ^a	10.12
Einfluss der Umgebungstemperatur am Nullpunkt bei Änderung der Temperatur vom Sollwert 20 °C in einem festgelegten Bereich	$\leq 5,0\%$ ^a	10.14
Einfluss der Umgebungstemperatur am Referenzpunkt bei Änderung der Temperatur vom Sollwert 20 °C in einem festgelegten Bereich	$\leq 5,0\%$ ^a	10.14
Einfluss der Netzspannung bei -15% unterhalb und bei $+10\%$ oberhalb vom Sollwert der Versorgungsnetzspannung	$\leq 2,0\%$ ^a	10.17
* Prozentwert bezogen auf die obere Grenze des Zertifizierungsbereiches		
^a Prozentwert bezogen auf den Emissionsgrenzwert		

Tabelle 5 — Mindestanforderungen an AMS zur Ermittlung partikelartiger Emissionen für den Feldtest

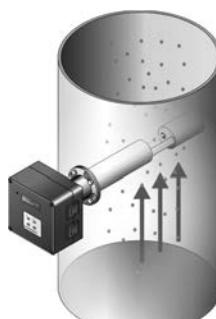
Verfahrenskenngroße	Mindestanforderungen	Prüfung nach Unterabschnitt
Korrelationskoeffizient der Kalibrierfunktion, R^2	$\geq 0,90$	12.1
Einstellzeit	≤ 200 s	12.2
Lack-off-fit	$\leq 3,0\%$ ^a	12.3
Konzeptes Wartungsintervall	8 Tage	12.4
Nullpunktfehler im Wartungsintervall	$\leq 3,0\%$	12.5
Referenzpunktfehler im Wartungsintervall	$\leq 3,0\%$	12.5
Verfügbarkeit	$\geq 95,0\%$	12.6
Vergleichspräzision, R_0	$\leq 2,0\%$	12.7
— für Konzentrationen $> 20 \text{ mg/m}^3$		
— für Konzentrationen $\leq 20 \text{ mg/m}^3$	$\leq 3,3\%$	

Anforderungen an Staubmessgeräte

Messtechnik zur Überwachung kleiner Konzentrationen

Vorwärtsstreuung

DURAG D-R 800



Rückwärtsstreuung

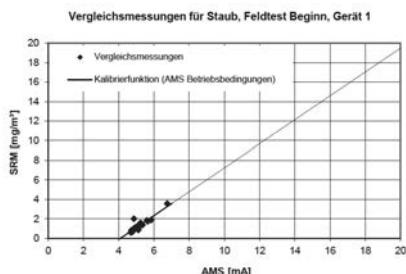
DURAG D-R 320



Anforderungen an Staubmessgeräte

Kalibrierung gemäß DIN EN 13284-2

- Beispiel: Kalibrierung Staubmessgerät D-R 320 im Rohgaskanal einer MVA
- Steigende Anforderungen an die Nachweisgrenze der AMS durch Trend zu immer kleineren Staubkonzentrationen
- Bei niedrigen Konzentrationen geringere Anzahl von Proben bei Verlängerung der Probenahmedauer erlaubt



Motivation Partikelmessung in der Emission

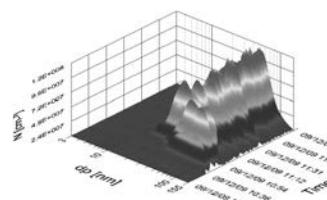
Emission versus Immission

Emission

- Betrachtung der Gesamtmasenkonzentration

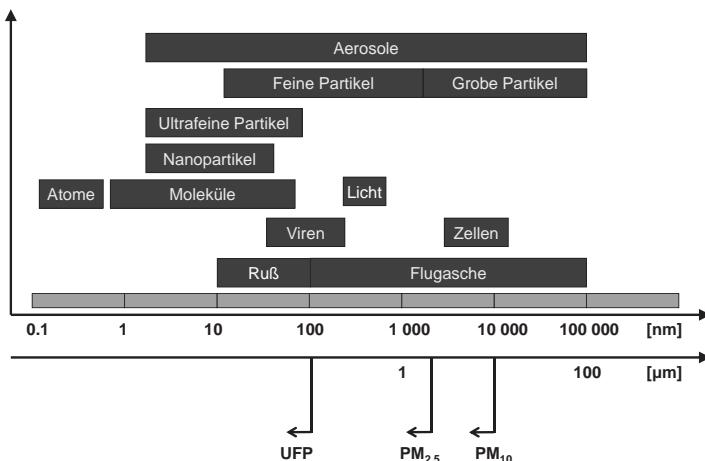
Immission

- Messung und Beurteilung von Partikelanzahl und Partikelgröße



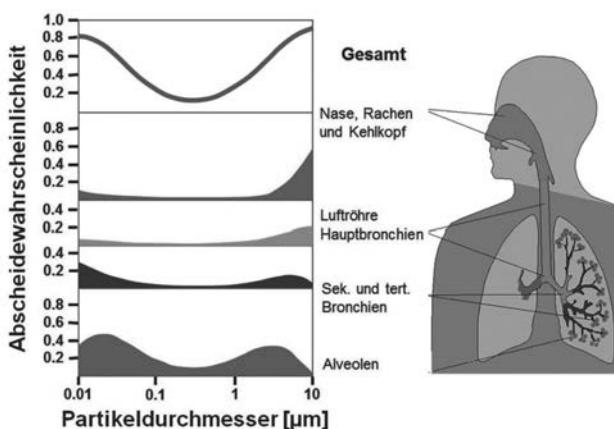
Motivation Partikelmessung in der Emission

Partikeldefinitionen und Größenbereiche



Motivation Partikelmessung in der Emission

Wirkungen von Partikeln auf den Menschen



Kreyling, W. G. et al. (2006) Journal of Nanoparticle Research 8, 543-562

Motivation Partikelmessung in der Emission

Informationsgewinn

- Abschätzung von Gesundheitsrisiken
- Optimierung des Verbrennungsprozesses
- Untersuchung des Einflusses der Betriebsbedingungen auf die Emissionen
- Größenverteilung liefert wichtige Daten für die Entwicklung und den Test von Filtern
- Diese Informationen können aus rein gravimetrischen Messungen nicht gewonnen werden

Messung von Aerosolen im heißen Abgas

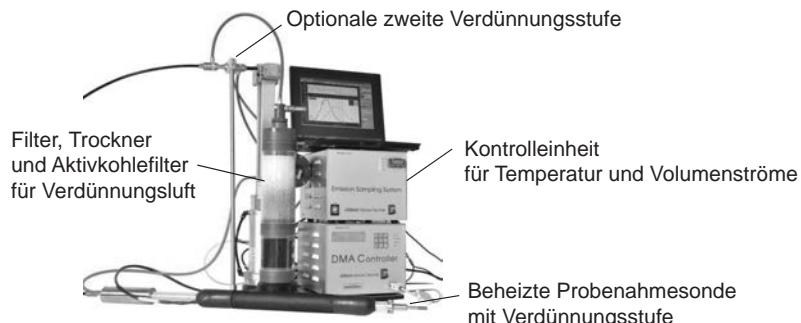
Emission Sampling System (ESS)

- Kombination aus Verdünnungssystem und Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)



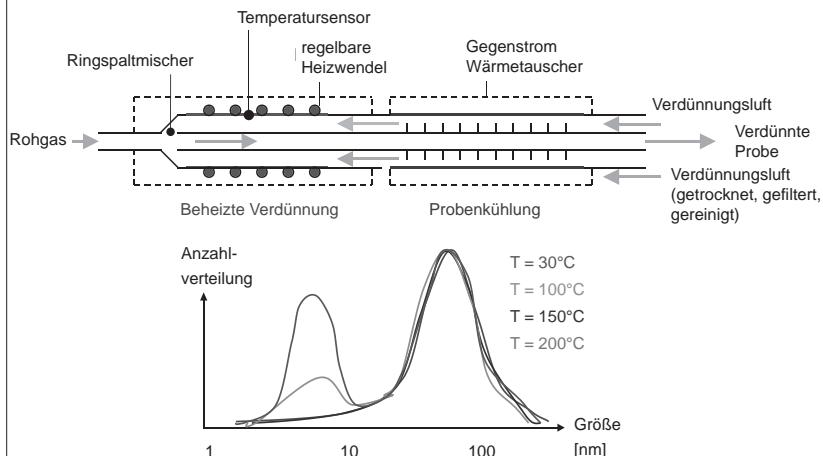
Messung von Aerosolen im heißen Abgas

Verdünnungssystem



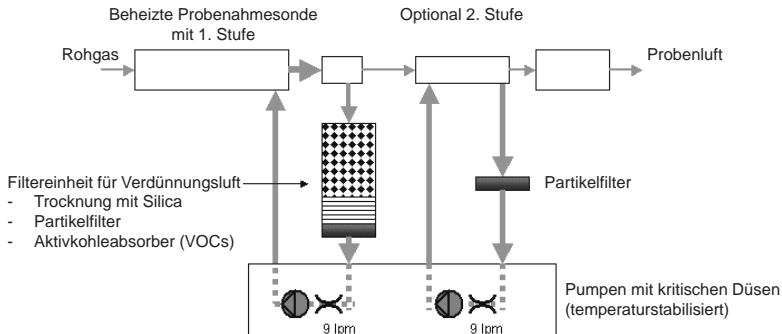
Messung von Aerosolen im heißen Abgas

Beheizte Probenahmesonde



Messung von Aerosolen im heißen Abgas

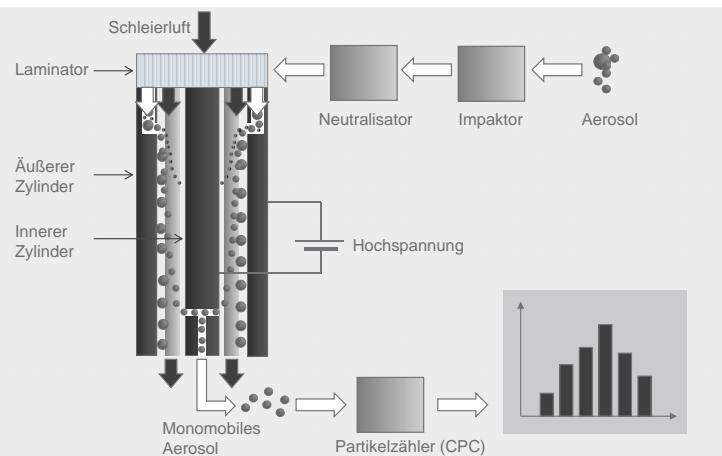
Funktionsprinzip der Verdünnungsstufen



- Pulsfreie Verdünnung ohne bewegliche Teile
- Keine Instrumentenluft erforderlich
- Stabiler Volumenstrom der Verdünnungsluft

Messung von Aerosolen im heißen Abgas

Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)



Messungen am DBFZ

Pelletofen mit Elektroabscheider



<https://www.dbfz.de/presse/dbfz-logo.html>



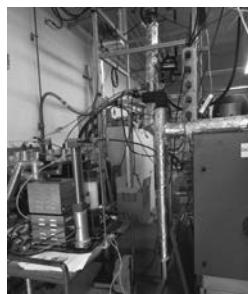
Messungen am DBFZ

Aufbau der Messtechnik

Vor E-Filter



Hinter E-Filter

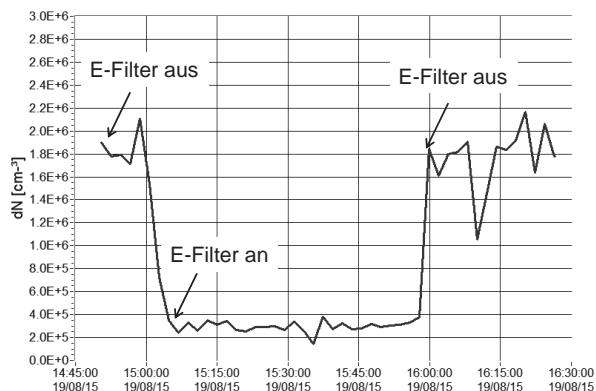


Am Abgaskanal



Messungen am DBFZ

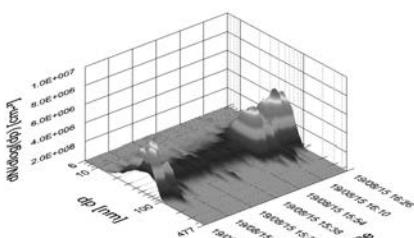
Messungen der Partikelanzahl (bei 30 nm)



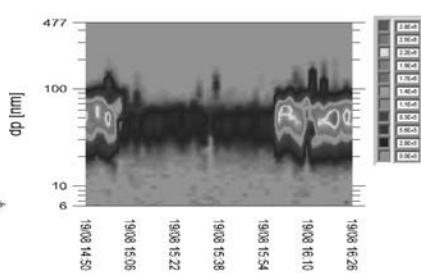
Messungen am DBFZ

Zeitlicher Verlauf der Partikelgrößenverteilungen

E-Filter aus, an, aus



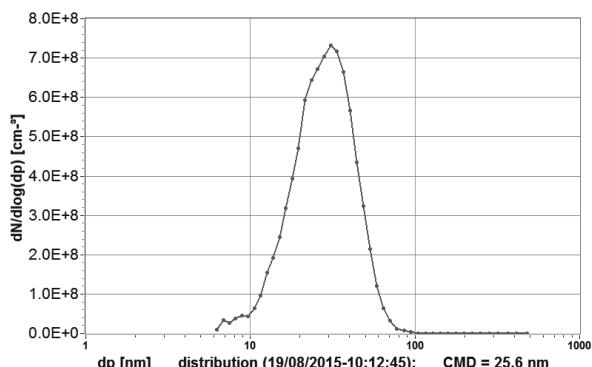
E-Filter aus, an, aus



Messungen am DBFZ

Partikelgrößenverteilung

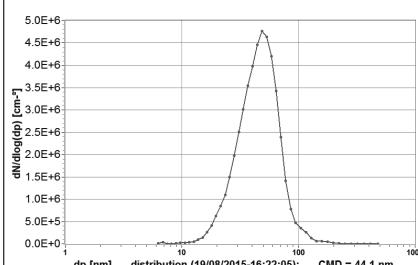
Größenverteilung im Rohgas vor dem E-Filter



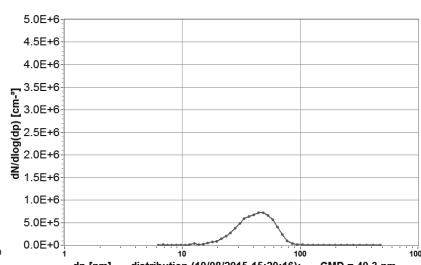
Messungen am DBFZ

Partikelgrößenverteilungen

Ohne E-Filter



Mit E-Filter



Zusammenfassung und Ausblick

Staubmessung heute

- Grenzwerte für Staubemissionen beruhen auf der Gesamtmassenkonzentration
- Erhöhte Anforderungen an Staubmessgeräte durch immer niedrigere Staubkonzentrationen
- Gravimetrische Kalibrierung bei sehr kleinen Konzentrationen oft kritisch
- Kleine Änderungen und kleine Staubkonzentrationen können gravimetrisch nicht bestimmt werden

Zusammenfassung und Ausblick

Partikelmessung in der Emission

- Partikelanzahl und -größe relevanter für die Gesundheit als die Massenkonzentration
- Messtechnik der Firma GRIMM ermöglicht die Messung von Partikelanzahl und -größe aus Emissionsquellen in Echtzeit
- Messung der Partikelanzahl und -größe bietet Informationsgewinn für den Betreiber
 - Filtertests
 - Optimierung des Verbrennungsprozesses
- Partikelmessung in der Emission ist zukunftsweisend

DIN EN ISO 16911 Emissionen aus stationären Quellen – Konkretisierung der Normenblätter auf europäischer und nationaler Ebene

Klaus-Dieter Schröder,

ANEKO Institut für Umweltschutz GmbH & Co. KG, Mönchengladbach

Kurzfassung

Die Norm DIN EN ISO 16911, Blatt 1 und 2 beschreiben ein manuelles Referenzverfahren und kontinuierliche Messverfahren zur manuellen und automatischen Bestimmung der Geschwindigkeit und des Volumenstroms in Abgaskanälen. Bei der Umsetzung der Normenblätter in die messtechnische Praxis hat sich gezeigt, dass fachliche Erläuterungen zur einheitlichen Anwendung erforderlich sind. Hierzu sollte ein nationaler Leitfaden erarbeitet werden. Verschiedene andere europäischen CEN Mitgliedstaaten haben dies ebenfalls geplant bzw. durchgeführt. Gebündelt wurden diese Aktivitäten in der europäischen Arbeitsgruppe WG 23, die einen europäischen Leitfaden zum Blatt 1 als Technical Report (TR) erarbeitet hat, in dem Klarstellungen zu verschiedenen Elementen und Interpretationshilfen zu verschiedenen Anforderungen der Norm gegeben werden. Des weiteren wird an einem Beispiel aus der messtechnischen Praxis die Vorgehensweise im Rahmen der Nachrüstung einer kontinuierlichen Volumenstrom-Messeinrichtung auf Basis von Ergebnissen, die sich bei der Voruntersuchung nach DIN EN ISO 16911, Blatt 2 ergeben haben, vorgestellt.

1. Einführung

Der Autor hat im Rahmen der Fachtagung Anlagenbezogenes Monitoring am 14. /15.10.2014 in Karlsruhe über die Umsetzung der Vorgaben der DIN EN ISO 16911 (Juni 2013) in der Praxis eines Messinstitutes berichtet und den Vortrag mit einem Denkanstoß beendet, aufgrund vieler vorhandener Unklarheiten in der Norm einen nationalen Leitfaden zu erarbeiten, um die praktische Anwendung der beiden Normenblätter zu konkretisieren.

Der Denkanstoß wurde an den nationalen Normungsgeber herangetragen.

2. Nationaler Leitfaden

Die zuständige Arbeitsgruppe in der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN (KRdL) „Emissionsermittlung mit automatischen Messeinrichtungen“ beschloss in ihrer Sitzung am 11. und 12.12.2014, dass der Arbeitskreis Mustermessberichte sich mit der Erarbeitung der Leitlinien zur DIN EN ISO 16911 beschäftigen sollte. Der Arbeitskreis sollte um die deutschen Mitglieder der CEN Arbeitsgruppe, die die beiden Normenblätter DIN EN ISO 16911, Blatt 1 und 2 erarbeitet haben, ergänzt werden.

Die erste Sitzung des Arbeitskreises fand am 22. und 23.1.2015 in Kassel statt.

In dieser Sitzung am 22. / 23.1.2015, an der Vertreter der Behörden und der Messinstitute teilnahmen, wurden u.a. folgende Ergebnisse erzielt:

1. Es bestand Konsens, dass das Blatt 1 nur in vollem Umfang anzuwenden ist, wenn der Volumenstrom Messgröße ist (Grenzwert für Volumenstrom oder Massenstrom).
2. Neue Volumenstrom-Messeinrichtungen sind nach DIN EN 14181 in Verbindung mit DIN EN ISO 16911, Blatt 2 zu kalibrieren.
3. Nicht jedes Staurohr ist DKD zu kalibrieren, Inhouse Kalibrierungen sind möglich.
4. Es wurden sachliche Fehler, Rechenfehler und Unklarheiten identifiziert und die erforderlichen Korrekturmaßnahmen beschrieben.

Es wurde beschlossen, dass ein erster Entwurf eines nationalen Leitfadens durch einzelne Arbeitskreis-Mitglieder erarbeitet werden sollte. Der Informationstransport aus dem Arbeitskreis heraus sollte für die Messinstitute über den Bundesverband der Messstellen für Umwelt- und Arbeitsschutz e.V. (BUA) und für die Behörden über deren Erfahrungsaustausch erfolgen. Im Nachhinein kann festgestellt werden, dass dies viele Aktivitäten auslöste und darüber hinaus in einer Vielzahl von Veranstaltungen über die Anwendung der DIN EN ISO 16911 berichtet und diskutiert wurde.

Es fanden drei weitere Sitzungen von Arbeitskreismitgliedern im kleineren Kreis statt. Arbeitsüberlastung führte dazu, dass ein nationaler Leitfaden nicht abschließend erarbeitet werden konnte.

3. CEN Leitfaden

Parallel zu den deutschen Aktivitäten gab es Aktivitäten hinsichtlich der Erarbeitung eines Leitfadens in verschiedenen anderen CEN Mitgliedsstaaten (z.B. NL, DK). Diese wurden auf CEN Ebene verteilt und bestätigten, dass Handlungsbedarf bestand. Aufgrund der Kritik an der Norm hat die zuständige CEN Arbeitsgruppe (WG 23) die verschiedenen nationalen Anmerkungen zur Norm gebündelt und einen Entwurf eines europäischen Leitfadens zum Blatt 1 der Norm erarbeitet.

Es ist geplant, dass der CEN Leitfaden zur DIN EN 16911, Blatt 1 als Technical Report erscheinen soll. Die Arbeitsergebnisse des deutschen Arbeitskreises wurden mitgeteilt und berücksichtigt. Der Leitfaden (pr CEN/TR) zum Blatt 1 der Norm liegt mit Datum Januar 2015 als Entwurf vor. Verschiedene nationale Kommentare hierzu wurden behandelt und beschieden. Der Entwurf wurde im August dieses Jahres an die CEN Mitglieder verteilt. Es ist noch nicht entschieden, ob ein weiterer Leitfaden zum Blatt 2 erarbeitet werden soll.

4. Umsetzung der Norm

Die Anwendung und Umsetzung der Norm soll an einem praktischen Projektbeispiel aus der messtechnischen Praxis vorgestellt werden. Der Projektbeginn im Februar 2013 lag vor Erscheinen der Norm DIN EN ISO 16911. Die Aufgabenstellung bestand in der Funktionsprüfung und Kalibrierung eines Staub- und Volumenstrommessgerätes an einer neu errichteten Abgasreinigungsanlage. Die Besonderheit der Anlage bestand darin, dass das gereinigte Abgas aus vier baugleichen Filteranlagen über je eine Zuleitung in einen Zentralkamin geleitet wurde. Jede einzelne Filteranlage verfügte über einen eigenen frequenzgeregelten Ventilator. Der Durchmesser des Zentralkamins betrug 4,6 m, der Volumenstrom im Betriebszustand betrug ca. 720.000 m³/h.

Die Auswahl der kontinuierlichen Messgeräte für Staub, Volumenstrom und Abgastemperatur und deren bauliche Anordnung im Zentralkamin erfolgte durch den Lieferanten der Filteranlagen ohne Rücksprache mit einem Messinstitut.

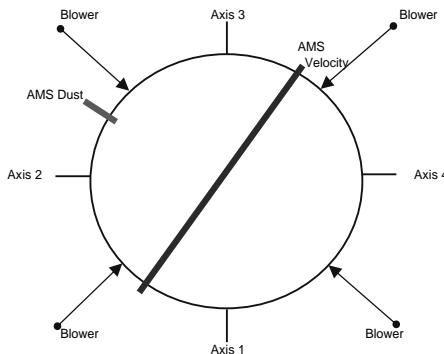


Bild 1: Reingaseintritte, Einbauorte der kontinuierlichen Messgeräte und Messachsen

Die Kalibrierung erfolgte nach DIN EN 14181 bei Normalbetrieb der Anlage, d.h. es waren alle vier Filteranlagen und deren Ventilatoren in Betrieb. Nach einiger Zeit äußerte der Kunde bei einem nicht kalibrierten Betriebszustand Zweifel an der Richtigkeit der Anzeige des Volumenstrom-Messgerätes. Als Grund wurde angegeben, dass neben dem Vier-Ventilatoren-Betrieb auch ein Drei-Ventilatoren-Betrieb möglich ist. Bei diesem Zustand werden die in Betrieb befindlichen drei Ventilatoren so in ihrer Leistung hochgeregelt, dass der Volumenstrom annähernd dem des Vier-Ventilatoren-Betriebes entspricht. Dies konnte vom Betreiber durch die Anzeige des kontinuierlichen Volumenstrom-Messgerätes jedoch nicht verifiziert werden. Es wurde vereinbart, Volumenstrom-Voruntersuchungen gemäß der zwischenzeitlich vorliegenden DIN EN ISO 16911-2 durchzuführen.

Hierbei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Betriebszustand 1 (Vier - Ventilatoren-Betrieb)

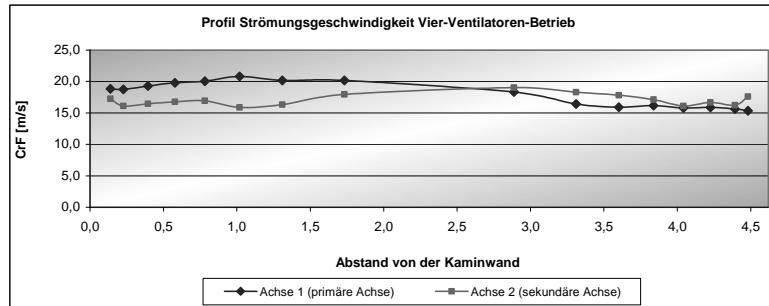


Tabelle 1: Messergebnisse Vier-Ventilatoren-Betrieb

Abstand von der Kaminwand [m]	Strömungsprofil									
	Achse 1 (primäre Achse)				Achse 2 (sekundäre Achse)					
	F	RF	CrF	AF	x ₁	F	RF	CrF	AF	x ₁
0,14	17,93	17,19	18,84			1,0771	16,21	17,89	17,25	
0,23	18,04	16,99	18,74			1,0713	16,30	16,63	16,12	0,9862
0,39	18,30	17,23	19,28			1,1022	16,46	16,79	16,44	0,9213
0,58	18,71	17,31	19,80			1,1317	16,63	16,95	16,77	0,9399
0,78	18,82	17,43	20,05			1,1460	16,71	17,03	16,93	0,9584
1,02	19,39	17,54	20,80			1,1887	17,11	15,61	15,89	0,9677
1,31	19,60	16,83	20,17			1,1527	17,89	15,35	16,34	0,9084
1,73	19,60	16,83	20,17			1,1527	18,74	16,08	17,94	0,9337
2,89	18,52	16,17	18,32			1,0469	19,00	16,83	19,02	1,0253
3,31	17,54	15,30	16,42			0,9384	18,63	16,50	18,30	1,0872
3,60	16,99	15,30	15,90			0,9088	17,54	17,07	17,82	1,0458
3,84	17,03	15,52	16,17			0,9241	17,23	16,71	17,13	1,0184
4,04	16,83	15,35	15,80			0,9028	16,71	16,21	16,11	0,9789
4,23	16,54	15,70	15,88			0,9078	15,87	17,66	16,68	0,9211
4,39	16,42	15,57	15,63			0,8935	15,66	17,43	16,23	0,9531
4,48	16,30	15,39	15,34			0,8767	16,25	18,19	17,59	0,9278
Mittelwert ARF	16,35					16,81				1,0054
Mittelwert CrF						17,50				
Crestfaktor						1,189				
Schiefe	1,219					1,039				

Betriebszustand 2 (Drei-Ventilatoren-Betrieb)

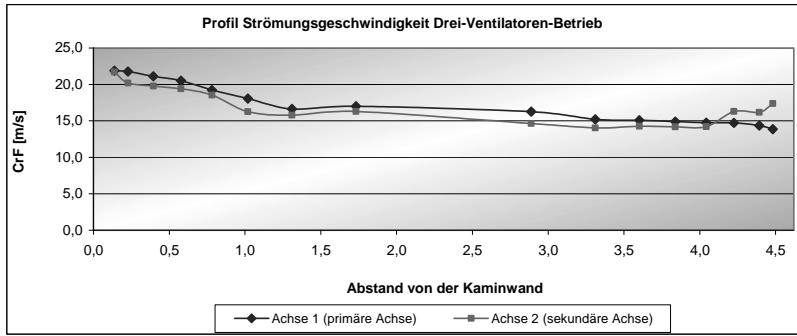


Tabelle 2: Messergebnisse Drei-Ventilatoren-Betrieb

Abstand von der Kaminwand [m]	Strömungsprofil																
	Achse 1 (primäre Achse)					Achse 2 (sekundäre Achse)											
	F	RF	CrF	AF	x_2	F	RF	CrF	AF	x_2							
0,14	21,05	16,83	21,88	19,53	1,2852	20,82	17,30	21,73	18,50	1,2767							
0,23	21,11	16,71	21,78		1,2796	20,37	16,43	20,20		1,1867							
0,39	20,00	17,11	21,12		1,2408	19,74	16,59	19,77		1,1613							
0,58	19,35	17,18	20,53		1,2060	19,20	16,75	19,40		1,1400							
0,78	18,09	17,22	19,24		1,1302	18,28	16,83	18,56		1,0905							
1,02	16,93	17,30	18,08		1,0621	17,67	15,26	16,27		0,9557							
1,31	16,13	16,71	16,64		0,9775	17,24	15,17	15,78		0,9270							
1,73	16,53	16,67	17,02		0,9998	17,08	15,81	16,30		0,9577							
2,89	16,50	15,98	16,28	14,90	0,9562	14,58	16,63	14,64	15,15	0,8600							
3,31	16,16	15,26	15,22		0,8942	14,28	16,31	14,05		0,8257							
3,60	15,97	15,30	15,09		0,8864	14,01	16,87	14,27		0,8381							
3,84	15,71	15,34	14,88		0,8744	14,23	16,51	14,18		0,8332							
4,04	15,68	15,26	14,77		0,8676	14,71	16,02	14,22		0,8356							
4,23	15,38	15,52	14,73		0,8655	15,47	17,45	16,30		0,9574							
4,39	15,03	15,47	14,36		0,8437	15,56	17,22	16,17		0,9502							
4,48	14,68	15,30	13,86		0,8144	16,01	17,98	17,37		1,0207							
Mittelwert ARF	16,20					16,57											
Mittelwert CrF	17,02																
Crestfaktor	1,285																
Schiefe	1,311					1,221											

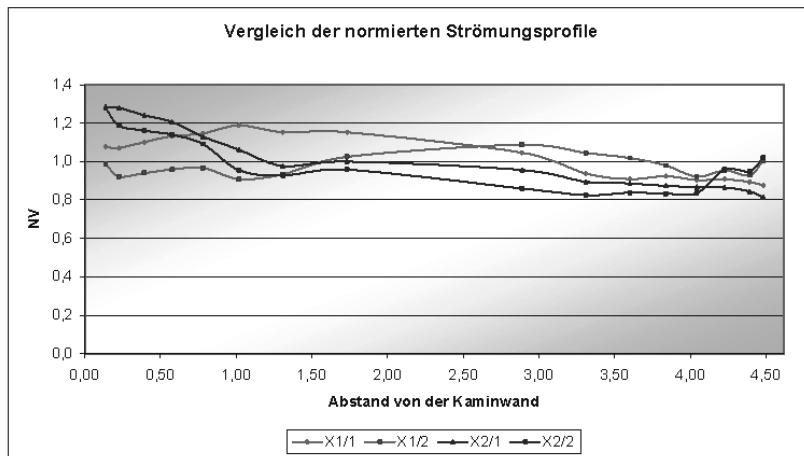


Tabelle 3: Normierte Strömungsprofile, Crestfaktor und Schiefe

$s_0 =$	0,0988	max. Crestfaktor	1,285
$t_{0,95(N-1)} =$	1,7000	max. Schiefe	1,311
$R_f =$	Ergebnis undefiniert		

Das erhaltene Ergebnis ergab Werte für den Crestfaktor und die Schiefe, deren Kombination in DIN EN ISO 16911 Blatt 2 so nicht wiedergegeben ist:

Vergleichpräzision des normierten Profils	Crestfaktor	Schiefe	Messmethode
< 5,0 %	< 1,3	< 1,2	Ein-Punkt-Messung oder Messung mit begrenzter Messpfadlänge
	< 1,3	< 1,2	Ein-Pfad-Messung über den gesamten Kanalquerschnitt
	> 1,3	< 1,2	Ein-Pfad-Messung über den gesamten Kanalquerschnitt in der Ebene der größten Schiefe
> 5,0 %	> 1,3	> 1,2	Zwei-Pfad-Messung über den gesamten Kanalquerschnitt (z.B. entlang der primären und sekundären Messachse)

Gleichwohl wurde vorgeschlagen, eine zweite kontinuierliche Volumenstrom-Messeinrichtung nachträglich zu installieren. Diese sollte in 90° zur bestehenden Messeinrichtung installiert werden. Nach Installation wurde die Kalibrierung bei Drei- und Vier-Ventilatoren-Betrieb geplant und umgesetzt.

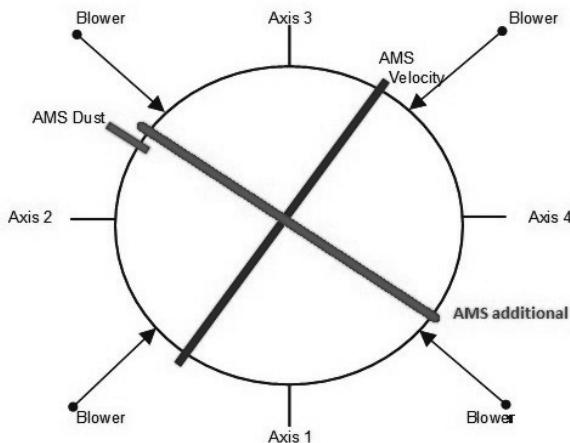


Bild 2: Reingaseintritte, Einbauorte der kontinuierlichen Messgeräte und Messachsen, zweite kontinuierliche Volumen-Messeinrichtung

Es wurden folgende Ergebnisse im Rahmen der Kalibrierung bei zwei Betriebszuständen erzielt:

Tabelle 4: Kalibrierergebnis, Messwerte der AMS

Firma:	Stack 2		Typ:	SickFlow 100	
Anlage:			Seriennr.:		
Messstelle:	Clean gas		Messbereich Anfang:	0	
Komponente:	Geschwindigkeit		Messbereich Ende:	30	
maximaler Messwert der AMS	18,28	[m/s]	Dimension:		[m/s]
120 % des maximalen					
Messwerts	21,94	[m/s]	Messsignal Anfang:	4	
Wert des Konfidenzintervalls	4	[%]	Messsignal Ende:	20	
	0,88	[m/s]	Dimension:		[mA]
Messwerte der AMS (kontinuierliche Messeinrichtungen der Anlage)					
Betriebs- Nr.	AMS zustand	AMS [mA]	gem. Reg [m/s]	AMS [m/s]	
1	x	13,28	17,44	17,44	
2	x	13,38	17,59	17,59	
3	x	13,52	17,89	17,89	
4	x	13,62	18,07	18,07	
5	x	13,59	18,02	18,02	
6	x	12,29	15,58	15,58	
7	x	13,30	17,47	17,47	
8	x	13,35	17,57	17,57	
9	x	13,35	17,57	17,57	
10	x	13,38	17,62	17,62	
11	#	13,72	18,26	18,26	
12	#	13,70	18,22	18,22	
13	#	13,73	18,28	18,28	
14	#	13,49	17,83	17,83	
Kennzeichnung der Betriebszustände					
x	Normalbetrieb 4 Ventilatoren			#	3 Ventilatoren-Betrieb

Tabelle 5: Kalibrierergebnis, Messwerte der SRM, Berechnung Kalibrierfunktion

Messwerte der SRM (Vergleichsmessungen ANECO)					
Datum	Uhrzeit	SRM	SRM		
Nr.		[m/s]	[m/s]		
1	27.01.16	11:51	12:21	17,50	17,50
2	27.01.16	12:34	13:04	17,30	17,30
3	27.01.16	13:16	13:46	18,20	18,20
4	27.01.16	13:53	14:23	18,00	18,00
5	27.01.16	14:32	15:02	18,00	18,00
6	28.01.16	11:01	11:31	15,50	15,50
7	28.01.16	11:44	12:14	17,80	17,80
8	28.01.16	12:27	12:57	17,80	17,80
9	29.01.16	10:23	10:53	17,60	17,60
10	29.01.16	11:10	11:40	17,30	17,30
11	01.02.16	10:15	10:45	18,40	18,40
12	01.02.16	11:42	12:12	18,30	18,30
13	01.02.16	12:31	13:01	18,20	18,20
14	01.02.16	14:01	15:20	17,50	17,50

Wahl der Rechenmethode zur Berechnung der Kalibrierfunktion

Die Lage des unteren Referenzpunktes wurde bei der FP nachgewiesen	ja
Die AMS ist bis zum unteren Referenzpunkt linear	ja
maximaler SRM Wert	18,40
Streubreite SRM max - SRM min	2,90
Streubreite kleiner als 30 % des max SRM	ja

Das vereinfachte Verfahren nach Anhang D wird angewandt

Tabelle 6: Parameter der Kalibrierfunktion, Gültigkeitsbereich, Variabilitätsprüfung

Parameter der Kalibrierfunktion	
Die Kalibrierfunktion lautet:	$y_i = a + b x_i + c x_i^2$ mit
Gültiger Kalibrierbereich für Normbedingungen	
minimaler Messwert der AMS unter Betriebsbedingungen	15,6 [m/s]
maximaler Messwert der AMS unter Betriebsbedingungen	18,3 [m/s]
Es gibt eine Voruntersuchung nach Punkt 8 der DIN EN ISO 16911-2. Daher gibt es keine Einschränkungen bezüglich der Gültigkeit der Regression	
Ergebnisse der Variabilitätsprüfung	
$s_d = 0,22$ [m/s]	Prüfung, ob die Ungleichung $s_d \leq \sigma_0 * k_v$ erfüllt ist
$k_v = 0,9742$	$0,22$ [m/s] $\leq 0,86$ [m/s] ist wahr
$\sigma_0 = 0,88$ [m/s]	Die Variabilitätsprüfung gilt als bestanden!
$\sigma_0 * k_v = 0,86$ [m/s]	
$R^2 = 0,912$	Die Anforderung $R^2 > 0,9$ ist eingehalten

Der nachträgliche Einbau einer zweiten kontinuierlichen Volumenstrom-Messeinrichtung und die Kalibrierung beider Messgeräte bei zwei Betriebszuständen führte zu einer deutlichen Erhöhung der Qualität der kontinuierlichen Volumenstrom-Messung geführt. Hierbei erleichterte die DIN EN ISO 16911, Blatt 2 die Argumentation zur Nachrüstung einer zweiten kontinuierlichen Volumenstrom-Messung.

5. Literatur

DIN EN 14181

Emissionen aus stationären Quellen – Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen, Beuth Verlag Berlin, September 2004

DIN EN 15259

Messung von Emissionen aus stationären Quellen – Anforderungen an Messstrecken und Messplätze und an die Messaufgabe, den Messplan und den Messbericht, Beuth Verlag Berlin, Januar 2008

DIN EN 16911-1:

Emissionen aus stationären Quellen - Manuelle und automatische Bestimmung der Geschwindigkeit in Abgaskanälen- Teil 1: Manuelles Referenzverfahren, Beuth Verlag Berlin, Juni 2013

DIN EN 16911-2:

Emissionen aus stationären Quellen - Manuelle und automatische Bestimmung der Geschwindigkeit in Abgaskanälen - Teil 2: Kontinuierliche Messverfahren, Beuth Verlag Berlin, Juni 2013

Kosteneffizientes Monitoring der Treibhausgasemissionen

Methodenvergleich, Qualitätssicherung, Emissionsdatenauswertung

Dipl.-Ing. Burkhard Lenzen,
Deutsche Emissionshandelsstelle (DEHSt) im Umweltbundesamt, Berlin

Kurzfassung

Seit dem Jahr 2013 müssen Betreiber der am europäischen Emissionshandel teilnehmenden stationären Anlagen nach den Vorgaben des geänderten Treibhausgas-Emissionshandelsgesetzes (TEHG) und der EU Monitoring-Verordnung (MVO) für die dritte Handelsperiode über ihre Treibhausgasemissionen berichten. Die Berichterstattung erfolgt auf Basis von Überwachungsmethoden, für die die Betreiber in den meisten Fällen zwischen der Berechnung und der Messung der Emissionen wählen können.

Bei der Wahl der Überwachungsmethoden kommen verschiedene Kriterien wie Genauigkeit, Automatisierbarkeit, Verfügbarkeit der Messgeräte sowie auch Kostenaspekte zum Tragen, die die Entscheidung für eine der Methoden abhängig von der spezifischen Situation an einer Anlage beeinflussen. Der Beitrag nimmt eine vorläufige Bewertung bzgl. Anwendbarkeit der Methoden anhand dieser Kriterien und auf Basis von praktischen Anwendungsbeispielen vor.

In den Jahren 2013 bis 2015 haben sich im europäischen Vergleich relativ viele deutsche Anlagenbetreiber für die kontinuierliche Emissionsmessung (KEMS) entschieden. Dabei ist ein deutlicher Trend zum Einsatz bei Chemieanlagen und deren Verbrennungsanlagen sowie bei der Verbrennung von inhomogenen Ersatzbrennstoffen auszumachen. Weitere Anwendungsfelder wie z.B. im Abgas von Steinkohle-Kraftwerken werden derzeit getestet.

Der Beitrag beschreibt die Anforderungen der MVO an die Qualitätssicherung und an die Emissionsdatenauswertung von KEMS. Da sich die Auswerteregeln der MVO teilweise deutlich von den Vorgaben im anlagenbezogenen Immissionsschutz unterscheiden, wurden diese Regeln in die Neufassung der „Bundeseinheitlichen Praxis“ eingebracht. Außerdem werden typische Fehler in Emissionsberichten auf Basis von KEMS angeführt, die für eine verbesserte Berichterstattung der Treibhausgasemissionen zukünftig abgestellt werden sollten.

1. Rechtliche Grundlagen

Seit inzwischen drei Jahren müssen Betreiber der am europäischen Emissionshandel (EU ETS) teilnehmenden stationären Anlagen nach den Vorgaben des geänderten Treibhausgas-Emissionshandelsgesetzes (TEHG) und der EU Monitoring-Verordnung (MVO) für die dritte Handelsperiode (2013-2020) über ihre Treibhausgasemissionen berichten [1, 2]. Falls flüssige Biobrennstoffe eingesetzt werden, sind dabei auch die Regeln der deutschen Emissionshandelsverordnung (EHV) zu beachten [3].

Die Ermittlung der Emissionen einer Anlage erfolgt nach Vorgaben des § 5 i.V.m. Anhang 2 TEHG auf Basis eines anlagenspezifischen Überwachungsplans, welcher der Deutschen Emissionshandelsstelle (DEHSt) im Umweltbundesamt vor Beginn der Berichterstattung zur Prüfung und Genehmigung vorzulegen ist. Im Überwachungsplan werden insbesondere die Methoden festgelegt, die zur Überwachung und Berichterstattung der Emissionen einer stationären Anlage angewendet werden sollen. Mit der Genehmigung des Überwachungsplans durch die DEHSt verfügt der Anlagenbetreiber dann über eine rechtssichere Basis zur Überwachung während des Berichtsjahres und zur anschließenden Berichterstattung der Emissionen.

Vor Abgabe des Emissionsberichts bei der DEHSt ist dieser gemäß § 5 Abs. 2 TEHG von einer Prüfstelle nach den Vorgaben des Anhangs 3 TEHG und der europäischen Akkreditierungs- und Verifizierungsverordnung [4] prüfen und verifizieren zu lassen. Als unabhängige akkreditierte Stelle prüft diese die Angaben und Daten im Emissionsbericht gegen die vor Ort eingesehenen Nachweise sowie die angewandten Erfassungsmethoden auf Übereinstimmung mit den im genehmigten Überwachungsplan festgelegten Verfahren und nimmt die Verifizierung der so ermittelten Emissionen vor.

Der DEHSt obliegt die endgültige Bewertung des anschließend vom Anlagenbetreiber eingereichten Emissionsberichts. Sofern dieser bis zum 31. März des auf das Berichtsjahr folgenden Jahres keinen Emissionsbericht bei der DEHSt eingereicht hat oder die Verpflichtung zur Abgabe von Zertifikaten, die der Höhe der Gesamtemissionen der Anlage entsprechen, nicht bis zum 30. April des Folgejahres erfüllt hat, setzt sie diese Betreiberpflichten entsprechend der Vorgaben der §§ 29, 30 TEHG durch [5].

Im Zuge der jährlichen Überwachung, Berichterstattung und Überprüfung der anlagenbezogenen Angaben und Verfahren ergeben sich häufig Verbesserungen und Änderungen der

Überwachungsmethoden, die der DEHSt entsprechend Art. 15 MVO grundsätzlich umgehend mitzuteilen sind. Nach Prüfung der übermittelten Änderungen und Nachforderung gegebenenfalls erforderlicher weiterer Informationen und Nachweise genehmigt die DEHSt die vorgenommenen Änderungen, ggf. auch unter Auflagen. Der geänderte Überwachungsplan wird so erneut zur Basis für den nächsten Emissionsbericht.

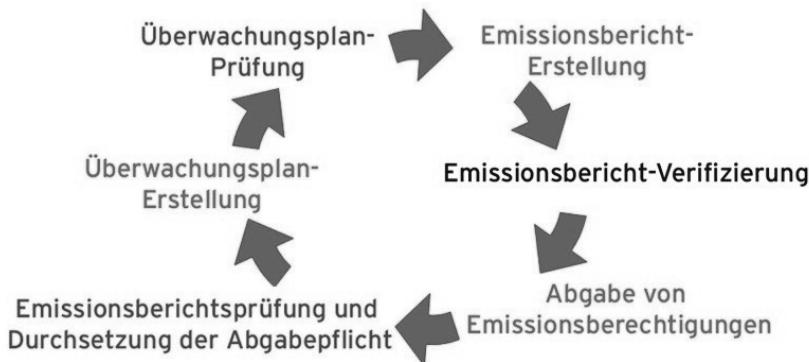


Bild 1: EU Emissionshandel – „Compliance Cycle“ (DEHSt)

Für das anlagenbezogene Monitoring der Treibhausgasemissionen gibt die MVO europaweit einheitlich zentrale Grundsätze vor: Überwachung und Berichterstattung müssen zunächst immer vollständig sein, d.h. alle Prozessemissionen und Emissionen aus der Verbrennung im Zusammenhang mit der Durchführung von Tätigkeiten nach Anhang 1 Teil 2 TEHG sind – unabhängig von bestimmten Betriebszuständen wie z.B. An- oder Abfahren einer Anlage – zu berichten (Art. 5 MVO). Außerdem sind die Emissionen konsistent, in der Zeitreihe vergleichbar und transparent zu bestimmen, sodass die Methoden und Ergebnisse für die Prüfstellen und die DEHSt nachvollziehbar werden (Art. 6 MVO). Weitere Grundsätze bestehen in der Genauigkeit der Emissionsbestimmung sowie der Integrität der Überwachungsmethoden. Demnach ist stets größtmögliche Genauigkeit anzustreben, allerdings nur sofern dies technisch machbar ist und nicht zu unverhältnismäßigen Kosten führt (Art. 7, 8 MVO). Schließlich sind die Überwachungsmethoden auch fortlaufend zu verbessern (Art. 9 MVO), u.a. indem die Empfehlungen der Prüfstellen berücksichtigt werden.

Diese Überwachungsgrundsätze beziehen sich auf alle Ermittlungsmethoden für Treibhausgasemissionen, insofern werden die beiden grundsätzlich verschiedenen Ansätze Berech-

nung und Messung der Emissionen in der Handelsperiode 2013-2020 auch weitestgehend gleichgestellt.

Die gleichwertige Handhabung dieser beiden Überwachungsmethoden lässt sich anhand eines Vergleichs der Genauigkeitsanforderungen gemäß Ebenenkonzept der MVO verdeutlichen: Für die Ermittlung der jährlichen Einsatzmengen emissionsstarker Stoffströme bei der Berechnung der Emissionen von Anlagen der Kategorien B und C (Jahresemissionen über 50.000 t CO₂Äq) ist grundsätzlich die Ebene 4 anzuwenden, d.h. es ist eine Unsicherheit von maximal 1,5% gefordert, soweit die Erfüllung dieser Ebene technisch machbar und wirtschaftlich verhältnismäßig ist, vgl. Tabelle 1.

Bei der kontinuierlichen Emissionsmessung (KEMS) ist demgegenüber für jede Quelle, aus der jährlich mehr als 5.000 t CO₂Äq oder mehr als 10% der jährlichen Gesamtemissionen einer Anlage emittiert werden, eine maximale Unsicherheit von 2,5% (Ebene 4) einzuhalten, vgl. Tabelle 2. Zwar erscheinen die Unsicherheitsanforderungen für KEMS im direkten Vergleich zunächst schwächer, jedoch ist zu beachten, dass die mittels KEMS erfassten Emissionen aus einer Quelle (bzw. einem Kamin) meist aus verschiedenen Stoffströmen wie z.B. Kohlen, Heizöl und Ersatzbrennstoffen stammen, die Gesamtunsicherheit bei der Emissionsberechnung ist in solchen Fällen in der Regel deutlich höher als 1,5%.

Tabelle 1: Maximale Unsicherheiten für Tätigkeitsdaten (Brennstoffinput Verbrennung)

	Ebene 1	Ebene 2	Ebene 3	Ebene 4
Kommerzielle Standardbrennstoffe	7,5%	5%	2,5%	1,5%
Andere gasförmige und flüssige Brennstoffe	7,5%	5%	2,5%	1,5%
Feste Brennstoffe ...	7,5%	5%	2,5%	1,5%

Tabelle 2: Maximale Unsicherheiten für die Messung der Emissionen (KEMS)

	Ebene 1	Ebene 2	Ebene 3	Ebene 4
CO ₂ -Emissionsquellen	10%	7,5%	5%	2,5%
N ₂ O-Emissionsquellen	10%	7,5%	5%	---
CO ₂ -Weiterleitung	10%	7,5%	5%	2,5%

2. Wahl der Überwachungsmethoden: Kriterien und Anwendungsbeispiele

Bei der Wahl einer Überwachungsmethode entsprechend Art. 21 MVO kommen für die Betreiber stationärer Anlagen neben den zu erreichenden Genauigkeiten entsprechend der anzuwendenden Ebenen i.d.R. verschiedene weitere Aspekte zum Tragen, die abhängig von der spezifischen Situation an der Anlage unterschiedlich bewertet werden können.

Ein wichtiges Kriterium für den Einsatz von KEMS ist beispielsweise die Automatisierbarkeit der Erfassung und Auswertung der Emissionsdaten. So können durch die vollständige Anbindung der kontinuierlich betriebenen Messgeräte an einen Emissionsauswerterechner nicht nur die Emissionsdaten für den jährlichen Emissionsbericht direkt vom Auswerterechner ausgegeben werden, sondern auch die Emissionsfrachten jederzeit online mit anderen Messwerten über die Produktion einer Anlage verglichen werden. Bei Anwendung der Berechnungsmethode sind demgegenüber häufig zusätzliche und auch zeitlich versetzte Arbeitsschritte wie Probenahmen und Analysen von Einsatzstoffen sowie Weiterverarbeitung der Analysenergebnisse notwendig, die nicht nur zeitlich aufwändig sein können sondern auch das Risiko von Übertragungsfehlern in sich tragen.

Ein zentraler Aspekt für die Entscheidung zwischen den verschiedenen Methoden zur Erfassung der Treibhausgasemissionen liegt in den zusätzlichen Kosten für die Überwachung. Zu unterscheiden ist hier zwischen einmaligen Kosten für Anschaffung und Installation sowie den regelmäßigen Kosten für wiederkehrende Wartung und Kalibrierung der eingesetzten Messgeräte. In vielen stationären Anlagen werden aus Gründen des fairen Handels im geschäftlichen Verkehr mit Brennstoffen diverse Messgeräte zur Erfassung von Brennstoff-Einsätzen oder von Produktionsmengen der gewünschten Produkte eingesetzt, die als geeichte Messgeräte der nationalen metrologischen Kontrolle (MessEG, MessEV) unterliegen [6, 7]. Sofern solche geeichten Messgeräte zum Beispiel für Erdgas als einzigem Brennstoff eingesetzt werden, ist die Berechnung der Emissionen als deutlich kosteneffizienter und weniger risikobehaftet anzusehen.

Wenn jedoch andere konventionelle Brennstoffe wie z.B. verschiedene Steinkohlen oder Braunkohlen eingesetzt werden und die Messgeräte zur Erfassung der Einsatzmengen einer Anlage nicht geeicht sind, kann die kontinuierliche Emissionsmessung kostenmäßig vorteilhaft sein. Dies ist vor allem bei solchen Anlagen der Fall, die mit kontinuierlicher Emissionsmesstechnik bereits die Erfüllung anderer emissionsbegrenzender Vorgaben wie beispielsweise von Stickstoffoxid- oder Kohlenmonoxid-Emissionsgrenzwerten nachweisen müssen

(also insb. bei Anlagen nach der 13./17. BlmSchV oder nach TA Luft). In solchen Fällen ist die Nachrüstung oder Ertüchtigung von Messgeräten für die CO₂-Konzentration und für den Abgasvolumenstrom häufig weit weniger aufwändig als die Installation eines komplett neuen Messsystems.

Hinzuweisen ist bei Entscheidung für den Einsatz von KEMS auch darauf, dass der zusätzliche Aufwand einer Emissionsberechnung dennoch weiterhin zu tragen ist. Diese flankierende Berechnung, an die nun keine spezifischen Genauigkeitsanforderungen mehr gestellt werden, ist aber bei regelmäßiger Anwendung ein wichtiges Instrument zur Plausibilisierung der Emissionsdaten und auch zur Identifizierung von Fehlfunktionen der Messgeräte, auf das nicht verzichtet werden darf. Außerdem können mögliche Fehler in der Berichterstattung über kontinuierlich gemessene CO₂-Emissionen durch häufigeren Vergleich zwischen Messung und Berechnung frühzeitig geklärt und beseitigt werden.

Weitere wichtige Kriterien zur Entscheidung für eine Überwachungsmethode sind die Verfügbarkeit einer Messeinrichtung, also der Anteil der Betriebszeit, in dem verwertbare Messergebnisse ohne Ausfälle erzielbar sind, sowie die Verlässlichkeit des Messsystems insgesamt. Generelle Einschätzungen zu diesen Kriterien sind bisher schwer zu treffen, da hier vielmehr individuelle Erfahrungen der Betreiber und spezifische Aspekte der durchgeführten Prozesse entscheidend sein dürften.

Die vorstehenden Bewertungen zusammenfassend ist zunächst festzuhalten, dass die Berechnung von Emissionen meistens kosteneffizienter ist beim Einsatz von Brennstoffen wie Erdgas oder Heizöl EL, deren Einsatzmengen und Stoffparameter mit geeichten Messgeräten bestimmt werden bzw. als Standardwerte (Heizwert, CO₂-Emissionsfaktor) festgelegt sind. Demgegenüber kann die Messung der Emissionen mit KEMS bei der Verbrennung von Kohlen oder Ersatzbrennstoffen günstiger sein, insbesondere dann, wenn ein größeres Lager zur Zwischenlagerung und Mischung der Brennstoffe betrieben wird und die Lagerbestandsbilanzierung zum Jahresende erhebliche Unsicherheiten bei der Bestimmung des jährlichen Brennstoffeinsatzes nach sich zieht.

Auch bei einer Vielzahl von zu überwachenden, teilweise inhomogenen Stoffströmen einer Verbrennungsanlage dürfte die Tendenz zur Anwendung von KEMS ebenso ansteigen, denn die resultierenden CO₂-Emissionen können in solchen Fällen durch ein zusammenhängendes automatisches Messsystem aus Volumenstrommessung, Konzentrationsmessung und

Emissionsauswerterechner weniger risikobehaftet, nachvollziehbarer und langfristig auch kostengünstiger ermittelt werden.

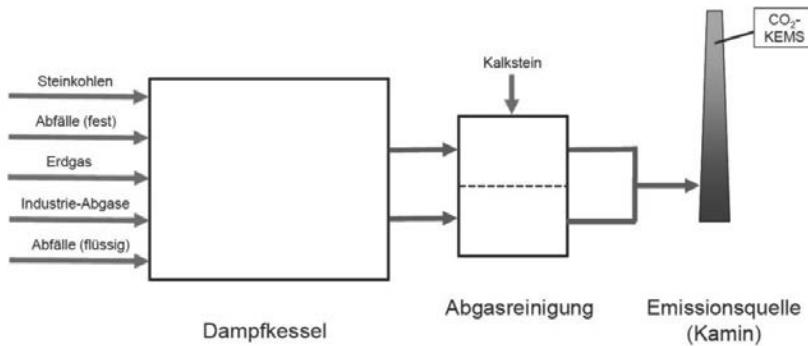


Bild 2: Anwendung von KEMS bei Verbrennung von teilweise inhomogenen Stoffen

Damit die Überwachung mit KEMS nach den Anforderungen des TEHG und der MVO dann auch ordnungsgemäß erfolgt, sind dabei unter anderem die in Kapitel 4 beschriebenen Vorgaben für die Qualitätssicherung und die Auswertung der Emissionsdaten unbedingt zu beachten.

3. Aktuelle Anwendungen der kontinuierlichen Emissionsmessung

In Jahren 2013 bis 2015 haben sich im europäischen Vergleich relativ viele deutsche Anlagenbetreiber für die kontinuierliche Überwachung der CO₂-Emissionen anstatt einer Emissionsberechnung entschieden. Während im Berichtsjahr 2013 noch insgesamt 37 KEMS-Anwendungen für CO₂ zu verzeichnen waren, hat sich die Anzahl bis zum Berichtsjahr 2015 um ca. 20 Prozent auf 44 Anwendungen für CO₂ erhöht (Stand Mai 2016). Neben den schon seit Beginn des Emissionshandels üblichen Anwendungen im Abgas der Regeneration von Katalysatoren (v.a. in Raffinerien) ist dabei ein deutlicher Trend zum Einsatz von KEMS bei chemischen Produktionsanlagen und deren nachgelagerten Verbrennungsanlagen (wie TNV oder RTO) sowie beim Einsatz von inhomogenen Ersatzbrennstoffen in konventionellen Kraftwerken und Heizkraftwerken auszumachen. Verschiedene kontinuierliche CO₂-Emissionsmessungen für Anlagen zur Verbrennung von Steinkohlen oder Heiz- und Abgasen aus der Industrie befinden sich daneben zur Zeit im Projektierungs- oder Teststadium, diese sind in der vorgenannten Anzahl Anwendungen aber nicht berücksichtigt.

Auch für N₂O-Emissionen wurden im Berichtsjahr 2015 mit 20 Anwendungen deutlich mehr KEMS als im Berichtsjahr 2013 eingesetzt. Dies ist bedingt durch die Inbetriebnahme einzelner neuer Anlagen zur Herstellung von Salpetersäure oder Adipinsäure. Für diese Anlagen ist der Einsatz von KEMS verpflichtend, denn die hier entstehenden und durch Abgasreinigung geminderten N₂O-Emissionen können nicht durch stöchiometrische Berechnungen hergeleitet werden.

Nach den Vorgaben des Art. 43 MVO kann die kontinuierliche Emissionsmessung in verschiedenen Kombinationen ausgeführt werden: Für die Treibhausgaskonzentration ist in der Regel die direkte Messung vorgesehen, in einzelnen Fällen hoher Konzentration (z.B. bei Abgasen aus der CO₂-Abscheidung) ist die indirekte Messung, d.h. die Ermittlung über die Messung der Summe der Konzentrationen anderer Gasbestandteile wie Stickstoffoxide, Sauerstoff, Schwefeloxide und Abzug dieser von 100% anzuwenden. Der Abgasvolumenstrom kann ebenfalls durch direkte kontinuierliche Durchflussmessung oder durch indirekte Ermittlung anhand eines geeigneten Massenbilanzansatzes bestimmt werden.

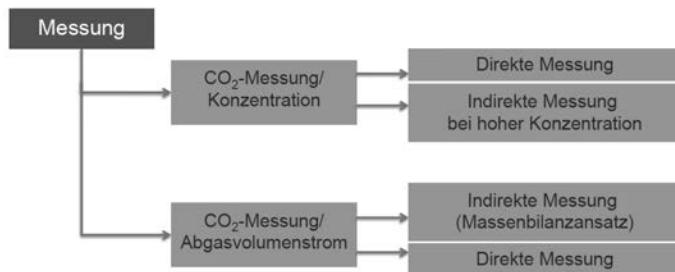


Bild 3: Varianten der kontinuierlichen CO₂-Emissionsmessung nach Art. 43 MVO

Für die bisher zur Überwachung von Treibhausgasemissionen eingesetzten KEMS stellt die direkte Messung sowohl der Konzentration als auch des Abgasvolumenstroms die eindeutig bevorzugte Variante dar. Dies gilt insbesondere für Anwendungen in Chemieanlagen. In Anbetracht der aufwändigen Verfahren vor allem für indirekte Volumenstrommessungen und der zusätzlichen Berechnungen der damit einhergehenden Unsicherheiten ist diese Entwicklung gut nachvollziehbar [8].

4. Qualitätssicherung und Emissionsdatenauswertung bei KEMS

Zur Qualitätssicherung der kontinuierlichen Emissionsüberwachung müssen gemäß Art. 42 MVO alle Messungen nach den Vorgaben der EN 14181 [9], der EN 16911-2 [10] und der EN 15259 [11] vorgenommen werden.

Die Qualitätssicherung nach EN 14181 fordert zunächst, dass nur automatische Messeinrichtungen (AMS) eingesetzt werden, die erfolgreich eine Eignungsprüfung für die spezifische Messaufgabe durchlaufen haben (QAL1). Die Eignungsprüfungen werden von für diese Tätigkeit zugelassenen Instituten durchgeführt und führen bei erfolgreichem Abschluss zur Vergabe eines QAL1-Zertifikates. Eine Übersicht solcher Messgeräte kann zum Beispiel den Veröffentlichungen des UBA zur Überwachung von Luftschadstoffen entnommen werden: <http://www.umweltbundesamt.de/themen/luft/messenbeobachteneuerwachen/anerkannte-messgeraete-messverfahren> (Weblink: August 2016).

Weiterhin sind nach Einbau und später regelmäßig Kalibrierungen nach den Vorgaben aus QAL2 der EN 14181 vorzunehmen, d.h. es sind Funktionskontrollen der AMS und anschließend mindestens 15 Vergleichsmessungen mit Referenzverfahren zur Ermittlung der Kalibrierfunktion und der Variabilität der Messwerte für die Messeinrichtung durch eine für diese Tätigkeit bekannt gegebene Stelle nach § 29b BlmSchG durchzuführen. Aufgrund aktueller Anlässe ist hier auch darauf hinzuweisen, dass eine neue QAL2 zusätzlich erforderlich ist, wenn die Betriebsbedingungen einer Anlage (z.B. bei Brennstoffwechsel) wesentlich geändert werden oder wenn eine der eingesetzten AMS wesentlich geändert oder repariert wird, sodass sich signifikant beeinflusste Messwerte ergeben, vgl. Kapitel 6.1 der EN 14181.

Die bei der Variabilitätsprüfung in der QAL2 erhobene Standardabweichung liefert u.a. die Basis für weitere Berechnungen zum Vergleich mit den Unsicherheitsanforderungen der MVO für KEMS. Die für den Nachweis der Einhaltung der geforderten Ebene erforderlichen weiteren Berechnungen können im Detail dem DEHSt-Leitfaden zur Erstellung von Überwachungsplänen entnommen werden [5].

Zur vollständigen Erfüllung der Anforderungen der EN 14181 gehören außerdem die in Verantwortung des Anlagenbetreibers durchzuführende laufende Qualitätssicherung beim Betrieb (QAL3) und jährliche Funktionsprüfungen (AST) durch eine bekannt gegebene Stelle nach § 29b BlmSchG. Ziel der QAL3-Prüfungen ist sicherzustellen und nachzuweisen, dass alle an der Ermittlung der Emissionen beteiligten AMS die in der QAL1 ermittelte Wiederhol-

räzision am Nullpunkt und am Referenzpunkt und die Driftwerte im Betrieb der AMS zwischen den jährlichen Funktionsprüfungen einhalten. Dazu ist nach Nr. 7.2 der DIN EN 14181 eines von zwei Verfahren anzuwenden, die Drift und Präzision entweder kombiniert oder auch getrennt ermitteln. Beide Verfahren sollen erkennen, wann eine einfache Justierung oder eine Wartung bzw. Reparatur der AMS erforderlich wird [12].

Bei konsequenter z.B. monatlicher Durchführung der QAL3-Kontrollen mit anschließender Justierung der AMS bei Bedarf können diese Prüfungen auch eine besonders wirksame unterjährige Qualitätslenkung darstellen, denn Veränderungen der Messgeräte z.B. durch Verschmutzung können besser und schneller erkannt werden als bei der Überprüfung von Mengenmessungen für Einsatzstoffe im Rahmen von Kalibrierungen, die häufig nur alle drei bis fünf Jahre durchgeführt werden.

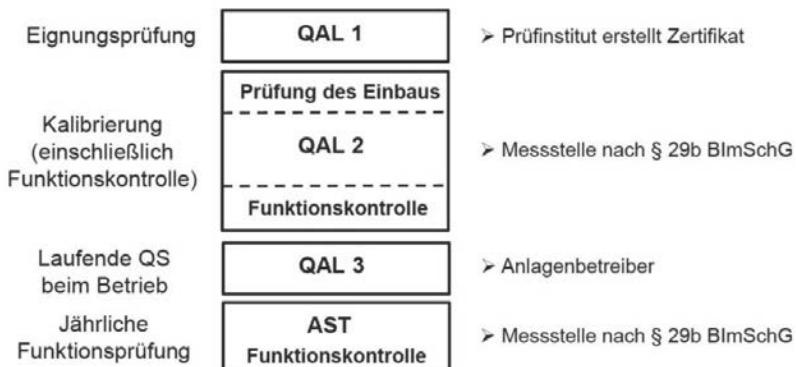


Bild 4: Qualitätssicherungssystem der EN 14181 – Prüfungen und Akteure

Um eine zuverlässige und repräsentative Erfassung der Emissionen mit KEMS zu gewährleisten, sind auch die Anforderungen der EN 15259 an die Durchführung von Untersuchungen zur Identifikation eines geeigneten Messpunktes oder Messquerschnitts zu erfüllen. Bei Anlagen, für die schon vor der Installation von KEMS für Treibhausgase eine AMS zur kontinuierlichen Überwachung von Luftschaadstoffen wie z.B. Stickstoffoxiden betrieben wurde und keine Veränderung der Abgasführung vorgenommen wurde, kann grundsätzlich davon ausgegangen werden, dass die Ergebnisse der bereits vor erstmaligem Einbau dieser AMS durchgeführten Homogenitätsprüfungen nach der EN 15259 weiterhin gültig sind. Änderun-

gen der Auslastung oder des Brennstoffeinsatzes können jedoch auch eine Wiederholung dieser Untersuchungen erfordern, vgl. Kapitel 8.3 der EN 15259.

Nicht nur die Qualität der Messungen im Abgaskanal, sondern auch die Auswertung der erhobenen Emissionsdaten ist von besonderer Bedeutung für die Güte der kontinuierlichen Emissionsüberwachung für Treibhausgase. Die Auswertevorschriften der Art. 43 bis 45 MVO werden üblicherweise in Emissionsauswerterechnern umgesetzt, sie unterscheiden sich aber teilweise deutlich von den immissionsschutzrechtlichen Vorgaben. Deshalb ist besondere Sorgfalt bei der Parametrierung entsprechend der nachfolgenden Regeln geboten.

Die gemäß Art. 43 MVO zu erfassenden Stundenmittelwerte sind nach Art. 44 MVO nur dann als gültige Werte ohne weitere Berechnungen für den jährlichen Emissionsbericht verwendbar, wenn mindestens 80% der maximal möglichen Einzelmessungen während der Stunde verfügbar waren, ohne dass das Messgerät, gestört, außerhalb des Messbereichs oder außer Betrieb war. Wurde mindestens eines der genannten Kriterien während mehr als 20% der maximal möglichen Einzelmessungen erfüllt, sind Ersatzwerte zu bilden.

Auch für Stundenmittelwerte, die außerhalb des bei der QAL2 definierten gültigen Kalibrierbereichs einer AMS liegen, sind Ersatzwerte zu bilden, denn diese weisen eine gegenüber der Kalibrierung höhere, aber nicht näher bestimmte Unsicherheit auf. Liegt eine größere Zahl solcher Stundenmittelwerte vor, ist die Einhaltung der genehmigten Ebene fraglich. Insofern werden solche Stundenmittelwerte von der DEHSt ebenfalls als ungültige Daten angesehen. Eine individuelle Nachweisführung über die Einhaltung der Ebene am Ende des Berichtsjahres ist für betroffene Anlagenbetreiber in diesen Fällen sehr aufwändig. Deshalb sind Ersatzwerte auch für Stundenmittelwerte außerhalb des gültigen Kalibrierbereichs zu bilden.

Um zu vermeiden, dass die Obergrenze des gültigen Kalibrierbereichs nach Kapitel 6.5 der EN 14181 im Lauf eines Berichtsjahres dauerhaft überschritten wird – etwa weil die QAL2 direkt nach Wechsel des Katalysators zur Minderung der N₂O-Emissionen durchgeführt wurde – sollte eine zeitige Wiederholung der Kalibrierung bei höheren Abgaskonzentrationen im Betrieb angestrebt werden, vgl. nachfolgende Abbildung 5.

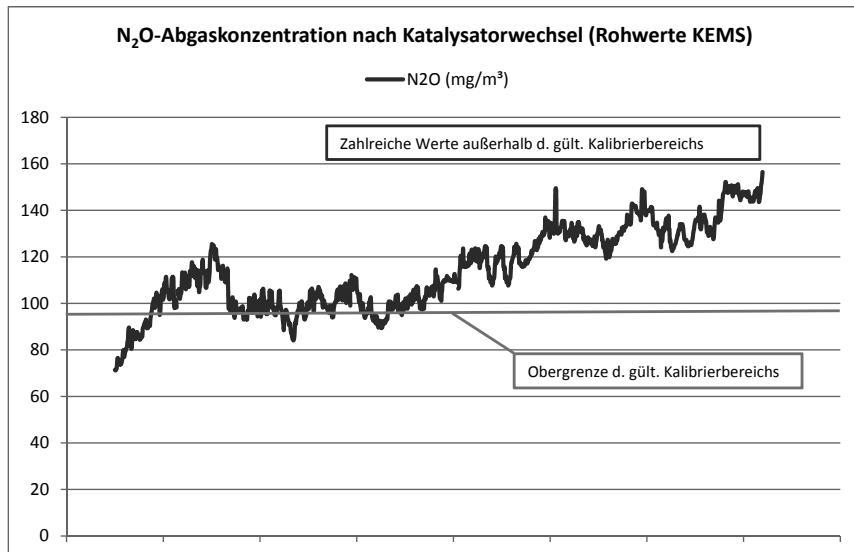


Bild 5: Ersatzwertbildung bei Stundenmittelwerten für N₂O außerhalb des Kalibrierbereichs

Die Ersatzwertbildung nach Art. 45 i.V.m. Anhang VIII MVO zieht z.T. konservative Aufschlängung auf die Messwerte in Abhängigkeit vom Betriebszustand der Anlage nach sich, damit sichergestellt wird, dass die Emissionen nicht unterschätzt werden. Die dafür festgelegten Regeln sind jedoch relativ komplex und ohne Berechnung in einem Emissionsauswerterechner nur mit hohem Aufwand umzusetzen. Da die richtige Auswertung der erhobenen Daten aber eine erhebliche Bedeutung für die ordnungsgemäße Berichterstattung haben, wurden die beschriebenen Regeln mit einem eigenen Anhang in die „Bundeseinheitliche Praxis bei der Überwachung der Emissionen aufgenommen [13].

5. Typische Mängel in Emissionsberichten und Verbesserungspotenziale

Trotz der teilweise umfangreichen Erfahrungen mit KEMS beim anlagenbezogenen Monitoring treten auch bei Anlagen mit Überwachung durch KEMS weiterhin schwerwiegende Fehler und Mängel in Überwachungsplänen und Emissionsberichten gemäß § 5 TEHG auf.

Festgestellte Mängel in der Qualitätssicherung der eingesetzten AMS für Treibhausgase betreffen alle in der EN 14181 vorgegebenen Qualitätssicherungsstufen: So wurde in einigen Fällen bereits die spezifische Eignung von Messgeräten (QAL1) für die CO₂- oder N₂O-

Konzentration nicht nachgewiesen und musste nachgeholt werden. Weiterhin wurde die Kalibrierung nach QAL2 teilweise nicht vor Beginn des Berichtszeitraums oder aber auch nicht erfolgreich durchgeführt, etwa weil ein Teil der Messeinrichtungen die Variabilitätsprüfung im Rahmen der QAL2 nicht bestanden hatte.

Ein besonderes Problem bei der Erfüllung der Anforderungen an die QAL2 ergab sich in einzelnen Fällen, bei denen trotz wesentlicher Änderungen im Anlagenbetrieb (z.B. Aufnahme der Verbrennung von neuen Brennstoffen) oder trotz wesentlicher Änderungen oder gar vollständigem Austausch der Messeinrichtungen keine erneute Kalibrierung erfolgt ist. Da häufig davon auszugehen ist, dass die ermittelten Ergebnisse durch solche Änderungen signifikant beeinflusst werden, ist die Erstellung einer neuen Kalibrierfunktion nach den Vorgaben für die QAL2 dann zwingend erforderlich, vgl. Kapitel 6.1 der EN 14181. Eine Anwendung der geänderten Kalibrierfunktionen auf zurückliegende Rohdaten der AMS vor diesen Änderungen scheidet in solchen Fällen grundsätzlich aus, denn diese Rohdaten wurden im vorherigen nicht mehr vorliegenden Zustand der Anlage oder der AMS erfasst und repräsentieren nur zusammen mit der vorherigen Kalibrierfunktion die nach Vorgaben der EN 14181 ermittelten Emissionen. Die neue Kalibrierfunktion gilt also nur für den Zeitraum nach den genannten Änderungen. Um spätere Probleme bei der Prüfung von Emissionsberichten zu vermeiden, ist dieser Punkt für Änderungen des Überwachungsplans nach Art. 14 MVO und bei den regelmäßig einzureichenden Berichten über Verbesserungspotenziale bei der Überwachung gemäß Art. 69 MVO unbedingt zu berücksichtigen.

Für die Prüfungen nach QAL3 der EN 14181 bzw. EN 16911-2 haben sich durch die Vorgaben der MVO ab dem Jahr 2013 nachfolgend beschriebene neue Anforderungen ergeben, die von den Vorgaben bei der immissionsschutzrechtlichen Überwachung abweichen. Obwohl die Erfüllung dieser neuen Anforderungen bereits bei den Emissionsberichten 2013 intensiv untersucht wurde, ist auch für die Emissionsberichte 2015 festzustellen, dass die Verfahren für QAL 3 Prüfungen bei verschiedenen Anlagen weiterhin nicht häufig genug durchgeführt oder aber ungenügend dokumentiert wurden. Außerdem wurden die in der QAL3 festgestellten Abweichungen von den Sollwerten häufiger nicht zeitnah beseitigt.

Die besondere Bedeutung der QAL3 Prüfungen bei der kontinuierlichen Überwachung im Emissionshandel ergibt sich dadurch, dass mögliche Überschreitungen der maximal zulässigen Unsicherheit bei der Bestimmung der Emissionsmassenströme wegen stärkerer Driften einzelner AMS nur durch diese Prüfungen zeitnah erkannt und ggf. durch entsprechende

Korrekturen verhindert werden. Zur Einhaltung besonders geringer Unsicherheiten wird daher empfohlen, die QAL3 Prüfungen deutlich häufiger als einmal im Wartungsintervall der AMS durchzuführen. Dadurch lassen sich ohne größeren Aufwand häufig wichtige Informationen über die Langzeitstabilität der AMS erzielen. Auch bei der Qualitätskontrolle nach QAL3 besteht also Verbesserungsbedarf, der im Einzelfall vom Anlagenbetreiber und von der Prüfstelle in Vorbereitung der Verbesserungsberichte nach Art. 69 MVO kritisch geprüft und gelöst werden sollte, vgl. Tabelle 3.

Tabelle 3: Regelmäßige Termine für Verbesserungsberichte nach Art. 69 MVO

Jährlich bis zum 30.06.	Anlagen der Kategorie C (Gesamtemissionen > 500 kt CO2Äq)
Alle 2 Jahre bis zum 30.06.	Anlagen der Kategorie B (Gesamtemissionen 50 – 500 kt CO2Äq)
Alle 4 Jahre bis zum 30.06.	Anlagen der Kategorie A (Gesamtemissionen ≤ 50 kt CO2Äq)
Bis zum 30.06.	nach Empfehlungen der Prüfstelle

Aus unterschiedlichen Gründen kam es in den Berichtsjahren 2013 bis 2015 immer wieder zu längerfristigen Ausfällen der AMS zur Ermittlung der Treibhausgaskonzentration oder des Volumenstroms, teilweise sogar für mehrere Wochen. Die gemäß Art. 45 Abs. 1 MVO vorgeschriebene unverzügliche Information über Ausfälle, die mehr als fünf Tage andauern, wurde der DEHSt jedoch häufiger nicht mitgeteilt. Folglich war in diesen Fällen unklar, ob die während des Ausfalls ermittelten Ersatzwerte als repräsentativ für den spezifischen Betrieb im Ausfallzeitraum und auch als konservativ angesehen werden konnten. Hier sollten zukünftig möglichst frühzeitig geeignete Verfahren zur Ersatzwertbildung für längere Ausfälle der CO₂-Messungen abgestimmt und wirksame Maßnahmen zur Qualitätssteigerung der KEMS ergriffen werden.

Für längere Ausfallzeiträume von CO₂-KEMS kann die gemäß Art. 46 MVO ohnehin geforderte flankierende Berechnung der Emissionen eine geeignete Methode zur ersetzen Emissionsbestimmung sein. Insbesondere bei häufigeren Änderungen der CO₂-Emissionen wegen Lastwechseln oder bei zeitlich stark variablen Kohlenstoffmengen, die verbrannt werden, kann eine regelmäßige flankierende Emissionsberechnung (z.B. jeden Monat) Datenlücken schließen. Die flankierende Berechnung der Emissionen zum Jahresende fehlte bei

einigen Emissionsberichten auf Basis von KEMS vollständig. Auch dies stellt einen Berichtsfehler dar. Häufig erfolgte ebenso kein unterjähriger Vergleich zwischen Messung und Berechnung der CO₂-Emissionen. Dabei könnten Fehler bei der Kalibrierung oder bei der Parametrierung von Auswerterechnern durch solche Vergleiche in regelmäßigen Abständen während eines Berichtsjahres besonders schnell identifiziert und dann zeitnah korrigiert werden.

Aus vorgenannten Gründen sollte die unverzügliche Information über längere Ausfälle der KEMS nach Art. 45 (1) MVO sowie auch der regelmäßige Vergleich zwischen Messung und Berechnung in die schriftlichen Verfahren zu Datenflussaktivitäten nach Art. 57 und Anhang I MVO aufgenommen werden. Im Rahmen der Berichterstattung über Verbesserungen sollten diese Änderungen dann ebenso dargestellt werden.

Im Bereich der Emissionsdatenauswertung zeigte sich, dass die in der immissionsschutzrechtlichen Praxis etablierten Verfahren zur Überwachung und Berichterstattung für Zwecke des Emissionshandels teilweise unverändert übernommen wurden. In einigen Fällen wird z.B. eine Validierung der erhobenen Emissionsdaten, also ein Abzug der bei der QAL2 ermittelten Messunsicherheit vor Bildung der Stundenmittelwerte nach den Vorgaben der bisherigen „Bundeseinheitlichen Praxis bei der Überwachung der Emissionen“ vorgenommen, obwohl diese nur für den Vergleich mit Emissionsbegrenzungen nach dem BlmSchG vorgesehen sind. Die Validierung der Emissionsdaten ist nach den Vorgaben des TEHG und der MVO für die Ermittlung der Treibhausgasemissionen jedoch nicht zulässig.

Bei einigen Anlagen wurden außerdem Statuskennzeichnungen für Messwerte nach dem BlmSchG wie „Anlage außer Betrieb (X)“ verwendet, wenn z.B. ein Sauerstoffgehalt von 16 Vol. % im Abgas von Feuerungsanlagen (bei An- und Abfahrvorgängen) überschritten wird. Solche Statuskennzeichnungen sind für die Berichterstattung im Emissionshandel ohne Bedeutung, d.h. die betreffenden Stundenmittelwerte sind im Emissionsbericht zu verwenden, soweit in der Stunde dennoch Treibhausgase emittiert werden. Grund für die vorgenannten Auswerteregeln ist der eingangs beschriebene Grundsatz der vollständigen Berichterstattung über die Treibhausgasemissionen gemäß Art. 5 MVO.

Auch die automatische Ersatzwertbildung durch Emissionsauswerterechner wird oft nicht nach den Vorgaben des Art. 45 MVO vorgenommen. Aus begleitenden Unterlagen zu entsprechenden Emissionsberichten wird deutlich, dass für den notwendigen konservativen

Aufschlag nicht die Standardabweichung des spezifischen Parameters während des gesamten Berichtszeitraums (entsprechend Anhang VIII Nr. 5 MVO) verwendet wird, sondern die Standardabweichung des Mittelwertes für diesen Parameter. Da letzterer Wert in der Regel deutlich niedriger ist, kann mit den so berechneten Ersatzwerten eine Unterschätzung der Emissionen einer Anlage nicht ausgeschlossen werden. Dies gilt insbesondere für häufiger ausfallende oder anderweitig nicht verfügbare Messeinrichtungen. Die beschriebene Ersatzwertbildung für KEMS ist daher ab dem Berichtsjahr 2017 zu ändern.

Sofern die vorstehend beschriebenen Vorgaben der MVO für die Emissionsdatenauswertung nicht beachtet werden, sind ordnungsgemäße und MVO-konforme Emissionsberichte nicht sichergestellt. Falls nicht ordnungsgemäß berichtet wird, können nach § 32 TEHG Geldbußen bis zu 500.000 Euro verhängt werden. Außerdem können aufwändige Neuberechnungen der Emissionen, konservative Aufschläge auf die ermittelten Emissionen und nachträgliche Abgaben von Berechtigungen nach Anhörung durch die DEHSt folgen. Diese können bei Anwendung von KEMS jedoch durch sorgfältige Parametrierung der Emissionsauswerterechner nach den Regeln des TEHG und der MVO vermieden werden.

Damit die regelkonforme Emissionsdatenauswertung für Treibhausgase zukünftig zertifiziert, unter www.qal1.de veröffentlicht und jährlich durch die bekannt gegebenen Stellen nach § 29b BlmSchG überprüft werden kann, hat die DEHSt einen separaten Anhang mit Anforderungen an Mess- und Auswerteeinrichtungen im Anwendungsbereich des TEHG für die Neufassung der „Bundeseinheitlichen Praxis bei der Überwachung der Emissionen“ erstellt. Auch eine Parametrierung nach den Vorgaben der so geänderten Auswerterichtlinie wird als Verbesserung der Überwachungsmethode angesehen.

6. Zusammenfassung und Fazit

Das Ebenenkonzept für die Überwachung der anlagenbezogenen Treibhausgasemissionen erlaubt zusammen mit der in der MVO angelegten Wahlmöglichkeit für die Berechnung oder Messung der Emissionen und der Berücksichtigung der wirtschaftlichen Verhältnismäßigkeit einer geforderten Überwachungsmethode im Vergleich zu den immissionsschutzrechtlichen Vorgaben (zum Beispiel nach der 13. BlmSchV) einen deutlich flexibleren Einsatz der Überwachungsmethoden. Dies bedeutet jedoch gleichzeitig auch, dass häufigere Anpassungen des Überwachungsplans und erneute Überprüfungen und Genehmigungen seitens der zuständigen Behörde erforderlich werden.

Die Überwachung der CO₂-Emissionen mit KEMS kann insbesondere bei chemischen Produktionsanlagen oder Verbrennungsanlagen mit inhomogenen Einsatzstoffen flexibel eingesetzt werden. Für eine Entscheidung zur Überwachung mit KEMS sollten die in diesem Beitrag beschriebenen Kriterien, insbesondere zur Genauigkeit und Automatisierbarkeit sowie zu den Kosten für die Überwachung bewertet werden. Für Anlagen mit N₂O-Emissionen sind KEMS verpflichtend anzuwenden.

Bei konsequenter und vollständiger Erfüllung der Anforderungen des Art. 42 MVO in Verbindung mit den europäischen Normen EN 14181, EN 15259 und EN 16911-2 kann die kontinuierliche Treibhausgas-Emissionsmessung qualitativ hochwertige Ergebnisse erzielen. Insbesondere durch die laufende Qualitätssicherung während des Betriebs (QAL3) können Veränderungen der Messgeräte mit nachteiligen Auswirkungen auf die Genauigkeit besser und schneller erkannt werden als dies bei der Kalibrierung von Mengenmessungen alle drei oder fünf Jahre möglich ist.

Die Darstellungen zu typischen Fehlern in den Emissionsberichten auf Basis der kontinuierlichen Emissionsmessung sollten zur Verbesserung der anlagenbezogenen Überwachung genutzt werden, um zukünftig ordnungsgemäße und MVO-konforme Emissionsberichte zu erstellen und somit mögliche Geldbußen nach § 32 TEHG zu vermeiden.

Dabei sollten auch die Anforderungen an Mess- und Auswerteeinrichtungen im Anwendungsbereich des TEHG berücksichtigt werden, die in die aktuelle Neufassung der „Bundeseinheitlichen Praxis bei der Überwachung der Emissionen“ eingeflossen sind. Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft für Immissionsschutz (LAI) hat der geänderten Auswerterichtlinie zugestimmt; sie wird derzeit gegenüber der EU-Kommission notifiziert.

Literatur

- [1] Gesetz über den Handel mit Berechtigungen zur Emission von Treibhausgasen (Treibhausgas-Emissionshandelsgesetz – TEHG) vom 21. Juli 2011
- [2] Verordnung (EU) Nr. 601/2012 der Kommission vom 21. Juni 2012 über die Überwachung von und die Berichterstattung über Treibhausgasemissionen gemäß der Richtlinie 2003/87/EG des Europäischen Parlaments und des Rates
- [3] Verordnung zur Durchführung des Treibhausgas-Emissionshandelsgesetzes in der Handelsperiode 2013 bis 2020 (Emissionshandelsverordnung 2020 – EHV 2020)
- [4] Verordnung (EU) Nr. 600/2012 der Kommission vom 21. Juni 2012 über die Prüfung von Treibhausgasemissionsberichten und Tonnenkilometerberichten sowie die Akkreditierung von Prüfstellen gemäß der Richtlinie 2003/87/EG des Europäischen Parlaments und des Rates
- [5] Deutsche Emissionshandelsstelle: Leitfaden zur Erstellung von Überwachungsplänen und Emissionsberichten für stationäre Anlagen in der 3. Handelsperiode (2013-2020)
- [6] Gesetz über das Inverkehrbringen und die Bereitstellung von Messgeräten auf dem Markt, ihre Verwendung und Eichung sowie über Fertigpackungen (MessEG) vom 25.07.2013
- [7] Verordnung über das Inverkehrbringen und die Bereitstellung von Messgeräten auf dem Markt sowie über ihre Verwendung und Eichung (MessEV) vom 11.12.2014
- [8] Lenzen, B.: Messtechnische Erfassung der Treibhausgasemissionen, VDI-Bericht Nr. 2215 „Anlagenbezogenes Monitoring“ (Oktober 2014), S. 191-207
- [9] DIN EN 14181: Emissionen aus stationären Quellen – Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen; Deutsche Fassung EN 14181:2014
- [10] DIN EN ISO 16911 Teil 2: Emissionen aus stationären Quellen – Manuelle und automatische Bestimmung der Geschwindigkeit und des Volumenstroms in Abgaskanälen – Teil 2: Kontinuierliche Messverfahren; Deutsche Fassung EN ISO 16911-2:2013
- [11] DIN EN 15259: Luftbeschaffenheit - Messung von Emissionen aus stationären Quellen – Anforderungen an Messstrecken und Messplätze und an die Messaufgabe, den Messplan und den Messbericht; Deutsche Fassung EN 15259:2007
- [12] Andres, B.: Überarbeitung der EN 14181, Auswirkungen auf die Qualitätssicherung in der Emissionsüberwachung, VDI-Bericht Nr. 2215 „Anlagenbezogenes Monitoring“, S. 23-53
- [13] Bundeseinheitliche Praxis bei der Überwachung der Emissionen, Rundschreiben des BMU v. 13.06.2005 – IG I 2 – 45053/5 – und Rundschreiben des BMU v. 04.08.2010 – IG I 2 – 51134/0

Disclaimer: Der Autor ist Mitarbeiter der Deutschen Emissionshandelsstelle (DEHSt) im Umweltbundesamt. Der vorliegende Beitrag gibt die persönliche Auffassung des Verfassers wieder.

Die praxisorientierte Unsicherheitsbewertung von Messsystemen zur Bestimmung von Tätigkeitsdaten

Erfahrungen und Empfehlungen aus Sicht eines Messgeräte- und Serviceanbieters

The practical uncertainty valuation of measurement systems for determining activity data

Experiences and recommendations from the perspective of a measuring instrument and service provider

Dipl. Phys. Ing. **Thomas Kaufmann**,
Endress+Hauser Messtechnik GmbH+Co. KG, Weil am Rhein

Kurzfassung

Die Überwachung und Berichterstattung von Treibhausgasemissionen im Rahmen des europäischen Emissionshandels erfolgt seit dem 1. Januar 2013 nach den Vorgaben der Monitoring-Verordnung (MVO). Betroffen sind alle Anlagenbetreiber energieintensiver Industriezweige, wie z. B. Raffinerien, Kraftwerke, Stahl- und Zementwerke oder Anlagen der chemischen Industrie. Die gemäß der MVO zu erstellenden Überwachungspläne sehen eine Verschärfung sowohl der Überwachungsmethoden als auch der Berichterstattung vor. Dies stellt Anlagenbetreiber vor zusätzliche Herausforderungen hinsichtlich einer pragmatischen und gleichzeitig kosteneffizienten Umsetzung.

Endress+Hauser bietet Lösungskonzepte, die Anlagenbetreiber bei der Auswahl geeigneter Überprüfungsmethoden, der Bestimmung und Einhaltung geforderter Messunsicherheiten sowie bei der Überprüfung und Dokumentation von Unsicherheitsschwellwerten unterstützen.

Abstract

The monitoring and reporting of greenhouse gas emissions under the European Union Emission Trading System takes place since 1 January 2013 according to the specifications of the Monitoring Regulation (MVO). This affects all plant operators of energy-intensive industries,

such as refineries, power plants, steel and cement factories or chemical plants. The monitoring plans according to the MVO being created provide a tightening of both the monitoring methods as well as the reporting. This provides the plant operator with additional challenges in terms of a pragmatic and cost-effective implementation.

Endress+Hauser offers solutions which support plant operators to select the appropriate verification methods, determining rating and complying with measurement uncertainties and for the review and documentation of uncertainty threshold values.

Langfassung

Die Herausforderung ist bekannt: Kohlendioxid (CO₂) verstärkt den Treibhauseffekt und trägt zur globalen Erderwärmung bei. Es gilt, Emissionen zu vermindern. Mit Unterzeichnung des Kyoto-Protokolls hat sich die EU verpflichtet, aktiv dazu beizutragen - angestrebt ist eine Reduktion um 20% bis 2020, verglichen mit 1990. Der Emissionshandel fordert von den Unternehmen die kontinuierliche Überwachung und Ermittlung des CO₂-Ausstoßes. Ein weiterer Baustein ist die jährliche Emissionsberichterstattung: Betreiber emissionshandels-pflichtiger Anlagen müssen ihren Ausstoß seit Januar 2013 entsprechend der Monitoring-Verordnung (MVO) der EU-Kommission¹⁾ und Anhang 2 des Treibhausgas-Emissions-handelsgesetzes (TEHG)²⁾ ermitteln und in anlagenspezifischen Überwachungsplänen beschreiben.

Qualitätssicherung für Messsysteme gewinnt an Bedeutung

Mit Inkrafttreten der Monitoring-Verordnung und der darin geforderten „Bestimmung von Tätigkeitsdaten“ haben sich auch die Anforderungen an Messsysteme und deren Messgenauigkeit verschärft. Durch regelmäßige Überprüfungen müssen Anlagenbetreiber nachweisen, dass die Unsicherheitsschwellwerte der verschiedenen Ebenen für die Tätigkeitsdaten eingehalten werden. In der Praxis hat das unmittelbare Auswirkungen auf die Qualität der Messungen und deren bestimmungsgemäßen Einsatz, die kontinuierliche Überprüfung der eingesetzten Überwachungsmethoden, einhergehend mit der Qualitätssicherung für die Messgeräte (Kalibrierung, Justierung, Prüfung).

Ein Leitfaden der Deutschen Emissionshandelsstelle (DEHSt)³⁾ unterstützt bei der Erstellung der Überwachungspläne. Ein Augenmerk richtet sich auf die Auswahl geeigneter Messinstrumente für die relevanten Stoffmengen, die Unsicherheitsbewertung von kalibrierten Messgeräten sowie zu treffende Verbesserungsmaßnahmen bei Abweichungen von den MVO-Vorgaben. So heißt es konkret in der Ergänzung des Leitfadens⁴⁾: „Das Prinzip der kontinuierlichen Verbesserung der Überwachung wird mit den neuen Regelungen des Artikels 69 MVO

konsequenter als bislang verfolgt. Der Anlagenbetreiber muss nun regelmäßig seine Überwachungsmethoden überprüfen, wenn sie nicht die regulären Vorgaben der MVO erfüllen oder wenn die sachverständige Stelle im Prüfbericht zum jährlichen Emissionsbericht Überwachungsmängel feststellt oder Verbesserungen der Überwachungsmethode empfiehlt.“

Lösungspaket unterstützt bei der Umsetzung

Bei deren Erfüllung unterstützt das „MVO-Lösungspaket“ von Endress+Hauser. Es besteht aus der Kombination praxisbewährter Messtechnik, akkreditierter Kalibrierdienstleistungen sowie Leistungen für eine Messunsicherheitsbetrachtung - alles aus einer Hand!

Für die Volumenstrommessung flüssiger oder gasförmiger Brennstoffe, die direkte Messung von Abgasströmen sowie die Bestimmung von Durchflussmengen in Energiekreisläufen, steht eine Vielzahl praxisbewährter Messverfahren zur Verfügung. So ist die Vortexmessung nach dem Wirbelablöseprinzip als äußerst robustes System mit hoher Langzeitstabilität prädestiniert für zuverlässige Messungen in Dampfanwendungen. Für sehr große Nennweiten sind Blenden und Staudrucksonden mit Differenzdruckmessungen gängig. Kommt es auf höchste Genauigkeiten, direkte Massemessung und Eichfähigkeit an, bieten Coriolis-Durchflussmessungen die ideale Lösung.

Muss der Nachweis der Messunsicherheit durch regelmäßige Kalibrierung erbracht werden, können sämtliche Prozessmessgrößen sowohl vor Ort als auch im Werk gemäß ISO/IEC 17025 kalibriert und per Zertifikat dokumentiert werden - unabhängig vom Hersteller für sämtliche Gerätetypen und Fabrikate. Auch alternative Prüfverfahren wie die Verifikation oder eine Vergleichsmessung durch Clamp-On Ultraschall können durchgeführt werden, für den Fall das Messgeräte prozessbedingt nicht kalibriert werden können. In der Praxis erfolgen die Kalibrierungen und Verifikationen durch den Kalibrierservice von Endress+Hauser gemäß einem bewährten Prozessablauf: Nach einer Vor-Ort-Begehung der Prozessanlagen und einer Bestandsaufnahme der zu überprüfenden Messstellen wird in Abstimmung mit dem Betreiber ein individueller Überprüfungsplan erstellt. Dieser berücksichtigt die Auswahl der bestmöglichen Kalibrierverfahren, Umsetzbarkeit unter Berücksichtigung prozessbedingter Vorgaben, eine erste Kostenabschätzung sowie Details zur Dokumentation der Prüfergebnisse und Berechnung der Gesamt-Messunsicherheit. Die Kalibrierungen und Verifikationen selbst können mit Tools des Betreibers durchgeführt werden oder durch eigene, auf nationale Standards gesicherte rückführbare Tools des Endress+Hauser Kalibrierservice. Insbesondere kleine und mittlere Unternehmen können hiervon profitieren, weil sie dann kein eigenes Prüflabor mit dem dazugehörigen Prüfmittelbeauftragten bereitstellen müssen. Somit entfällt auch der interne Prüfaufwand der eigenen Ausrüstung. Das gesamte Leistungsportfolio des Kalibrierservice

erstreckt sich von der Überprüfung einzelner Messstellen bis zur Implementierung kompletter Kalibriermanagementlösungen.

Bei zusammengesetzten Messstellen, etwa einer Staudrucksonde mit Differenzdruckmessung und Temperaturkompensation sowie nachgeschaltetem Energierrechner, stellt sich die Frage nach der Gesamtunsicherheit der Messung unter Prozessbedingungen. Eine Gesamtgenauigkeitsberechnung, vereinfacht oder individuell, berücksichtigt alle prozessrelevanten Einflussfaktoren. Der Betreiber erhält ein Berechnungszertifikat und kann so die Qualität seiner Messstellen nach gängigen Standards dokumentieren und nachweisen.

Praxisbeispiel bei GF Automotive

Die Division GF Automotive, Teil der internationalen Unternehmensgruppe Georg Fischer, die Gussteile für die Automobilindustrie entwickelt und produziert, hat in ihrem Nachhaltigkeitsbericht 2011 ein Ziel veröffentlicht - und liegt voll im Plan: Reduktion der CO₂-Emissionen aus der Produktion um mindestens 20%. Allein 1.400 Tonnen CO₂ können durch Abwärmenutzung aus Schmelzöfen vermieden werden. Am Produktionsstandort Singen beispielsweise wird die Ofen-Abwärme mittels Thermoölkreislauf durch ein angrenzendes Lebensmittelwerk genutzt, rund zwei Drittel des kompletten Energiebedarfs werden so abgedeckt. Die Durchflussmessung erfolgt durch Blenden. Da der Standort Singen erstmalig am Emissionshandel teilnimmt, müssen sämtliche Abwärmemengen dokumentiert werden. Der Kalibrierservice von Endress+Hauser führte bei den betroffenen Messstellen zunächst eine Bewertung hinsichtlich geeigneter Kalibrierverfahren durch. Da der Kreislauf nicht unterbrochen werden konnte und die Blende nicht ausgebaut werden sollte, kam eine Nasskalibrierung der Blende nicht in Frage. Nach Abstimmung mit GF Automotive kam ein Alternativverfahren zum Tragen: Ohne Prozessunterbrechung wurden die zur Blende zugehörigen Differenzdruck- und Temperaturmessungen kalibriert und die gesamte Durchflussmesseinrichtung einer Plausibilitätsprüfung durch eine Clamp-On Ultraschall-Vergleichsmessung unterzogen. Die Gesamt-Messunsicherheitsberechnung erfolgte unter Berücksichtigung der Blendendaten, der Einbausituation der Blende sowie der Ergebnisse der Druck- und Temperaturkalibrierung. Zusätzlich zu den einzelnen Kalibrierzertifikaten erhielt Georg Fischer eine individuelle Gesamtgenauigkeitsberechnung. Die Kalibrierungen und Berechnungen erfolgen nun in regelmäßigen Abständen. So ist GF Automotive gut gerüstet, um alle Tätigkeitsdaten rückführbar dokumentieren zu können.

- 1) Verordnung (EU) Nr. 601/2012 der Kommission vom 21. Juni 2012 über die Überwachung von und die Berichterstattung über Treibhausgasemissionen gemäß der Richtlinie 2003/87/EG des Europäischen Parlaments und des Rates
- 2) Gesetz über den Handel mit Berechtigungen zur Emission von Treibhausgasen (Treibhausgas-Emissionshandelsgesetz - TEHG), Ausfertigungsdatum: 21.07.2011, Bundesministerium der Justiz
- 3) Leitfaden zur Erstellung von Überwachungsplänen für stationäre Anlagen in der 3. Handelsperiode (2013-2020), Stand: 05.2012, Deutsche Emissionshandelsstelle (DEHSt) im Umweltbundesamt
- 4) Monitoring-Verordnung: Was ist neu ab 2013?, Stand: 12.03.2012, Deutsche Emissionshandelsstelle (DEHSt) im Umweltbundesamt

Praxis der Kalibrierung eines kontinuierlichen Emissionsmesssystems (KEMS) zur Erfassung der CO₂-Emission

Calibration of a continuous emission monitoring system (CEMS) for measuring CO₂ emissions in practice

Dipl.-Physiker **Reinhard Waneck**,

Dr. Sporenberg Umweltschutz Meßtechnik GmbH, Bad Muskau

Kurzfassung

Für die Überwachung der CO₂-Emission emissionshandelspflichtiger Anlagen gelten für die 3. Handelsperiode (2013 – 2020) die Anforderungen der EU Monitoring-Verordnung (MVO) vom 21. Juni 2012. In dieser Verordnung ist die auf Messungen beruhende Überwachungsmethodik gleichwertig zu der auf Berechnungen beruhenden Methodik.

In diesem Beitrag wird auf die direkte messtechnische Erfassung der CO₂-Emission eingegangen. Die Ermittlung erfolgt durch automatische Messeinrichtungen zur kontinuierlichen Messung der CO₂-Konzentration und des Abgasvolumenstromes. Diese Messeinrichtungen sind durch eine dafür bekannt gegebene Messstelle zu kalibrieren und jährlich einer Funktionsprüfung zu unterziehen.

Am Beispiel von KEMS in den Rauchgaskanälen des Vattenfall-Braunkohlekraftwerkes Boxberg III wird die Vorgehensweise zur Kalibrierung dieser Messeinrichtungen unter Berücksichtigung der zutreffenden Normen beschrieben. Insbesondere wird auf die messtechnischen Maßnahmen zur Einhaltung der zentralen Anforderung der MVO hinsichtlich der höchstzulässigen Unsicherheit von $\pm 2,5\%$ (Ebene 4) der kontinuierlichen Emissionsmessung eingegangen.

Neben einer kurzen Beschreibung der Messorte und der eingesetzten automatischen Messeinrichtungen wird die Messdurchführung und Auswertung der Messdaten zur Kalibrierung ausführlich beschrieben.

Abstract (optional)

For the third phase of the European Emissions Trading Scheme (EU ETS, 2013 – 2020), monitoring of CO₂ emissions from stationary installations subject to the EU ETS has to comply with the European Monitoring and Reporting Regulation (MRR, EU regulation No 600/2012) of 21 June 2012. According to the MRR the measurement based monitoring method and analysis based method are equally accepted.

This article deals with the metrological monitoring of CO₂ emissions (CO₂ emission mass flow rate) using automated monitoring systems (AMS) for the continuous measurement of CO₂ concentration and flue gas flow rate. The AMS are required to be calibrated by a licensed test laboratory and an annual surveillance test is to be performed.

The calibration procedure of the AMS in accordance with the relevant standards is described for the CEMS in the flue gas ducts at Vattenfall's brown coal-fired power plant Boxberg III.

Attention is paid in particular to metrological measures in order to comply with the MRR requirement for the maximum permissible uncertainty of $\pm 2,5\%$ (level 4) of the continuous emission measurements.

Along with a brief description of the measuring sites and the automated measuring systems, a detailed description is given of the performance of the calibration measurements and data analysis.

1. Anforderungen an die kontinuierliche Emissionsmessung

Die Artikel 40 – 46 der MVO [1] enthalten die Anforderungen an die Überwachung der CO₂-Emission mittels KEMS. Das Messprinzip basiert auf der Ermittlung der Emissionsfracht aus dem Produkt der Messgrößen

- CO₂-Konzentration im Abgasstrom
- Abgasvolumenstrom

$$\text{CO}_2\text{-Fracht [t/h]} = \text{CO}_2\text{-Konzentration [g/m}^3\text{]} \times \text{Volumenstrom [m}^3\text{/h]} \times 10^{-6}$$

Beide Messgrößen, Konzentration und Volumenstrom müssen sich dabei auf den gleichen Abgaszustand, z.B. Normzustand, feucht, beziehen.

Die messtechnische Erfassung der CO₂-Emission kann durch direkte oder indirekte Messung erfolgen. Die indirekte Messung der CO₂-Konzentration ist interessant bei hohen Konzentrationen. In diesem Fall werden alle anderen Gasbestandteile gemessen und die CO₂-Konzentration berechnet. Auch der Abgasvolumenstrom kann durch indirekte Messung anhand eines Massenbilanzansatzes ermittelt werden.

Im Folgenden wird nur die direkte Messung betrachtet. Neben den sich aus der MVO [1] ergebenen Anforderungen werden dabei die Vorgaben des von der Deutschen Emissionshandelsstelle (DEHSt) herausgegebenen Leitfadens für KEMS [2] berücksichtigt.

Nach der MVO ergeben sich folgende Anforderungen an die KEMS:

- Ebenenanforderung nach Anhang VIII Abs. 1 zur höchstzulässigen Unsicherheit
hier zutreffend: Ebene 4 = höchstzulässige Unsicherheit $\pm 2,5\%$
Auf die Ermittlung dieser Unsicherheit bei der direkten Messung wird später noch konkret eingegangen
- Einhaltung der Norm DIN EN 14181 - Qualitätssicherung [3]
QAL 1: Eignungsprüfung
QAL 2: Kalibrierung
QAL 3: Laufende Qualitätssicherung beim Betrieb
AST: jährliche Funktionsprüfung
Die Ermittlungen zur QAL 2 und AST sind durch eine nach § 29 b BImSchG akkreditierte Messstelle durchzuführen.
- Einhaltung der Norm DIN EN 15259 – Messplatzeinrichtung [4]
Bereits vorhandene geeignete Messplätze zur kontinuierlichen Emissionsüberwachung können ohne weitere Untersuchungen auch für die KEMS zur CO₂-Emissionsmessung verwendet werden
- Berechnung der aus Biomasse stammenden CO₂-Menge und Abzug von der gemessenen CO₂-Emission
- Ermittlung und Abrechnung der CO-Emission als CO₂-Äquivalent
Massenrelation: $g\text{ CO}_2 = g\text{ CO} \times 1,571$
- Flankierende Emissionsberechnung ohne Ebenenanforderung

2. Messkonzept im Kraftwerk Boxberg, Werk III

2.1 Angaben zum Werk III im Kraftwerk Boxberg

Das Kraftwerk Boxberg ist ein Braunkohlekraftwerk in der Oberlausitz (Ostsachsen). Es erzeugt in 4 Kraftwerksblöcken, Block N, P, Q und R insgesamt 2.575 MW Elektroenergie und 150 MW _{th} Fernwärme.

Das Werk III beinhaltet die Blöcke N und P mit je 500 MW Elektroenergieerzeugung. Je Block versorgen jeweils 2 Kessel eine Turbine. Ein Kessel hat eine max. Feuerungswärmeleistung von 758 MW.

Das Abgas verlässt jeden Kessel durch jeweils zwei Rauchgasstränge, durchströmt dann einen Luftvorwärmer und anschließend einen Elektrofilter mit 9 Feldern. Nach den Elektrofiltern werden die zwei Kanäle jedes Kessels zu einer Sammelleitung vereinigt. Diese verläuft bis zur Rauchgasentschwefelungsanlage und von dort in einen Kühlturm, der als Emissionsquelle dient.

2.2 Messplatzeinrichtung

Die Rauchgaskanäle der Kesselanlagen des Werkes III im Kraftwerk Boxberg sind bereits mit geeigneten Messplätzen zur kontinuierlichen Emissionsüberwachung für die Komponenten CO, NO_x, SO₂, Staub und den erforderlichen Randbedingungen O₂, Temperatur und Druck ausgerüstet.

Für die CO₂-Emissionsüberwachung wurde der Messplatz vor REA ausgewählt. Dieser ist wie folgt charakterisiert:

- Ein Messhaus mit Messbühne für alle 4 Kanäle (Kessel N1, N2, P1, P2)
- runde Kanäle mit d = 6,2 m
- gerade Ein-/ Auslaufstrecke: 40 – 50 m (> 5 d) / > 200 m (>> 2 d)
- homogene Konzentrations- und Strömungsverhältnisse
- ausreichend große Messbühne vorhanden
- genügend geeignete Messstutzen zur Durchführung der Vergleichsmessungen installiert

Der Messplatz erfüllt die Anforderungen der DIN EN 15259 in vollem Umfang.

2.3 Automatische Messeinrichtungen

Tabelle 1: eingesetzte automatische Messeinrichtungen

Messobjekt	Messeinrichtung
CO ₂ -Konzentration	<p>GM 35 der Fa. SICK</p> <ul style="list-style-type: none"> • eignungsgeprüftes In-situ-Messgerät • opto-elektronisches Messprinzip, IR Absorption • Cross-Duct-Ausführung • Messung der CO- und CO₂-Konzentration • Messwerte im Betriebszustand, feucht • eingestellter Messbereich CO₂: 0 – 15 Vol.-%
Abgasgeschwindigkeit/ Volumenstrom	<p>FLOWSIC 100 der Fa. SICK</p> <ul style="list-style-type: none"> • eignungsgeprüftes Ultraschallmesssystem • Ausführung als 2-Pfad-Messung • Ultraschalllaufzeitdifferenz = Maß für die Abgasgeschwindigkeit • linearer Zusammenhang • Messwerte im Betriebszustand, feucht • eingestellter Messbereich: 0 – 3000 Tm³/h

Die Berechnung des Abgasvolumenstromes erfolgt nach der Gleichung:

$$V_{RG} \text{ [m}^3/\text{h}] = v \text{ [m/s]} * A \text{ [m}^2] * 3.600$$

V_{RG}	Abgasvolumenstrom
v	Abgasgeschwindigkeit
A	Kanalquerschnitt

2.4 Ermittlung des Kanalquerschnittes

Der Kanalquerschnitt geht in die Berechnung des Abgasvolumenstromes ein und hat damit entscheidenden Einfluss auf die Genauigkeit der Ermittlung des Volumenstromes. Zur genauen Ermittlung des Kanalquerschnittes erfolgte eine Laservermessung der Abgaskanäle durch eine externe Firma [5].

Tabelle 2: Ergebnisse Laser-Vermessung Abgaskanäle

Rauchgaskanal	Durchmesser d mm	Fläche A m ²
N1	6197	30,1615
N2	6205	30,2394
P1	6185	30,0448
P2	6190	30,0934

Die Ergebnisse zeigen, wie wichtig die genaue Vermessung der Abgaskanäle ist. Es ergeben sich für die Kanalquerschnitte Unterschiede bis zu 0,2 m² also ca. 0,7 % bezogen auf einen Querschnitt von 30,2 m².

3. Kalibrierung der KEMS

3.1 CO₂-Konzentration

Die Kalibrierung erfolgte nach den Anforderungen zur QAL 2 der DIN EN 14181 [3].

Zur Ermittlung der Kalibrierfunktion wurde je Messort durchgeführt:

- 16-18 Vergleichsmessungen mit einer eignungsgeprüften extractiven Messeinrichtung (VA 3116 Fa. Horiba) an drei Messtagen mit verschiedenen repräsentativen Anlagenzuständen.
- Messdurchführung als Punktmessung im Ergebnis der Homogenitätsprüfungen
- Erstellung der Kalibrierfunktion für die CO₂-Konzentration in Vol.-%, feucht (Abgaszustand der AMS)

- Die Justierung der Vergleichsmesseinrichtung erfolgte mit Prüfgas hoher Genauigkeit (Unsicherheit $\pm 1\%$ gegenüber üblichen Wert von $\pm 2\%$)

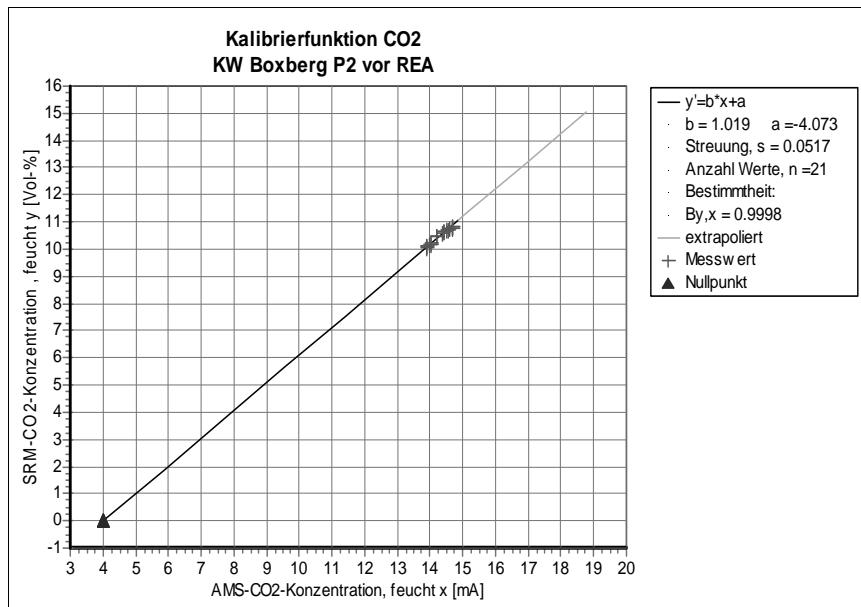
Die Messwerte der AMS-Messung beziehen sich infolge der In-situ-Messung auf das feuchte Abgasvolumen, die der Vergleichsmessung auf das trockene Abgasvolumen.

Zur Erstellung der Kalibrierfunktion für das feuchte Abgasvolumen müssen die Vergleichsmesswerte vom Abgaszustand, trocken in den Abgaszustand, feucht umgerechnet werden. Daraus ergibt sich das Erfordernis die Abgasfeuchte mitzubestimmen. Dieses erfolgte parallel zu jeder CO₂-Vergleichsmessung nach dem gravimetrischen Referenzmessverfahren der DIN EN 14790 [6].

Tabelle 3: Messwertetabelle zur Kalibrierung der CO₂-Messung

Messung Nr.	Messtag Datum	Probenahmezeit Uhr	VMV CO ₂ trocken [Vol.-%]	SRM H ₂ O feucht [Vol.-%]	VMV CO ₂ feucht [Vol.-%]	AMS CO ₂ feucht [mA]	Anlagenbetrieb
1	06.11.2013	16:45 - 17:15	13,75	23,66	10,497	14,204	Nennlast und Teillast
2	06.11.2013	17:45 - 18:15	13,75	23,64	10,500	14,192	
3	06.11.2013	19:00 - 19:30	13,70	23,53	10,476	14,205	
4	06.11.2013	20:15 - 20:45	13,10	22,53	10,149	13,991	
5	06.11.2013	21:15 - 21:45	13,23	22,72	10,224	14,017	
6	06.11.2013	22:15 - 22:45	13,17	22,65	10,187	14,036	Nennlast
7	08.11.2013	08:35 - 09:05	12,90	21,90	10,075	13,909	
8	08.11.2013	09:35 - 10:05	12,97	21,95	10,123	13,916	
9	08.11.2013	10:35 - 11:05	12,94	21,90	10,106	13,914	
10	08.11.2013	11:35 - 12:05	13,79	23,32	10,574	14,371	
11	08.11.2013	12:35 - 13:05	13,88	23,45	10,625	14,410	
12	08.11.2013	13:45 - 14:15	13,88	23,43	10,628	14,434	Teillast und Schwachlast
13	11.11.2013	08:56 - 09:26	13,91	22,26	10,814	14,676	
14	11.11.2013	10:01 - 10:31	13,83	22,11	10,772	14,675	
15	11.11.2013	11:01 - 11:31	13,92	22,18	10,833	14,675	
16	11.11.2013	12:02 - 12:32	13,74	21,93	10,727	14,519	
17	11.11.2013	13:02 - 13:32	13,72	21,83	10,725	14,542	
18	11.11.2013	14:13 - 14:43	13,84	22,01	10,794	14,58	

Aufgrund der geringen Unterschiede der CO₂-Konzentrationswerte der einzelnen Messreihen erfolgte die Ermittlung der Kalibrierfunktion unter Verwendung des Nullpunktes (4 mA = 0 Vol.-% CO₂).

Bild 1: Kalibrierfunktion CO₂-Konzentration

3.2 Abgasvolumenstrom

Bei der Kalibrierung der automatischen Volumenstrommessung wurde neben der DIN EN 14181 [3] die noch relativ neue Norm DIN EN 16911-1,2 (Juni 2013) [7] – Manuelle und automatische Bestimmung der Geschwindigkeit in Abgaskanälen – berücksichtigt.

In dieser Norm wird die differenzdruckbasierte Messmethode (Staurohr) als Referenzmessverfahren eingeführt.

Weiterhin werden verschiedene Voruntersuchungen zur Auswahl der automatischen Messeinrichtung gefordert. Planung und Einbau der automatischen Geschwindigkeitsmesseinrichtungen erfolgten noch vor Ausgabe der DIN EN 16911. Die geforderten Voruntersuchungen zum „Crestfaktor“ und zur „Schiefe“ des Strömungsprofiles wurden deshalb nicht durchgeführt. Mit der installierten Ultraschallmesseinrichtung als 2 Pfad-Linienmessung wurde die beste verfügbare Variante gewählt, die auch bei inhomogenen wechselnden Strömungsprofilen repräsentative Messungen gewährleistet.

Im Übrigen ist bei den vorhandenen Messorten mit genügend langen Ein- und Auslaufstrecken von einem homogenen Profil auszugehen. Dieser wurde durch die im Folgenden beschriebenen Netzmessungen auch bestätigt.

Zur Ermittlung der Kalibrierfunktionen wurden je Messort durchgeführt:

- mindestens 15 Vergleichsmessungen mit Staudrucksonden Typ L (Prandtl'sches Staurohr) in Verbindung mit elektronischen Druckmessgeräten bei verschiedenen repräsentativen Laststufen der Kesselanlagen
- Messdurchführung als Netzmessung in insgesamt 32 Messpunkten gegenüber der Anforderung der DIN EN 15259 [4] von maximal 20 Messpunkten.

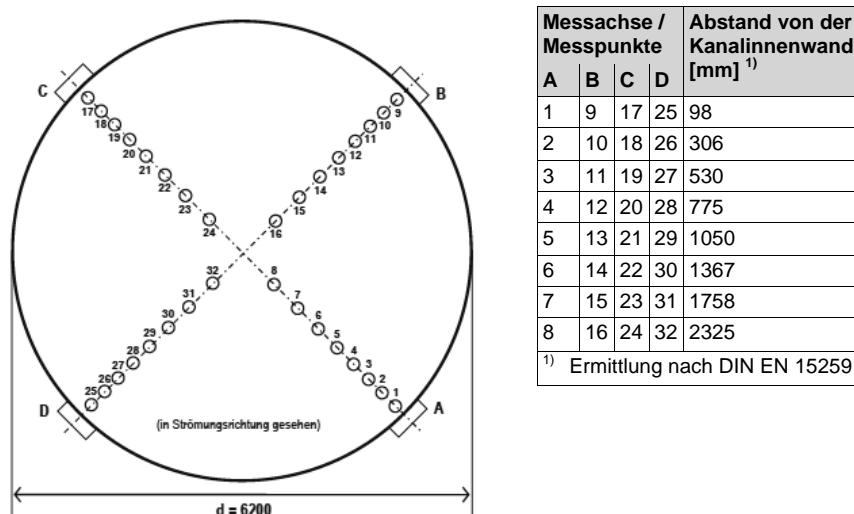


Bild 2: Messquerschnitt, Lage der Messachsen und Messpunkte im Messquerschnitt

- Parallel zur Geschwindigkeitsmessung mit Hilfe des dynamischen Druckes der Staudrucksonde wurden die Abgastemperatur, der Abgasdruck und die Abgaszusammensetzung zur Berechnung der Abgasdichte bestimmt.

Die als Netzmessungen durchzuführenden punktuellen Staurohrmessungen erfordern bei Verwendung nur eines Messsystems einen hohen Zeitaufwand.

- Messzeit/Messpunkt: ≥ 3 Min nach DIN EN 15259
- Wechselzeit von Messpunkt zu Messpunkt: ca. 1 Min
- Wechsel zwischen den Messhalbachsen: ca. 5 Min

Die sich damit ergebene Gesamtmesszeit von ca. 2,5 h für eine Netzmessung ist nicht praktikabel.

Dieses Problem wurde durch Anwendung von 4 kompletten Messsystemen gelöst. Mit diesen Messsystemen wurden die 4 Messhalbachsen parallel gemessen. Damit ergab sich eine Messzeit von 32 Min für eine komplette Netzmessung.

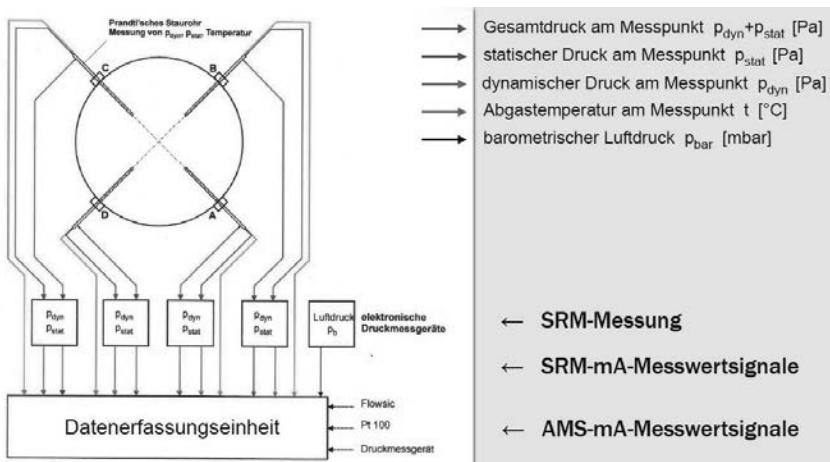


Bild 3: Messaufbau zur Kalibrierung der Volumenstrommessung

Alle Messsysteme, bestehend aus

- Prandtl'sches Staurohr mit integrierter Temperaturmessung
- elektronische Druckmessgeräte für den dynamischen, statischen und barometr. Druck
- Datenerfassungseinheit

wurden einer DKD-Kalibrierung unterzogen. Mit der Datenerfassungseinheit wurden auch die mA-Messwertsignale der automatischen Geschwindigkeits- und Temperaturmesseinrichtungen erfasst, so dass eine zeitsynchrone Auswertung gewährleistet war. Die so erfassten Messdaten wurden in einer Excel-Datei weiterverarbeitet. Im Ergebnis wurden für jede Netzmessung in jedem Messpunkt die Abgasgeschwindigkeit, der Abgasdruck und die Abgastemperatur ausgewiesen.

Aus den Ergebnissen der Geschwindigkeitsmessungen, den Abgasrandbedingungen und den geometrischen Daten des jeweiligen Messquerschnittes wurde der Abgasvolumenstrom im Betriebszustand, feucht berechnet und dem zeitgleich erfassten mA-Messwertignal der automatischen Volumenstrommessung gegenüber gestellt. Diese Messwertpaare der einzelnen Netzmessungen dienten zur Ermittlung der Kalibrierfunktionen der automatischen Volumenstrommesseinrichtungen.

Tabelle 4: Messwertetabelle zur Kalibrierung der Volumenstrommessungen

Mes- sung Nr.	Messtag Datum	Probenahmezeit Uhr	AMS-Messsignal Betrieb, feucht [mA]	SRM-Messwert Betrieb, feucht [Tm ³ /h]	Anlagen- betrieb
1	29.10.2013	08:19 - 08:52	15,0303	2086,556	Nennlast
2	29.10.2013	09:58 - 10:34	14,4910	1948,720	
3	29.10.2013	10:35 - 11:06	14,4247	1969,552	
4	29.10.2013	12:25 - 12:58	14,1583	1915,384	
5	29.10.2013	13:01 - 13:32	14,5464	1991,220	
6	30.10.2013	08:08 - 08:40	15,9182	2260,977	Nennlast
7	30.10.2013	09:57 - 10:30	15,6652	2226,309	
8	30.10.2013	10:31 - 11:03	15,7369	2228,476	
9	30.10.2013	12:23 - 12:54	15,7566	2227,393	
10	30.10.2013	12:55 - 13:26	15,6980	2208,976	
11	04.11.2013	19:06 - 19:38	13,1067	1745,297	Schwach- last
12	04.11.2013	19:38 - 20:09	13,1795	1750,713	
13	04.11.2013	20:11 - 20:43	13,3019	1777,797	
14	04.11.2013	20:43 - 21:16	13,4811	1801,631	
15	04.-05.11.2013	23:34 - 00:09	16,4551	2351,979	Nennlast

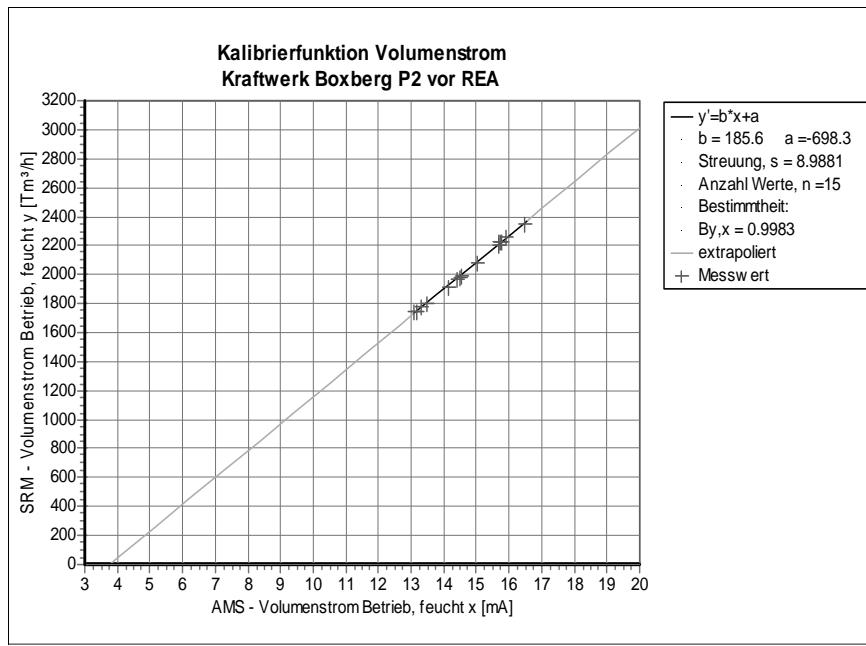


Bild 4: Kalibrierfunktion Volumenstrom

4. Zusammenstellung der Ergebnisse

4.1 Ergebnisse der Kalibrierung

Die Ergebnisse der Kalibrierung sind:

- Koeffizienten der Kalibrierfunktion $y = cx^2 + bx + a$ für die CO₂-Konzentration und für den Abgasvolumenstrom
 - y physikalischer Wert in [m³/h], [Vol.-%]
 - x Messwertsignal der AMS in [mA]
 - c, b, a: Koeffizienten der Kalibrierfunktion
- Gültigkeitsbereich der Kalibrierfunktionen
 - CO₂-Konzentration: 110 % des höchsten Messwertes der QAL 2-Messungen
 - Abgasvolumenstrom: 120 % des höchsten Messwertes der QAL 2-Messungen
- Standardabweichung s_D der Kalibrierfunktionen bzw. der normierten Werte

4.2 Berechnung des CO₂-Massenstromes

$$M_{CO_2} = c_{CO_2} \cdot V_{RG} \cdot 0,001$$

M_{CO_2} CO₂-Massenstrom in [t/h]

c_{CO_2} CO₂-Massenkonzentration in [g/m³]

V_{RG} Abgasvolumenstrom in [Tm³/h]

Die nach den Kalibrierfunktionen berechneten Werte müssen zur Berechnung des CO₂-Massenstromes für beide Messgrößen in den gleichen Abgastzustand umgerechnet werden. Die Umrechnung erfolgt auf den Normzustand, feucht.

$$\text{Umrechnung CO}_2\text{-Konzentration: } c_{CO_2} = CO_2 \cdot \frac{1977}{100}$$

c_{CO_2} CO₂-Konzentration in [g/m³] Norm, feucht

CO_2 nach Kalibrierfunktion berechneter CO₂-Gehalt in [Vol.-%], feucht

1977 Dichte von CO₂ in [g/m³], Normzustand

$$\text{Umrechnung } V_{RG}: \quad V_{RG\ 2} = V_{RG\ 1} \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{p}{1013}$$

$V_{RG\ 2}$ Abgasvolumenstrom in [Tm³/h], Norm, feucht

$V_{RG\ 1}$ Abgasvolumenstrom in [Tm³/h], Betrieb, feucht

t mit AMS gemessene Abgastemperatur

p mit AMS gemessener Abgasdruck

4.3 Ermittlung der Gesamtunsicherheit des CO₂-Massenstromes

Die Ermittlung der Gesamtunsicherheit des CO₂-Massenstromes erfolgt auf Basis der Standardabweichungen der Variabilitätsprüfung aus der QAL 2 nach DIN EN 14181 [3] für die CO₂-Konzentration und für den Abgasvolumenstrom. Die Berechnung der Standardabweichungen erfolgte für die CO₂-Konzentration und für den Abgasvolumenstrom aus den Kalibrierwerten bezogen auf das feuchte Abgasvolumen im Normzustand. Die Ermittlung des CO₂-Massenstromes erfolgt ebenfalls unter Verwendung der Werte für den Normzustand, feucht. Die zusätzliche Berücksichtigung der Unsicherheiten der Temperatur-, Druck- und Feuchtemessung ist deshalb nicht erforderlich.

Die einzelnen Unsicherheiten werden wie folgt berechnet:

$$U_{\text{CO}_2\text{-Konz bzw. } U_{\text{Abgasvolumen}}} = \frac{s_D \cdot 2}{k_v} / \text{Mittelwert}$$

s_D Standardabweichung aus der Variabilitätsprüfung

k_v Prüfwert nach Anzahl der Vergleichsmessungen

Mittelwert mittlerer Wert des Messobjektes, z.B. Jahresschnitt

2 Faktor für erweiterte Unsicherheit (95 % Konfidenzintervall)

Die Gesamtunsicherheit wird als kombinierte Unsicherheit aus CO₂-Konzentration und Abgasvolumenstrom berechnet.

$$U_{\text{gesamt}} = \sqrt{U_{\text{CO}_2\text{-Konz}}^2 + U_{\text{Abgasvolumen}}^2}$$

Tabelle 5: Unsicherheitsbeiträge und Gesamtunsicherheit des CO₂-Massenstromes

Kanal/Kessel			N1	N2	P1	P2
Ø CO ₂ -Konzentration	Norm, feucht	g/m ³	216,09	215,69	216,09	208,57
Standardabweichung s_D	Norm, feucht	g/m ³	1,55	1,54	2,25	1,08
k_v -Wert			0,9791	0,9791	0,9777	0,9803
Unsicherheit CO ₂		%	1,47	1,46	2,13	1,06
Ø Volumenstrom	Norm, feucht	Tm ³ /h	1334,86	1343,55	1261,33	1277,85
Standardabweichung s_D	Norm, feucht	Tm ³ /h	4,72	8,90	4,47	6,25
k_v -Wert			0,9761	0,9761	0,9761	0,9761
Unsicherheit Volumenstrom		%	0,72	1,36	0,73	1,00
Gesamtunsicherheit		%	1,64	2,00	2,25	1,46
Die maximal zulässige Unsicherheit von ± 2,5 % wird an allen Kanälen eingehalten						

5. Zusammenfassung

- Die messtechnische Ermittlung der CO₂-Emission durch kontinuierlich arbeitende Emissionsmessanlagen (KEMS) wurde an den Kesselanlagen des Werkes III im Kraftwerk Boxberg erfolgreich eingeführt
- Die Anforderungen der EU-Monitoring-Verordnung 2012 für die 3. Handelsperiode 2013 – 2020, insbesondere die Forderung der Ebene 4 zur maximal zulässigen Unsicherheit von $\pm 2,5\%$, werden eingehalten
- Die Einhaltung der maximal zulässigen Unsicherheit wurde neben der gründlichen Vorbereitung und Realisierung der Auswahl und des Einbaus der automatischen Messeinrichtungen auch Dank einer sorgfältigen, mit hohem Aufwand betriebenen Kalibrierung der Messeinrichtungen erreicht
- Die für die KEMS eingesetzte In-situ-Messtechnik, die auch die CO₂-Konzentration im feuchten Abgasstrom erfasst, hat sich als vorteilhaft hinsichtlich der Einflussgrößen auf die Messunsicherheit erwiesen
- Es besteht eine hohe Verfügbarkeit aller Komponenten des Systems

Die Vorteile der auf der direkten Messung beruhenden Methodik gegenüber der Berechnung zur CO₂-Emissionsüberwachung

- Echtzeitmessung – Ermittlung der Emissionen sofort nach der Verbrennung noch vor den Eintritt in die Atmosphäre
- sofortige Verfügbarkeit der Messdaten
- Online-Messung und Datenerfassung mit Emissionsrechner

können für die Kesselanlagen im Werk III des Kraftwerkes Boxberg in vollem Umfang genutzt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Verordnung (EU) Nr. 601/2012 der Kommission vom 21. Juni 2012 über die Überwachung von und die Berichterstattung über Treibhausgasemissionen gemäß der Richtlinie 2003/87/EG des Europäischen Parlaments und des Rates
- [2] Deutsche Emissionshandelsstelle: Leitfaden zur Erstellung von Überwachungsplänen und Emissionsberichten für stationäre Anlagen in der 3. Handelsperiode (2013 - 2020)
- [3] DIN EN 14181: Emissionen aus stationären Quellen – Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen, Februar 2015
- [4] DIN EN 15259: Luftbeschaffenheit – Messung von Emissionen aus stationären Quellen – Anforderungen an Messstrecken und Messplätze und an die Messaufgabe, den Messplan und den Messbericht, Januar 2008
- [5] 3D Geometrievermessung von 4 Rauchgaskanälen im Kraftwerk Boxberg Block N und P mittels terrestrischem Laserscanning, eta AG engineering, 03130 Spremberg, 2009
- [6] DIN EN 14790: Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung von Wasserdampf in Leitungen, April 2006
- [7] DIN EN 16911-1,2: Emissionen aus stationären Quellen – Manuelle und automatische Bestimmung der Geschwindigkeit und des Volumenstroms in Abgaskanälen

Teil 1: Manuelles Referenzverfahren

Teil 2: Kontinuierliche Messverfahren

Juni 2013

Prüfung und Zertifizierung von PEMS

Predictive Emission Measurement Systems

Dr. Peter Wilbring, Dr. Dorle Nörenberg,

TÜV Rheinland Energy GmbH, Köln;

Florian Schunke, DURAG AG, Hamburg

Kurzfassung

Dieser Artikel befasst sich mit aktuellen Entwicklungen zu Einsatz, Prüfung und Zertifizierung von PEMS (Predictive Emission Measurement Systems). Zunächst werden kurz die Erfahrungen aus einem abgeschlossenem und vom VGB finanzierten Forschungsvorhaben dargestellt und dann auf den Stand der europäischen Richtlinienentwicklung in der WG 37 eingegangen. Anschließend wird ein Projekt vorgestellt, dass sich mit der modellhaften Eignungsprüfung eines Predictive Emission Monitoring Systems (PEMS) beschäftigt. Dargestellt werden die zugehörigen Grundüberlegungen und das Design von Feld- und Labortest. Die Ergebnisse des Labortests werden basierend auf den hier dargestellten Informationen auf dem zugehörigem Kongress vorgestellt. Der Feldtest wurde bisher noch nicht gestartet, sodass darüber erst später berichtet werden kann.

1. Einleitung

Anlagen, die der kontinuierlichen Emissionsüberwachung unterliegen werden derzeit in Deutschland mit Hilfe von kontinuierlichen automatischen Emissionsmesseinrichtungen (AMS) überwacht. Hierbei handelt es sich um Verfahren, die hohen technischen und finanziellen Aufwand für den Anlagenbetreiber hervorrufen aber auch eine hohe Qualität und Zuverlässigkeit bei der Emissionsüberwachung liefern. Als Alternative hierzu bieten sich neuerdings Predictive Emission Monitoring Systems (PEMS) an.

PEMS sind Software-basierte Datenerfassungssysteme zur kontinuierlichen Bestimmung von Emissionen mit Hilfe von Prozessdaten. Dazu werden ausgewählte Prozessparameter der Anlage wie zum Beispiel Leistung, Brennstoffzusammensetzung, Flüsse, Drücke, Temperaturen, Umweltbedingungen, Turbinen- und Kesseleinstellungen oder Kenngrößen der Rauch-

gasreinigung über ein Rechnersystem kontinuierlich aufgezeichnet und mit Hilfe eines mathematischen Models verrechnet. Diese Daten werden dann gegen die Messergebnisse einer temporär oder kontinuierlich in der Anlage vorhandenen AMS korreliert. Als Ergebnis soll das PEMS dann nur mit Hilfe der Prozessdaten die Emissionen bestimmen können.

Derartige empirische PEMS wurden in den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts in den USA erstmals eingesetzt und im Rahmen von Evaluierungsprogrammen der US Environmental Protection Agency (US EPA) seit 2002 mit den entsprechenden Qualitätsanforderungen ausführlich und vielfach mit positiven Ergebnissen erprobt. Die normungstechnischen Grundlagen sind in den US EPA Richtlinien 40 CFR Part 60^[1] (besonders die Performance Specification 16^[2]) sowie 40 CFR Part 75 (Subpart E)^[3] niedergelegt. Auf Basis dieser Untersuchungen gibt es bereits zahlreiche Einsätze in den USA sowie auch im Nahen Osten und in Südostasien. Auch in Europa finden diese Verfahren, insbesondere in den Niederlanden, immer mehr Beachtung. Typische Anwendungsfälle sind gas- und ölbefeuerte Anlagen bei denen Komponenten wie NO_x, SO₂, CO, O₂ oder CO₂, nach einer Anpassung an die jeweilige Anlage kontinuierlich überwacht werden. Aber auch die Überwachung der Komponenten NH₃, H₂S, HC oder VOC ist mittels PEMS grundsätzlich möglich. Neben diesen Anwendungen kommen insbesondere auch Einsätze in industriellen Bereichen in Frage, die hohe Ansprüche an den Explosionschutz stellen.

2. Aktuelle Entwicklungen in Deutschland und der EU

2.1 Abschlussbericht zum VGB-Forschungsprojekt “Predictive Emissions Monitoring Systems (PEMS). Eine Alternative zur kontinuierlichen Emissionsmessung? Eine Evaluierung der Einsatzmöglichkeiten für PEMS in Europa unter Beachtung der Randbedingungen der Richtlinien EN 14181 und EN 15267“ – Projektnummer 350

In den Jahren 2011 bis 2013 wurde erstmals in Deutschland in einem vom VGB geförderten Forschungsvorhaben^[4] untersucht, ob und wenn ja, wie PEMS die zurzeit üblicherweise eingesetzten kontinuierlichen Messeinrichtungen ersetzen können.

Die hohe Motivation, AMS durch PEMS zu ersetzen, resultiert aus den potentiell möglichen Kosteneinsparungen, bei der Beschaffung als auch bei Betrieb und Wartung. Genauso wichtig sind sicherheitstechnische Aspekte bei der Überwachung von Emissionen in explosionsge-

schützten Bereichen von Quellen bzw. Anlagen (z.B. Petrochemische Prozesse). Dahinter verbirgt sich die Erwartung, dass mit dem PEMS auf Dauer eine genaue und gesicherte Qualität der Emissionsdaten erreicht werden kann. Das Projekt wurde an zwei Gasturbinen (Grund- und Spitzenlast), parallel durchgeführt.

Die Untersuchungen in diesem Forschungsvorhaben sollten klären, ob die Ergebnisse der kontinuierlichen Bestimmung von Emissionen mit PEMS gleichwertig gegenüber den Ergebnissen der bisher genutzten herkömmlichen Messtechnik sind. Dazu wurden im Wesentlichen zwei Themenblöcke bearbeitet. Der erste Themenblock beschäftigte sich mit den technischen Aspekten:

- Festlegung der zu überwachenden Parameter,
- Adaption des PEMS an die jeweilige Anlage,
- Vergleichsmessungen CEMS und PEMS über einen längeren Zeitraum an 2 Anlagen.

Im zweiten Themenblock wurde untersucht, ob die aktuell verfügbaren PEMS unter den geltenden Randbedingungen zur Überwachung genehmigungsbedürftiger Anlagen grundsätzlich eingesetzt werden können. Dazu wurden:

- Grundlagenuntersuchung durchgeführt, in wieweit PEMS dem aktuellen europäischen Emissionsschutzrecht entsprechen,
- Ermittlung und Festlegung geeigneter Mindestanforderungen gemäß EN 14181^[5] und EN 15267^{[6], [7]} zur Zertifizierung von PEMS durchgeführt.

Beide Untersuchungsblöcke haben wertvolle Erkenntnisse erbracht. Die experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, dass grundsätzlich die Überwachung derartiger Anlagen möglich ist, allerdings reichten die erzielten Ergebnisse nicht für eine abschließende Entscheidung aus.

Im Rahmen der Auswertung zeigte sich, dass nicht nur die GuD Spitzenlastanlage, sondern auch die zweite Anlage sehr variable Emissionen in ihrer Arbeitsweise produzierte. Die Modellerstellung war somit auf Basis historischer Datensätze sowie mittels eines Adoptionsprozess durch Einpflegen zusätzlicher historischer Daten nicht abschließend möglich. Es konnte aber am Beispiel der GuD Spitzenlastanlage gezeigt werden, dass das Erweitern des Modells

mit zusätzlichen Daten zu weiteren Verbesserungen des PEMS führt und somit nicht ausgeschlossen wird, dass bei Berücksichtigung weiterer Datensätze im Modell ein funktionstüchtiges PEMS erzeugt werden kann. Die Erhebung dieser Datensätze hätte aber ein Eingreifen in den laufenden Betrieb des Kraftwerkes bedingt, was unter den Projektbedingungen nicht möglich war. Somit konnte die Funktionsweise des PEMS im Rahmen dieses Projektes nicht abschließend nachgewiesen werden.

Letztendlich konnten stabile Prozesse gut überwacht werden, aber sobald sich die Fahrweise der Anlage änderte entsprachen die PEMS Signale oft nicht den Erwartungen. Letztendlich musste zur Kenntnis genommen werden, dass der Anlernprozess eines PEMS deutlich komplexer ausfallen kann als zu erwarten war.

Auch die rechtlichen Aspekte zum Einsatz eines PEMS sind bisher keinesfalls geklärt. Im Rahmen des Forschungsvorhabens zeigte sich, dass viele Mindestanforderungen für kontinuierliche Messeinrichtungen nicht eins zu eins auf PEMS übertragen werden können. Somit können die Prüfanforderungen nach EN 15267 Blatt 3 nicht eins zu eins auf PEMS angewandt werden. Die zu berücksichtigenden Abweichungen sind so groß, dass in jedem Fall Entwicklung einer eigenen Prüfrichtlinie angebracht erscheint.

2.2 Europäische Standardisierung im CEN/TC 264, hier WG 37

Air quality — Guidelines for Predictive emission monitoring systems (PEMS) — Applicability execution and quality

Ziel dieser Richtlinie ist die Etablierung eines EN Standards zur Nutzung von PEMS für die kontinuierliche Emissionsüberwachung von stationären Anlagen. PEMS sollen dabei als alternative Messsysteme oder als „Back-Up“-Messsysteme für kontinuierliche Emissionsmesseinrichtungen eingesetzt werden können. Insoweit sollen in dem Standard:

- Anforderungen an die Leistungsanforderungen definiert werden.
- Ein Zertifizierungsprozess etabliert werden.
- Qualitätsanforderungen definiert werden.

Damit soll erreicht werden, dass das PEMS innerhalb der spezifizierten Anforderungen zur kontinuierlichen Emissionsüberwachung an

- Typ-1 Anlagen;
Anlagen, die von Gesetzes wegen kontinuierlich überwacht werden müssen,

und an

- Typ-2 Anlagen;
Nicht regulierte Anlagen oder der Einsatz von PEMS als „Back-Up-System“ an regulierten Anlagen,

anstelle herkömmlicher, zertifizierter AMS eingesetzt werden können.

Unter Typ-1 Anlagen sind dabei die Anlagen zu verstehen, deren Überwachung europaweit einheitlich geregelt ist und wo die einzusetzenden Messeinrichtungen den Anforderungen der EN 14181 genügen müssen. Unter den Begriff Typ-2 Anlagen fallen alle anderen Anlagen. Allerdings ist hier zu beachten, dass es vielen EU-Ländern für etliche dieser Anlagen nationale Regelungen gibt. Insbesondere in Deutschland unterliegen fast alle dieser Anlagen letztendlich doch den Regelungen der EN 14181. Insoweit stellt sich aus deutscher Sicht sicherlich die Frage nach der Sinnhaftigkeit dieser Unterscheidung.

In Europa werden zurzeit viele verschiedene PEMS entwickelt, die nach verschiedenen mathematischen Modellen arbeiten. Insbesondere sind hier die „relationalen Modelle“ zu nennen, die Emissionskonzentrationen als Funktion einer oder mehrerer Prozessparameter aus theoretischen oder empirischen Zusammenhängen zwischen den Prozessparametern und den Emissionsdaten ermitteln. Um alle diese Verfahren mit dem Standard abdecken zu können, versucht die WG 37 den Standard so offen wie möglich zu gestalten. Dadurch erhöht sich der Komplexitätsgrad natürlich erheblich und der Diskussionsbedarf steigt stark an.

Bisher sind, zumindest aus deutscher Sicht alle wichtigen Teilespekte wenn überhaupt nur in Ansätzen gelöst. Das sind insbesondere:

- Was ist das zu prüfende System?
- Wie kann eine Laborprüfung aussehen? Was muss geprüft werden, was kann geprüft werden, was sollte geprüft werden?
- Wie kann ein zertifiziertes PEMS in einer Anlage durch eine dazu akkreditierte Stelle geprüft werden?
- Wie erfolgt die kontinuierliche Überwachung und die Eigenüberwachung (QAL3 Prozess) durch den Anlagenbetreiber.

Aufgrund der heute teilweise deutlich abweichenden Standpunkte der Mitglieder der WG 37 und der nationalen Spiegelgremien, ist davon auszugehen, dass es noch einige Zeit dauern kann, bis hier ein Konsenspapier vorgelegt werden kann.

3. Modellhafte Prüfung eines PEMS an einer Gasturbine

Wie oben schon erläutert, arbeiten aktuell viele Firmen in Europa an der Entwicklung von PEMS. Im folgenden Projekt hat sich die Firma DURAG entschieden ihre Geräteentwicklung unabhängig prüfen und wenn möglich auch zertifizieren zu lassen. Da aufgrund der fehlenden technischen und rechtlichen Basis eine „normale Eignungsprüfung“ (Prüfung erfolgt nach EN 15267-3) nicht möglich ist, wird die Prüfung als modellhafte Eignungsprüfung durchgeführt.

Dabei soll, sowohl der Umfang, als auch der Ablauf der Prüfung einer typischen Eignungsprüfung so weit wie möglich an die aktuellen Prüfungsanforderungen angelehnt werden. Die Prüfung soll deshalb die Teilschritte:

- Anmeldung der Prüfung beim UBA als modellhafte Eignungsprüfung,
- Laborprüfung mit zwei vollständigen Messeinrichtungen,
- Feldtest an einer Anlage mit zwei vollständigen Messeinrichtungen,
- Erstaudit beim Hersteller nach EN 15267-1 und EN 15267-2,
- Berichterstattung,
- Vorlage des Berichtes beim LAI.

enthalten. In Abhängigkeit von den Ergebnissen der Untersuchungen wird darüber hinaus:

- Eine Bekanntgabe im Bundesanzeiger als modellhafte Prüfung und
- Ausstellung eines Zertifikats durch UBA und TÜV Rheinland

angestrebt. Wesentliche Voraussetzung zur Durchführung dieses Ablaufes ist es die Prüfung an den allgemeinen Anforderungen auszurichten und das PEMS als vollständige Messeinrichtung zu betrachten. Somit ist eine der wesentlichen Fragestellungen, die zu zunächst zu beantworten ist die Frage:

- Was ist, oder was gehört zum PEMS?

Die vorherrschende Meinung bei der europäischen Normierung betrachtet das PEMS als reine Softwarelösung, die auf welchem System und in welcher Umgebung auch immer laufen kann. Für diese Definition gibt es zurzeit aber überhaupt keine Prüf- und Anwendungsgrundlage. Deshalb haben wir in diesem Projekt, das PEMS so definiert, wie heute typischerweise in Deutschland Emissionsrechner betrachtet werden. Das heißt, die Software ist an eine Hardware mit definierten Anforderungen gebunden. Auch die Frage:

- Wo fängt das PEMS an und wo hört es auf?

Ist bisher nicht abschließend beantwortet worden. Das hier zu betrachtende PEMS wählt sich aus der Vielzahl der zur Verfügung stehenden Sensoren der Anlage eine Teilmenge aus. In der Anlage selbst werden die Sensorsignale direkt an das Leitsystem übergeben und dort gespeichert. Üblicherweise übernimmt das PEMS die Daten aus dem Leitsystem und bearbeitet diese weiter. Nach dieser Definition fängt das PEMS mit der Übernahme der Daten aus dem Leitsystem an. Was passiert aber, wenn ein einzelner Sensor driftet, gestört ist oder aus sonstigen Gründen nicht plausible Messwerte liefert? Das PEMS ist dann ggf. nicht mehr in der Lage plausible und belastbare Messdaten zu liefern. Ohne kontinuierliche Überprüfung dieser Eingangsdaten kann das PEMS derartige Fehler nicht erkennen und seine Ausgangswerte ggf. nicht als nicht plausibel kennzeichnen. Daher beinhaltet der Prüfumfang eine Sensorvalidierung. Da für ein solches Sensorvalidierungssystem heute keine Prüf- und Qualitätsanforderungen zur Verfügung stehen, sollen im Rahmen der modellhaften Prüfung Vorschläge entwickelt und verifiziert werden.

Das „Ende“ des PEMS ist sehr viel einfacher zu definieren und knüpft an die Anforderungen für CEMS an. Das Gerät ist mit der Schnittstelle zur Übergabe der Messdaten an den Emissionsrechner eindeutig begrenzt. Voraussetzungen für den Beginn der Prüfung waren damit:

- Handbuch in Deutsch (inkl. Implementationsvorschrift),
- Bescheinigung der IP Schutzklasse,

- Bescheinigung der CE Kennzeichnung,
- Dokumentation des eingesetzten PEMS (Hard- und Software),
- 2 vollständige PEMS für den Einsatz in Labor und Feld,
- Beschreibung der Schnittstellen und Datenformate der Ein- und Ausgangsdaten,
- Beschreibung der im Rahmen der Prüfung eingesetzten Anlage inklusive der Beschreibung aller denkbaren Anlagenzustände.
- Ein kompletter unabhängigen Datensatz der Anlage zur Überprüfung des PEMS für alle zu prüfenden Anlagenzustände..
- Dieser Datensatz darf nicht zur Anlernung des PEMS verwendet worden sein. Es muss gewährleistet sein, dass die eingesetzten AMS in diesem Zeitraum voll funktionsstüchtig waren.

Die Prüfungen und Bewertungen sollen in folgenden Zertifizier- und Messbereichen durchgeführt werden:

Komponente	Zertifizierungsbereich	zusätzlicher Messbereich	Einheit
NOx	0 – 150	0 – 1000	mg/m ³
CO	0 – 250	0 - 1000	mg/m ³
O ₂	0 – 21	-	Vol.-%

3.1 Laborprüfung

Auf Basis der oben angesprochenen Zielsetzungen und Vorerfahrungen aus der CEN Arbeitsgruppe, der Stellungnahme des deutschen Spiegelremiums und unserer Erkenntnisse aus dem VGB Projekt wurde der Umfang der Laboruntersuchungen wie folgt festgelegt:

- Überprüfung aller Gerätefunktionen,
- Kontrolle der Konformität mit den relevanten Richtlinien,
- Ermittlung der Vollständigkeit der Anlagenzustände in den Datensätzen für die Anlernung (Erstmodell, Adaptionen) Ermittlung der Vollständigkeit der Anlagenzustände im Datensatz für die Überprüfungen (Erstmodell, Adaptionen),
- Prüfung der Erstellungshistorie des Modells.

Hier wird die Dokumentation zu allen Entwicklungsschritten des Modells geprüft. Es muss dokumentiert sein, welche Arbeitsschritte stattgefunden haben: Auswahl der Parameter, Auswahl der Daten für die Anlernphase, Erstellung des ersten Modells, Ergebnisse des internen Tests zur Überprüfung des ersten Modells, ggf. Auswahl der Parameter für alle Adaptionen, Auswahl der Datenzeiträume für die Adaptionen, Dokumentation des Vorgehens bei der Adaption... etc.).

- Prüfung der Anforderung an Eingangs- und Ausgangsdatenformate

Es wird geprüft, welche Datenformate der Eingangsdaten verarbeitet werden können, ob diese den Datenformaten der Anlagenparameter entsprechen und in welchem Datenformat die Ausgangsdaten zur Verfügung gestellt werden.

Zusätzlich wird geprüft, ob diese Formate den gültigen Anforderungen entsprechen.

- Prüfung der Datenübertragung von den Sensoren zur Messeinrichtung (PEMS).
- Bewertung der Anforderungen zu den Aufstellungsbedingungen in Bezug auf die eingesetzte Technik gemäß DIN EN 60359 hinsichtlich Netzspannung, relativer Luftfeuchtigkeit, Gehalt der Luft an Flüssigwasser und Schwingungen. Darüber hinaus sind die Anforderungen der DIN EN 15267-3 an den Umgebungstemperaturbereich einzuhalten.
- Bewertung des Verhaltens des PEMS bei ungeplanten An- und Abfahrvorgängen.

- Prüfung des zur Verfügung gestellten PEMS mittels des gelieferten Validierungsdatensatzes. Die mit PEMS berechneten Emissionen für den Datensatz des Prüfzeitraums werden den tatsächlichen Emissionen der Anlage gegenübergestellt. Es wird geprüft, ob PEMS für diesen Testdatensatz die Anforderungen an die Reproduzierbarkeit gemäß DIN EN 15267-3 erfüllt.
- Prüfung der Auswirkung der zulässigen Schwankungen der Sensoren auf die Genauigkeit.

Im Nachgang der Validierung wird mit Hilfe von manipulierten Eingangsdaten die Auswirkung von Schwankungen der einzelnen verwendeten Sensoren auf die Genauigkeit des PEMS überprüft. Hierfür wird der Testdatensatz von Seiten des TÜV Rheinland so modifiziert, dass die zulässige Schwankungsbreite der einzelnen Sensoren ausgeschöpft wird. Die so erzielten Ergebnisse müssen den Anforderungen an die Reproduzierbarkeit gemäß DIN EN 15267-3 erfüllen.

- Prüfung der Funktionalität der Statusmeldungen
- Mittels eines modifizierten Testdatensatzes wird geprüft, ob Statusmeldungen ordnungsgemäß ausgegeben werden. Die Messeinrichtung muss die folgenden Statussignale ausgeben können:
 - Betrieb,
 - Wartung,
 - Störung.
- Darüber hinaus muss für die Messeinrichtung eine obere und eine untere Plausibilitätsgrenze ausgegeben werden und entsprechende Messwerte müssen gekennzeichnet werden.
- Prüfung des Sensorvalidierungssystems

Die Dokumentation des Sensorvalidierungssystems wird auf Vollständigkeit geprüft. Die im Handbuch beschriebenen Funktionalitäten des Sensorvalidierungssystems werden mittels Modifikationen im Testdatensatz überprüft.

- Ebenso wird die Genauigkeit des PEMS bei Sensorausfällen mittels eines modifizierten Testdatensatzes geprüft. Anhand dieser Modifikationen wird festgestellt, welche Sensorausfälle im Rahmen der Genauigkeit zulässig sind und bei welchen Sensorausfällen der von PEMS ermittelte Messwert als Ausfall zu bewerten ist (Matrixtest).

3.2 Feldprüfung

Im Anschluss an den Labortest findet der Feldtest in der Anlage statt. Der Feldtest soll folgende Fragen beantworten:

- Eignet sich das im Labor validierte Verfahren zur Applikation des PEMS an der Feldmessstelle?
- Kann das PEMS mit dem im Labortest verifizierten Datenmodell im Feldtest das Emissionsverhalten der Anlage korrekt erfassen?
- Sind weitere Anlagenzustände in das Datenmodell zu integrieren?
- Wie kann die Funktionsprüfung gemacht werden?
- Kann das PEMS für alle Komponenten auf Basis der Anforderungen der EN 14181 erfolgreich kalibriert werden?
- Welche Arbeiten sind Wartungsintervall erforderlich?
- Wie kann eine QAL3 durchgeführt werden?

Somit sind folgende Untersuchungen vorgesehen:

- Funktionsprüfung der allgemeinen Gerätefunktionen.
- Überprüfung des Einbaus und der Inbetriebnahme des PEMS in der Anlage, Kontrolle der Sensoren.
- Das für die Anlage erstellte PEMS wird, soweit möglich in der Anlage unter Beisein des TÜV Rheinland installiert und in Betrieb genommen.
- Funktionsprüfung (AST) am Beginn des Feldtests
- Im Anschluss an den Einbau erfolgt eine Funktionsprüfung des PEMS und der anlageninternen AMS.
- Kalibrierung (QAL2) am Beginn des Feldtests

- Es wird eine Kalibrierung des PEMS und der fest in der Anlage installierten AMS vorgenommen.
- Bestimmung der Reproduzierbarkeit (PEMS zu AMS), Gleichlauf zwischen PEMS und AMS während des kompletten Feldtests. Die Daten werden wöchentlich ausgewertet. Hierfür werden die Rohdaten auf 30 min Mittelwerte verdichtet und die Reproduzierbarkeit kontrolliert.
- Bewertung der Langzeitstabilität (Drift) des Systems
- Festlegung und Bewertung der erforderlichen Wartungsarbeiten für PEMS und der angeschlossenen Sensoren
- Bestimmung der Verfügbarkeit
- Vor Ablauf des Feldtest erfolgt erneut eine Funktionsprüfung und Kalibrierung (QAL2, AST)

4. Zusammenfassung

Auch wenn die Diskussionen zum Einsatz von PEMS in Europa zurzeit sehr vielschichtig sind, bleibt festzuhalten, dass der oben vorgestellte Ansatz grundsätzlich das Potential hat einen PEMS so zu qualifizieren, dass es bei Erfüllung der genannten Anforderungen auf Basis der Anforderungen für die Grenzwertüberwachung bei behördlich geforderten Messaufgaben eingesetzt werden kann. Ob dies aber von dem sich aktuell in der Prüfung befindlichem System auch erfüllt werden kann, ist derzeit noch Ergebnisoffen, da die Untersuchungen bisher noch nicht abgeschlossen werden konnten. Auf der Tagung werden die Grundsatzüberlegungen noch einmal diskutiert und die Ergebnisse aus den Laboruntersuchungen vorgestellt.

5. Literaturhinweise

[1] U.S. Code of Federal Regulations, 40 CFR Part 60, Appendix B. "Performance Specification 16 PEMS", Federal Register, 60 FR 40297

[2] U.S. Code of Federal Regulations, 40 CFR Part 60, "Performance Specification 16 for Predictive Emission Monitoring Systems and Amendments to Testing and Monitoring Provisions", Federal Register, Vol. 70, No. 151

[3] U.S. Code of Federal Regulations, 40 CFR Part 75, Subpart E. "Alternative Monitoring Systems", Federal Register, Subpart E

[4] VGB Vorhaben, (2013) „Abschlussbericht zum VGB-Forschungsprojekt "Predictive Emission Monitoring Systems (PEMS). Eine Alternative zur kontinuierlichen Emissionsmessung? Eine Evaluierung der Einsatzmöglichkeiten für PEMS in Europa unter Beachtung der Randbedingungen der Richtlinien EN 14181 und EN 15267“ – Projektnummer 350; https://www.vgb.org/fue_projekt350.html

[5] DIN EN 14181: Emissionen aus stationären Quellen – Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen; Deutsche Fassung EN 14181:2015-02

[6] DIN EN 15267 Blatt 2: Luftbeschaffenheit- Zertifizierung von automatischen messeinrichtungen- Teil 2: Erstmalige Beurteilung des Qualitätsmanagementsystems des Herstellers und Überwachung des Herstellungsprozesses nach der Zertifizierung; Deutsche Fassung EN 15267-2:2009

[7] DIN EN 15267 Blatt 3: Luftbeschaffenheit – Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen – Teil 3. Mindestanforderungen und Prüfprozeduren für automatische Messeinrichtungen zur Überwachung von Emissionen aus stationären Quellen; Deutsche Fassung EN 15267-3:2007

PEMS – Wunsch und Wirklichkeit

Auswirkungen auf die Qualitätssicherung in der Emissionsüberwachung

Dr. **Berthold Andres**, Consulting für Emissions- und Prozessmesstechnik, Biebergemünd

Kurzfassung

Der Einsatz von PEMS (Predictive Emission Monitoring Systems) als Ersatz oder Ergänzung für AMS (Automated Measuring System) zur Überwachung der Emissionen an überwachungspflichtigen Anlagen wird in den letzten Jahren zunehmend diskutiert. Insbesondere werden dabei Kosteneinsparung, reduzierter Wartungsaufwand und erhöhte Verfügbarkeit als Vorteile genannt. Häufig rückt aber dabei die Frage in den Hintergrund, inwieweit PEMS überhaupt die Qualitätsanforderungen einer EN 14181:2016 [1] erfüllen können, bzw. welche Maßnahmen bei PEMS erforderlich sind, um die geforderte Messunsicherheit im Rahmen einer Emissionsüberwachung entsprechend der Direktive über Industrieemissionen (IED) [2] einzuhalten. Zur Festlegung eines Qualitätssicherungssystems für PEMS, das die Vorgaben der EN 14181:2014 erfüllt, wurde deshalb bei CEN in 2012 die Arbeitsgruppe WG 37 ins Leben gerufen. Ziel der Arbeitsgruppe ist, bis Ende 2017 eine entsprechende Technische Spezifikation (TS) zu erstellen.

Der Vortrag vergleicht auszugsweise die Anforderungen von AMS nach der EN 15267 Reihe [3], [4], [5] mit den Anforderungen für PEMS nach dem Stand Mai 2016 des Normvorhabens der CEN Arbeitsgruppe WG 37 [6]. Der Schwerpunkt liegt dabei auch auf inhaltlichen Discrepanzen im aktuellen Normentwurf. Der Vortrag schließt mit einer Bewertung durch den Autor, für welche Applikationen PEMS eher geeignet erscheinen, bzw. welche Einschränkungen bei ihrem Einsatz berücksichtigt werden sollten.

1 Warum sollen PEMS zum Einsatz kommen?

Nach Herstellerangaben stellen PEMS eine kostengünstige Alternative zu kontinuierlichen Emissionsmesseinrichtungen dar. Im Vergleich zu AMS werden insbesondere die folgenden Vorteile herausgestellt:

- Deutlich geringere Beschaffungskosten
- Wartung und Reparaturen werden weitgehend eliminiert
- Keine Vorhaltung von Ersatzteilen, Verbrauchsmaterialien sowie Kalibriergasen
- Emissionen können bei normalen Betriebszuständen sowie auch bei An- und Abfahrten einer Anlage und wechselnden Lastbereichen bestimmt werden
- Genauigkeit gleichwertig zu einer AMS
- Geringere Belastung des MSR-Personals
- Geringere Drift als bei einer kontinuierlichen Messung

In Deutschland fehlen aber bisher noch einschlägige Erfahrungen, ob beim Einsatz von PEMS diese Vorteile auch tatsächlich erreicht werden. Der Kraftwerksverband VGB Power-Tech hat von 2011 bis 2013 mit dem Projekt die Anwendung von PEMS unter Berücksichtigung der Europäischen Normen EN 14181 und EN 15267 untersucht, die Ergebnisse wurden aber bisher noch nicht einer breiteren Öffentlichkeit vorgestellt [7].

Zurzeit läuft ein weiteres Projekt unter Beteiligung der TÜV Rheinland Energy GmbH. Desse[n] Ziel ist die Prüfung und Zertifizierung von PEMS, bzw. ihre Anwendbarkeit unter den Randbedingungen der IED, der EN 14181 und der EN 15267.

2 Vorgaben der Richtlinien über Industrieemissionen

Eine essentielle Vorgabe der Richtlinie 2010/75/EU über Industrieemissionen (IED) [2] an Emissionsmesseinrichtungen – AMS oder PEMS – ist die Einhaltung vorgegebener Messunsicherheiten bei den jeweiligen Grenzwerten. Die Emissionsgrenzwerte (Tagesmittelwerte) sind eingehalten, wenn die Einzelmesswerte den 95 %-Vertrauensbereich, der für die Emissionsgrenzwerte bestimmt wurde, nicht überschreiten. Abbildung 1 enthält ein Beispiel für Feuerungsanlagen aus der IED (Anhang V, Technische Bestimmungen, Teil 3 Emissionsüberwachung).

Kohlenmonoxid	10 %
Schwefeldioxid	20 %
Stickstoffoxide	20 %
Staub	30 %

Bild 1: Erweiterte Messunsicherheit nach IED für Großfeuerungsanlagen

Zur Einhaltung der recht strikten Anforderungen an die Messunsicherheit aus der IED wurde deshalb bei CEN in 2004 die Richtlinie EN 14181 mit den drei Qualitätssicherungsstufen QAL 1 (Eignung einer AMS), QAL2 (Funktionskontrolle und Kalibrierung) und QAL3 (Qualitätssicherung im laufenden Betrieb) erarbeitet. Zur Unterlegung der Eignungsprüfung einer AMS (QAL1) wurde in 2008 die Richtlinienreihe EN 15267 veröffentlicht. Bei Anwendung der genannten Richtlinien ist die Einhaltung der Anforderungen aus der IED anzunehmen. Das bedeutet aber auch, dass ohne eine Betrachtung der Messunsicherheit nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Grenzwerte und die Anforderungen der IED eingehalten werden.

3 Technische Spezifikation (Entwurf Mai 2016) zur Qualitätssicherung von PEMS

Zur Definition eines Qualitätssicherungssystems für PEMS, das die Vorgaben der EN 14181:2014 und damit auch die Anforderungen an die Messunsicherheit der IED erfüllen soll, wurde in 2012 bei CEN die Arbeitsgruppe WG 37 ins Leben gerufen. Ziel der Arbeitsgruppe zu Beginn der Arbeiten war, auch für PEMS eine EN Norm in Analogie zur EN 15267 Reihe zu erstellen. Nachdem im CEN TC 264 diverse Fragen zur Validierung des Projekts diskutiert wurden, reduzierte man das Projekt dahingehend, dass bis Ende 2017 nur noch eine entsprechende Technische Spezifikation (TS) erstellt werden soll. Seit Mai 2016 liegt jetzt ein Entwurf dieser TS vor, anhand dessen die Anforderungen für PEMS mit den Anforderungen aus der EN 14181:2014 und der EN 15267 Reihe an AMS im Folgenden an einigen Beispielen verglichen werden.

4 Formaler Aufbau der Qualitätsanforderungen

Die Abbildung 2 zeigt die formale Umsetzung der Qualitätsanforderungen aus der IED [2] für AMS mit der EN 14181:2014 in Verbindung mit der EN 15267 Reihe (oberer Teil), bzw. für PEMS mit der EN 14181:2014 in Verbindung mit dem Entwurf der PEMS TS von Mai 2016 (unterer Teil). Die Graphik zeigt, dass für PEMS versucht wurde, für das Qualitätssicherungssystem formal einen vergleichbaren Aufbau wie für AMS zu definieren. Allerdings werden hier schon zwei Unterschiede deutlich. Zum einen berücksichtigt die QAL1 für PEMS nicht die Modellierung, da bei PEMS das jeweilige Modell anlagenspezifisch erstellt wurde. Des Weiteren wird auf eine QAL3, d.h. Überprüfung des Systems im laufenden Betrieb mit Referenzmaterialien verzichtet, anstatt dessen wird nur eine regelmäßige Überprüfung der PEMS Sensoren durchgeführt.

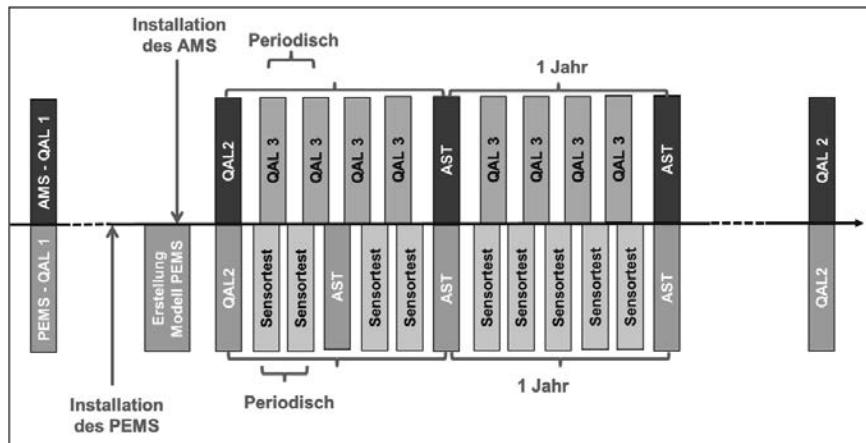


Bild 2: Formale Umsetzung der QS Anforderungen bei AMS (oben) und PEMS (unten)

5 Vergleich der Anforderungen an PEMS und AMS im Rahmen einer Eignungsprüfung gemäß EN 14181:2014 (QAL1)

Sinn und Zweck der QAL1 nach EN 14181:2014 ist die Überprüfung einer Messeinrichtung, ob sie generell für einen bestimmten Einsatz geeignet ist. Dazu werden im Rahmen einer

Eignungsprüfung wesentliche Leistungskriterien abgeprüft und anschließend mit den jeweiligen Anforderungen vor Ort verglichen.

5.1 Auswahl der Messstelle im Rahmen einer Eignungsprüfung

Nach dem Entwurf für die TS PEMS kann der Feldtest einer Eignungsprüfung an einer beliebigen Anlage durchgeführt werden. Nach EN 15267-3 ist der Feldtest für eine AMS jedoch an einer anspruchsvollen Industrieanlage durchzuführen, Zitat: „*Das Prüflaboratorium sollte für den Feldtest eine industrielle Anlage mit erkennbar schwierigen Randbedingungen auswählen. Dies bedeutet, dass die automatische Messeinrichtung dann auch bei weniger schwierigen Messbedingungen eingesetzt werden kann*“.

Da ein PEMS Modell kritisch auf Änderungen an einer Anlage oder der Einsatzbedingungen reagiert, stellt sich die Frage, warum dieser Tatsache im Rahmen des Labor- und Feldtests nicht Rechnung getragen wird? Um die Anforderungen einer QAL1 nach EN 14181:2014 zu erfüllen, muss ein Feldtest für PEMS ebenfalls an einer Anlage mit erkennbar schwierigen Randbedingungen durchgeführt werden. Alternativ könnte im Zertifikat der Anwendungsbereich auf den Anlagentyp eingeschränkt werden, der auch geprüft wurde. Andernfalls besteht die Gefahr, dass PEMS für Anlagen eingesetzt werden, für die sie niemals geeignet sind.

5.2 Labortest im Rahmen einer PEMS Eignungsprüfung

Anforderungen und Prüfkriterien an ein PEMS im Rahmen einer Laborprüfung nach Entwurf PEMS TS sind in Abbildung 3 dargestellt.

Table 2 — laboratory test performance criteria for PEMS operating and quality assurance software

Performance requirements	Performance shall be based on:
PEMS software hardware requirements	PEMS software manufacturer specification
PEMS software operating system requirements	PEMS software manufacturer specification
PEMS software data formats	PEMS software manufacturer specification. VDI 4201 [1] conformity for interfaces with data input and output systems, including DAHS.
PEMS software functionality: - reading sensors - validating sensors - performing emission model integrity tests - predicting emissions - displaying operating status - displaying sensor readings - displaying sensor validation information - alarming invalid operating status, failing sensors, using reconciled sensors (where applicable), operating outside operating envelope, failing emission model integrity test.	PEMS software manufacturer specification. Testing is performed using a test data set and by artificial manipulating sensors.
PEMS software capabilities: - hardware failure - power outages - communication line failures	PEMS software manufacturer specification
PEMS software protection - unauthorized access	PEMS software manufacturer specification

Bild 3: Anforderungen und Prüfkriterien Labortest nach Entwurf PEMS TS

Im Vergleich zur EN 15267 Zertifizierung für AMS ist der Labortest für PEMS damit keine Eignungsprüfung nach allgemeinen Prüfkriterien, sondern es wird im Wesentlichen nur überprüft ob der Hersteller seine Vorgaben einhält.

5.3 Feldtest im Rahmen einer PEMS Eignungsprüfung

Anforderungen und Prüfkriterien an ein PEMS im Rahmen eines Feldtest nach Entwurf PEMS TS sind in Abbildung 4 dargestellt.

Table 6: field test performance criteria for general PEMS performance

Performance requirements	Performance shall be based on:
PEMS availability	$\geq 95\%$ / oxygen PEMS $\geq 98\%$
PEMS reproducibility	5 % of the ELV for waste incinerators 8 % of the ELV for large combustion plants 0,2 vol% for Oxygen PEMS

Bild 4: Anforderungen und Prüfkriterien Feldtest nach Entwurf PEMSTS

Beim Feldtest werden mit PEMS availability und PEMS reproducibility nur zwei allgemeine Parameter in Bezug auf die generelle Leistungsfähigkeit eines PEMS überprüft. Darüber hinaus ist auch der Feldtest keine Eignungsprüfung nach allgemeinen Prüfkriterien, sondern es wird weitestgehend nur überprüft, ob der Hersteller seine eigenen Vorgaben auch einhält. Zudem fällt auf, dass beide Kriterien availability und reproducibility – wie im Entwurf der PEMS TS beschrieben - für Software eigentlich trivial sind. Ein PC System sollte problemlos in der Lage sein, 98 % der Zeit online zu sein (Prüfkriterium availability). Gleiches gilt auch für das Prüfkriterium reproducibility, zwei identische Systeme mit gleichen Eingangsparametern und gleichen Modellen sollten eigentlich immer reproduzierbare Ergebnisse liefern. Insbesondere dann, wenn für beide Systeme noch - wie im Entwurf der PEMS TS beschrieben - identische Sensoren verwendet werden. Um wirklich sinnvolle Werte für die Reproduzierbarkeit eines PEMS zu erhalten, müsste entweder eine Prüfung im Vergleich zu einem Standardreferenzverfahren durchgeführt werden oder alternativ an zwei PEMS, deren Modelle auf unterschiedlichen Betriebszuständen und Betriebszeiten einer Industrieanlage beruhen.

5.4 Bestimmung der Messunsicherheit fehlt im Rahmen einer PEMS Eignungsprüfung

Als besonders kritisch ist aber das Fehlen einer normativen Bestimmung der Messunsicherheit eines PEMS im Rahmen der Eignungsprüfung durch das Prüfinstitut zu betrachten, wie sie für AMS im Rahmen der Zertifizierung nach EN 15267 zwingend vorgeschrieben wird. Wenn die entsprechenden Daten in einem Prüfbericht fehlen, kann ein Anwender zum einen nicht entscheiden, ob das entsprechende PEMS für seine Anlage geeignet ist, noch kann er

nach dem Einbau nachweisen, dass sein PEMS die geforderte Messunsicherheit nach IED überhaupt einhält. Nach Abschluss der Eignungsprüfung müsste das Prüfinstitut zwingend eine Angabe zur maximalen Messunsicherheit eines PEMS machen, die alle wesentlichen Unsicherheitsbeiträge berücksichtigt.

5.5 PEMS Eignungsprüfung unvollständig

Ein PEMS besteht üblicherweise aus der eigentlichen PEMS Software und einem anlagen-spezifischen Modell, das im Rahmen einer Anlernphase an einer Anlage erstellt wird. Damit kann bei einer QAL1 für PEMS nur die PEMS Software alleine durch ein Prüfinstitut überprüft werden, für das anlagenspezifische Modell fehlt systembedingt eine ähnliche Überprüfung. Hier müsste ein entsprechender Paragraph in der CEN TS ergänzt werden, wie das Prüfinstitut im Rahmen der QAL1 prüfen kann, ob und wie eine Modellierung für einer bestimmten Anlage korrekt durchgeführt werden kann.

Es stellt sich auch die Frage, was ein PEMS bei Störfällen oder Zuständen macht, die nicht im „Envelope“ des jeweiligen Modells enthalten sind? Ein einfaches Beispiel soll hier die Problematik aufzeigen: Eine DeNOx Anlage reduziert den Stickoxidgehalt des Abgases durch den Zusatz von Harnstoff oder Ammoniak. Eine AMS würde in diesem Fall eine falsche Konzentration des Reagenz an einem höheren Stickoxid-Gehalt erkennen. Bei einem PEMS müsste dagegen die Konzentration des Reagenz kontinuierlich gemessen werden, was üblicherweise aber nicht der Fall ist. Eine Überschreitung der NOx Grenzwerte wäre in diesem Fall dann nicht zu erkennen.

6 Vergleich der Anforderungen an PEMS und AMS im Rahmen der Kalibrierung und Funktionskontrolle gemäß EN 14181:2014 (QAL2)

Bei einer QAL2 überprüft ein Prüfinstitut, ob eine Messeinrichtung ordnungsgemäß eingebaut wurde und ob sie die Variabilität im Vergleich zu einem Standardreferenzverfahren (SRM) einhält. Zudem wird die Messeinrichtung durch Vergleichsmessungen mit einem Standardreferenzverfahren kalibriert.

6.1 Durchführung der Vergleichsmessungen bei QAL2 - Dauer

Bei einer QAL2 für AMS werden die Vergleichsmessungen mit einem SRM jeweils an drei Tagen mit mindestens fünf Parallelmessungen und einer Dauer von 30 min durchgeführt. Der Entwurf der PEMS TS ist an dieser Stelle nicht konsistent. Im Textteil des Entwurfs werden zwar jeweils fünf Parallelmessungen an drei Tagen gefordert, im Anhang ist dagegen nur noch von Vergleichsmessungen an einem Tag die Rede. Hier sind in jedem Fall die Anforderungen aus der EN 14181:2014 umzusetzen. Gerade bei PEMS, die kritisch auf Änderungen an einer Anlage regieren, muss sichergestellt sein, dass Vergleichsmessungen über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden.

6.2 Durchführung der Parallelmessungen bei QAL2 – Datenbasis

Der vorliegende Entwurf der PEMS TS erlaubt für die Berechnung der Variabilität aus den Vergleichsmessungen mit dem SRM auch die Verwendung von Daten, die bei derselben Messkampagne wie für die Erstellung des PEMS Modells gewonnen wurden. Es werden zwar einige Einschränkungen in Bezug auf die Datenunabhängigkeit gemacht, trotzdem ist zu befürchten, dass das PEMS in dem Anlagenzustand überprüft wird, für den auch das Modell erstellt wurde. Da gerade PEMS kritisch auf Änderungen an einer Anlage regieren, muss in jedem Fall sichergestellt sein, dass die Vergleichsmessungen unabhängig vom Modell erfolgen und einen sehr weiten Anlagenzustand abdecken. Bei AMS entfällt systembedingt diese Problematik.

7 Vergleich der Anforderungen an PEMS und AMS bei der Überprüfung im laufenden Betrieb gemäß EN 14181:2014 (QAL3)

Bei einer QAL3 wird durch den Betreiber überprüft, ob eine Messeinrichtung auch im laufenden Betrieb die Anforderungen an die Messunsicherheit einhält. Dazu wird bei AMS in regelmäßigen Abständen mit Referenzmaterial überprüft, ob Drift und Präzision der Messergebnisse noch im zulässigen Bereich liegen.

Im Entwurf der PEMS TS reduziert sich die QAL3 auf eine Überprüfung der angeschlossenen Sensoren. D.h. es wird nur getestet, ob die Sensorik für das PEMS noch funktionstüchtig ist. Eine Überprüfung, ob auch sinnvolle Messwerte angezeigt werden, entfällt. Deshalb muss im Rahmen einer QAL1 Zertifizierung vom jeweiligen Prüfinstitut überprüft und bestä-

tigt werden, dass das jeweiligen QAL3 Alternativverfahren des PEMS sicher zu einer Erkennung von Abweichungen führt.

8 Zusammenfassung

Der Entwurf der PEMS TS erweckt zusammen mit der avisierten Zertifizierung den Eindruck, dass PEMS allgemein für Emissionsmessungen nach EN 14181 gleichwertig zu AMS angewendet werden können. Die detaillierte Bewertung des aktuellen Entwurfs der PEMS TS zeigt jedoch, dass zum jetzigen Zeitpunkt noch wesentliche Teile fehlen, um im Vergleich zu AMS eine ähnlich niedrige Messunsicherheit zu gewährleisten. Als Schwerpunkte sind zu nennen:

- Der Labor- und Feldtest im jetzigen Entwurf der PEMS TS ist in keiner Weise mit einer Prüfung nach EN 15267-3 für AMS vergleichbar. Der Umfang der Prüfungen ist deutlich geringer und diese sind zudem noch teilweise trivial (z.B. Bestimmung der Reprozessierbarkeit im Feldtest an zwei PEMS mit identischen Modellen und Sensoren).
- Der Feldtest kann an einer beliebigen Anlage durchgeführt werden. PEMS könnten damit auch für Anwendungsbereiche eingesetzt werden, für die sie eigentlich nicht geeignet sind.
- Es fehlt die Berechnung der Messunsicherheit im Sinne der IED auf Basis aller relevanten Unsicherheitsbeiträge.
- Die QAL3 beschränkt sich auf eine einfache Überprüfung der Sensorik, die z.B. Anlagenstörungen nicht sicher erkennt

Aus Sicht des Autors sollte deshalb der Entwurf entsprechend angepasst werden und zumindest im ersten Schritt der Einsatz von PEMS wie folgt begrenzt werden:

- Der allgemeine Anwendungsbereich der TS sollte so lange eingeschränkt bleiben, bis sich gezeigt hat, dass die PEMS auch sicher in allen Anwendungsbereichen funktionieren. Im ersten Schritt wäre ggf. eine Einschränkungen auf Anlagen mit konstanten Brennstoffen und / oder Anlagen ohne zusätzliche Rauchgasreinigung zu überlegen. Das wären z.B. Gasturbinen, Heizkessel mit Gasfeuerung oder chemische Prozesse im kontinuierlichen Betrieb.

- Der Umfang der abgeprüften Kriterien ist dem Level der EN 15267-3 anzupassen und der Feldtest muss an einer „anspruchsvollen“ Industrieanlage“ durchgeführt werden. Alternativ ist im Zertifikat der Anwendungsbereich entsprechend einzuschränken.
- Ein erster Einsatz wäre möglicherweise auch an Anlagen sinnvoll, an denen bisher nur periodische Messungen vorgeschrieben sind. Hier könnten PEMS eine sinnvolle und kostengünstige Lösung sein, die Überwachung dieser Anlagen zu verbessern, ohne sofort auf AMS umsteigen zu müssen

9 Literaturverzeichnis

- [1] DIN EN 14181:2014; *Emissionen aus stationären Quellen – Qualitätssicherung für automatische Messeinrichtungen.*
- [2] *Richtlinie 2010/75/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 24. November 2010 über Industrieemissionen (integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung).*
- [3] DIN EN 15267-1:2009; *Luftbeschaffenheit - Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen - Teil 1: Grundlagen.*
- [4] DIN EN 15267-2:2009; *Luftbeschaffenheit - Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen - Teil 2: Erstmalige Beurteilung des Qualitätsmanagementsystems des Herstellers und Überwachung des Herstellungsprozesses nach der Zertifizierung.*
- [5] DIN EN 15267-3:2008; *Luftbeschaffenheit - Zertifizierung von automatischen Messeinrichtungen - Teil 3: Mindestanforderungen und Prüfprozeduren für automatische Messeinrichtungen zur Überwachung von Emissionen aus stationären Quellen.*
- [6] CEN TS draft May 2016, *Air quality — Predictive Emission Monitoring Systems (PEMS) — Applicability, execution and quality assurance.*
- [7] VGB PowerTech 2011 - 2013, Projektnummer 350: *Evaluation of the application of Predictive Emissions Monitoring Systems (PEMS) in Europe taking into account the boundary conditions of the standards EN 14181 and EN 15267.*

Bildbasierte Überwachung und Optimierung der Verbrennung von alternativen Brennstoffen bei Mehrstoffbrennern

Dipl.-Ing. **M. Vogelbacher**, Dr.-Ing. **P. Waibel**, Dr.-Ing. **J. Matthes**,
Dr.-Ing. **H. B. Keller**, Institut für Angewandte Informatik,
Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe;
Dr. rer. nat. **S. Keller**, ci-Tec GmbH & Institut für Photogrammetrie und
Fernerkundung, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe

Kurzfassung

In der energieintensiven Branche industrieller Verbrennungsprozesse stellen die Energiekostenminimierung und die Reduktion der Umweltbelastung wie zum Beispiel die Reduktion des CO₂-Austoßes große Herausforderungen für Anlagenbetreiber dar. Ein wichtiger Schritt, um diese Herausforderungen zu meistern, ist die Substitution primärer, fossiler Brennstoffe wie Braun- oder Steinkohle durch sogenannte alternative Brennstoffe wie z.B. Kunststoffabfälle oder Reifenflusen. Mehrstoffbrenner ermöglichen diese Substitution in einstellbaren Verhältnissen zwischen fossilen und alternativen Brennstoffen. Ein konstanter stabiler Betrieb unter hohen Anteilen an alternativen Brennstoffen (> 70%) ist aufgrund der schwankenden Eigenschaften der alternativen Brennstoffe allerdings momentan noch nicht realisierbar. In diesem Beitrag wird eine Prozessüberwachung durch Infrarotkamera mit integrierter Bildauswertung vorgestellt, die eine echtzeitfähige Überwachung des Verbrennungsverhaltens und dadurch eine Steigerung des Anteils an alternativen Brennstoff ermöglicht. Die Integration in eine sichere Prozessoptimierungssoftware bietet die Möglichkeit auf ein erhöhtes Einsparpotential bei gleichzeitiger Sicherung der Produkt- und Prozessqualität.

Abstract

In the energy-intensive sector of industrial combustion processes, the energy cost reduction and the minimization of environmental impact for example by reducing the CO₂ emission represent major challenges for plant operators. Substituting primary, fossil fuels such as brown or hard coal by so-called alternative fuels such as plastic waste or tire chips is one opportunity to meet these challenges. Multi-fuel burner enable this substitution in adjustable fractions between fossil and alternative fuels. However, a constant stable operation considering high fractions of alternative fuels (> 70 percent) is currently hardly to realize due to the fluctuating characteristics of alternative fuels. In this paper, the authors address the process

monitoring using an infrared camera and the subsequent image analysis, which enables online monitoring of the combustion behavior. Hence, an increased use of fractions of alternative fuel is feasible. The integration into a process optimization software provides the advantage of an increased saving potential while simultaneously ensuring a constant product as well as process quality.

1. Einleitung

Betreiber im Umfeld von Verbrennungsanlagen fokussieren sich neben den Aspekten „Energiekostenminimierung“ und „Reduktion von Umweltbelastung“ insbesondere auf den Einsatz von alternativen Brennstoffen. Mehrstoffbrenner ermöglichen die Substitution fossiler Brennstoffe durch alternative Brennstoffe in einstellbaren Verhältnissen. Bis dato stellt der Betrieb von Mehrstoffbrennern mit dauerhaft hohen und veränderlichen Anteilen an alternativen Brennstoffen (> 70%) allerdings eine noch zu lösende Herausforderung dar. Gründe hierfür bestehen in den schwankenden Eigenschaften dieser alternativen Brennstoffe während der Verbrennungsprozesse. Hierdurch können diese nicht stabil, qualitätssichernd sowie nachhaltig ablaufen. Die schwankenden Eigenschaften alternativer Brennstoffe sind durch variierende Verbrennungszeitpunkte, unterschiedliche Streuung des Brennstoffes und Einbringen von nicht verbranntem Brennstoff in das Ausgangsprodukt gekennzeichnet. Sie beeinflussen direkt den Energieeintrag und prozessabhängig auch die Produktqualität.

Die Online-Überwachung des Verbrennungsverhaltens der alternativen Brennstoffe bietet das Potential, diese Schwankungen frühzeitig zu erkennen und durch eine entsprechende Anpassung der Brennereinstellungen direkt die Schwankungen zu kompensieren. Mit den vorhandenen Messmethoden ist diese Online-Überwachung allerdings nicht möglich: Zum einen ist die Auswertung von Laborwerten sehr langsam und nur zeitversetzt möglich. Zum anderen sind die einzelnen Brennstoffbestandteile in den an Anlagen verwendeten Kameras im visuellen oder nahinfraroten Wellenlängenbereich nicht identifizierbar. Zur Minimierung des Einflusses von vorhandenen Verbrennungsgasen oder Feststoffpartikel werden bei Verbrennungsprozessen im Zinkrecycling oder bei der Müllverbrennung bereits Infrarotkameras mit Spektralfilter für bestimmte Wellenlängenbereiche verwendet [1-4]. Der Einsatz solcher Infrarotkameras zur Überwachung von Mehrstoffbrennern ermöglicht einen Blick durch die Flamme hindurch auf den Brennstoff.

Durch die in Echtzeit ablaufende Auswertung des Flugverhaltens des Brennstoffes mittels Bildverarbeitungsalgorithmen werden Kenngrößen abgeleitet. Diese Kenngrößen werden ge-

nutzt, um sowohl den aktuellen Prozesszustand zu charakterisieren als auch durch Anpassungen von Brennereinstellungen direkt auf erkennbare Schwankungen zu reagieren.

Die Kombination aus Online-Auswertung, den Algorithmen zur Bildverarbeitung sowie der Ableitung von Kenngrößen ermöglichen die Optimierung der Funktionsweise von Mehrstoffbrennersystemen. Gebündelt und integriert befinden sich all diese Verfahren in der Prozessoptimierungssoftware INSPECT pro control. INSPECT (Intelligent Safe Process Control Tool) definiert das von der Firma ci-Tec GmbH in Kooperation mit dem Institut für Angewandte Informatik (IAI) des Karlsruher Institut für Technologie entwickelte Werkzeug zur Optimierung thermischer Verbrennungsprozesse.

Nachfolgend wird in Abschnitt 2 die Aufnahmekonstellation zur Überwachung von Mehrstoffbrennern bei Zementdrehrohrranlagen beschrieben. Abschnitt 3 und 4 beinhalten eine Beschreibung der Verfahren der Bildauswertung und deren Ergebnisse. Die Integration in die Prozessoptimierungssoftware INSPECT pro control und deren Systemumfang wird in Abschnitt 5 vorgestellt. Die Zusammenfassung und das Fazit folgen in Abschnitt 6.

2. Einsatz der Infrarotkamera zur Überwachung von Mehrstoffbrennern

Haupteinsatzgebiet der vorgestellten Methodik zur Überwachung von Mehrstoffbrennern ist bei Drehrohrverbrennungsanlagen zur Zementklinkerherstellung. Ein Mehrstoffbrenner am Drehrohrende stellt hierbei die thermische Energie bereit. Aufgrund baulicher und thermischer Beschränkungen ist der Einbau einer Kamera nicht an jeder Stelle einer Anlage zu realisieren. Eine geeignete Einbauposition befindet sich am Ofenkopf am Ende des Drehrohres neben dem Brenner (vgl. Abbildung 1). Die skizzierte Einbauposition gewährleistet einen seitlichen Blick auf den Brennstoff.

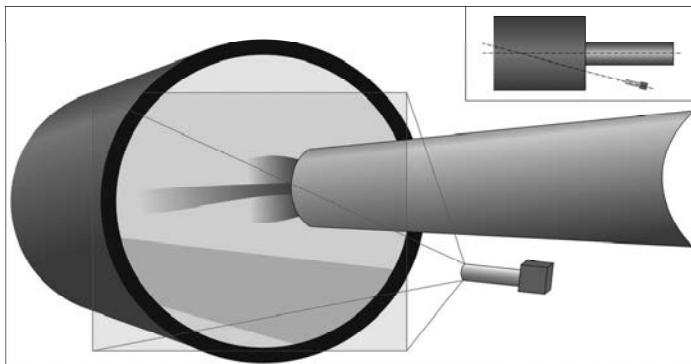


Bild 1: Position für den Kameraeinbau zur Brennerüberwachung
(Seitenansicht und Aufsicht in der kleineren Abbildung).

Abbildung 2 zeigt eine Infrarotaufnahme eines Mehrstoffbrenners bei der Drehrohrverbrennung von der vorgestellten Einbauposition.



Bild 2: Mehrstoffbrenner bei Drehrohrverbrennung.

Eine schematische Erläuterung des Bildinhaltes wird in Abbildung 3 gegeben. Bei Anteilen an alternativen Brennstoffen unter 100% ist nahe dem Brennermund der Kohlebereich zu erkennen. Brennstoffpartikel und Brennstoffagglomerationen des alternativen Brennstoffes bilden einen aus der Mitte des Brenners austretenden dunklen Schweif. Aus der Detektion des Brennstoffschwefes und der Ableitung geeigneter Kenngrößen resultiert die Einschätzung des Verbrennungsverhaltens des Brennstoffes. Um eine dauerhafte Prozessüberwachung zu garantieren, müssen erschwerte Sichtverhältnisse – erzeugt durch die teilweise starke Staubbeladung – das Detektionsergebnis unbeeinflusst lassen.

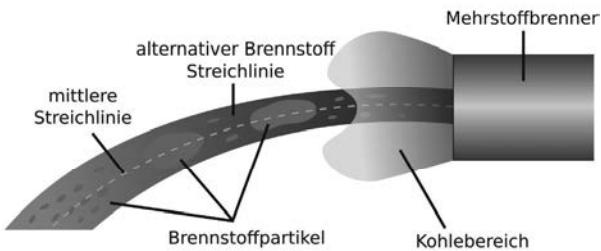


Bild 3: Schematische Darstellung der Brennerumgebung bei Infrarotaufnahmen.

3. Verfahren zur bildbasierten Überwachung von alternativen Brennstoffen bei Mehrstoffbrennern

Die Detektion des dunklen Schweifes in den Infrarotaufnahmen, welcher der Streichlinie des alternativen Brennstoffes entspricht, erfolgt in zwei parallelen Zwischenschritten in der Bildverarbeitungskette. Zur Beschreibung des Flugverhaltens werden am Ende die mittlere Streichlinie und die entsprechend abgeleiteten Kenngrößen ausgegeben. Abbildung 4 skizziert die Übersicht des Ablaufes der neuen bildbasierten Überwachung von Mehrstoffbrennern.

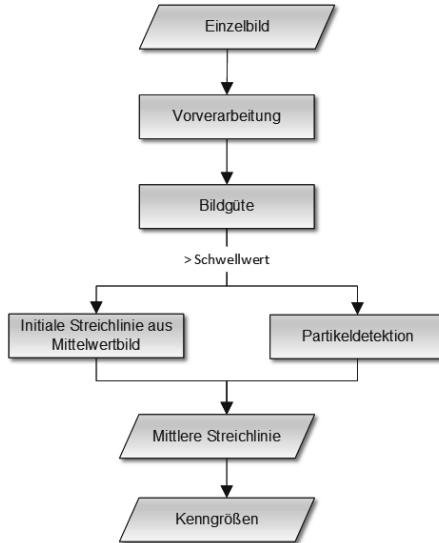


Bild 4: Ablauf bildbasierte Überwachung von Mehrstoffbrennern.

Im ersten Schritt erfolgt zunächst eine Bildvorverarbeitung. Diese beinhaltet die Detektion der Brennerspitze, um zu gewährleisten, dass keine unbeabsichtigte Änderung der Kameraposition oder des Brenners vorliegt. Außerdem können im Laufe des Verbrennungsprozesses Anbackungen an der Drehrohrwand entstehen. Diese Anbackungen sind im betrachteten Bildausschnitt sichtbar und verdecken die Flugbahn des Brennstoffes.

Fehldetections entstehen durch die geringe Temperatur und den damit niedrigen Grauwerten der Anbackungen, die ähnlich zu den Brennstoffpartikeln ist. Aus diesem Grund werden diese Anbackungen durch einen neuen Algorithmus detektiert und für die weiteren Auswertungsprozesse ausgeblendet. Abbildung 5 illustriert Beispiele für die Detektion der Brenner spitze (linke Abbildung) und von Anbackungen (rechte Abbildung).

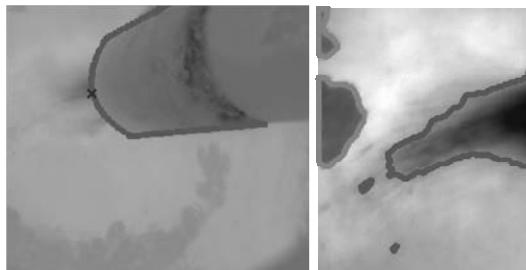


Bild 5: Bildvorverarbeitung. Links: Überprüfung der Brennerposition.

Rechts: Detektion von Anbackungen.

Im nächsten Schritt (vgl. Abbildung 4) wird die Bildgüte des aktuellen Bildes quantifiziert. Eine hohe Staubbeladung kann zur kompletten Überdeckung des Brenners und des Brennstoffes führen. Für solch einen Fall ist eine weitere Bildauswertung inadäquat. Durch den Prozessschritt der Bildgütebewertung werden Bilder mit schlechten Sichtverhältnissen aussortiert und für den Auswertealgorithmus gesperrt. Mit Beendigung der Bildgütebewertung endet auch der Vorverarbeitungsschritt.

Im Anschluss erfolgt die eigentliche Detektion der Streichlinie des alternativen Brennstoffes. Diese spaltet sich in zwei Verfahren auf, die die unterschiedlichen Charakteristiken der Brennstoffflugbahn berücksichtigen.

Nahe am Brennermund liegt der Brennstoff noch sehr gebündelt vor, es ergibt sich ein geschlossener dunkler Schweif (vgl. Abbildung 6, links). Dieser Effekt kann durch eine zeitliche Mittelwertfilterung weiter verstärkt werden (vgl. Abbildung 6, mittig). Aus einer

spaltenweise Minimumsuche für die Grauwerte im Bildausschnitt wird schließlich für jede Bildspalte eine erste Schätzung für den Aufenthaltsort des alternativen Brennstoffes erhalten (Abbildung 6, rechts).

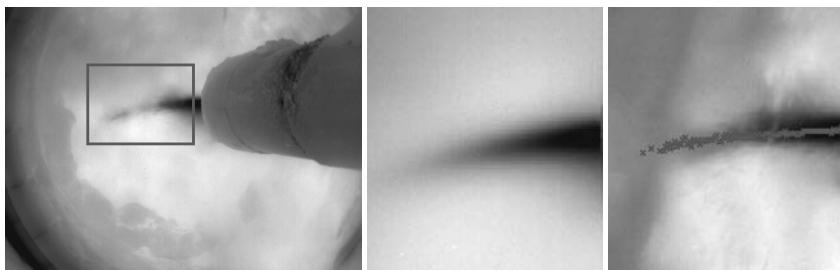


Bild 6: Initiale Streichlinie aus Mittelwertbild. Links: Auswahl des Bildbereiches zur Brennstoffüberwachung. Mitte: Brennstoffbereich nach zeitlicher Mittelwertfilterung. Rechts: Detektionsergebnisse des Brennstoffaufenthaltsortes durch spaltenweise Minimumsuche der Bildgrauwerte.

Werden Bereiche betrachtet, die weiter entfernt des Brennermunds liegen, so kann an dieser Stelle eine stärkere Auffächerung des Brennstoffes erfasst werden. Einzelne Brennstoffpartikel sind sichtbar. Um auch diese Partikel für die Berechnung der Streichlinie zu berücksichtigen, wird eine zusätzliche Partikeldetektion durchgeführt. Die Anwendung eines Bildverbesserungsverfahrens verstärkt kontrastreiche Bildregionen (Abbildung 7, links und mittig). Dadurch werden Partikel hervorgehoben und mittels geeigneter Textureigenschaften detektiert (Abbildung 7, rechts).

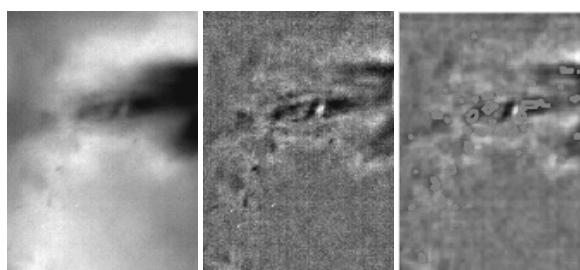


Bild 7: Bildverbesserung und Partikeldetektion. Links: Ausgangsbild. Mitte: Bild nach Anwendung der Bildverbesserung. Rechts: Ergebnis der Partikeldetektion.

Die Aktualisierung der ersten Schätzung für die Streichlinie aus dem Mittelwertbild durch die detektierten Brennstoffpartikel liefert letztendlich die mittlere Streichlinie des alternativen Brennstoffes (Abbildung 8).



Bild 8: Mittlere Streichlinie aus der Kombination von initialer Streichlinie und Partikeldetektion.

Die Streichlinie bildet die Basis zur Ableitung verschiedener Kenngrößen, die das Flug- und damit auch das Verbrennungsverhalten des alternativen Brennstoffes beschreiben. Eine wichtige Kenngröße stellt hierbei die Wurfweite dar. Diese beschreibt, an welcher Stelle im Drehrohr unverbrannter Brennstoff in das Endprodukt einfällt und damit die Produktqualität beeinflussen kann. Des Weiteren kann auch der Gradient der Kurve oder bei erweiterter Auswertung auch die Streuung des Brennstoffes ausgegeben werden.

4. Ergebnisse der Überwachung einer Zementdrehrohranlage

Die automatische Bestimmung der mittleren Streichlinie über die zuvor vorgestellte Bildverarbeitungsprozesskette wurde mit Hilfe von Expertenwissen (Referenzdaten) validiert. Das Expertenwissen beinhaltet hierbei generierte Daten aus folgenden Abläufen: Für verschiedene Bildsequenzen mit unterschiedlichen Brennereinstellungen zeichnet jeder Experte eine mittlere Streichlinie (Abbildung 9, links). Die Validierung der Streichlinie aus der Bildauswertung erfolgt anhand des arithmetischen Mittels über diese Referenzdaten (Abbildung 9, rechts). Die Abweichung zum Expertenwissen ergibt sich aus der Fläche zwischen der automatisch detektierten Streichlinie und der mittleren Streichlinie aus den Referenzdaten.

Für 56 von Experten ausgewerteten Sequenzen lagen 59% der automatischen detektierten Streichlinien innerhalb der mittleren Abweichung der Experten. 89% lagen innerhalb der maximalen Abweichung der Expertenbeurteilung. In Anbetracht der schwierigen Aufnahmefre-

dingungen zeigt sich daraus, dass die automatisch detektierte Streichlinie eine sehr gute Einschätzung für das Verbrennungsverhalten des alternativen Brennstoffes liefert.

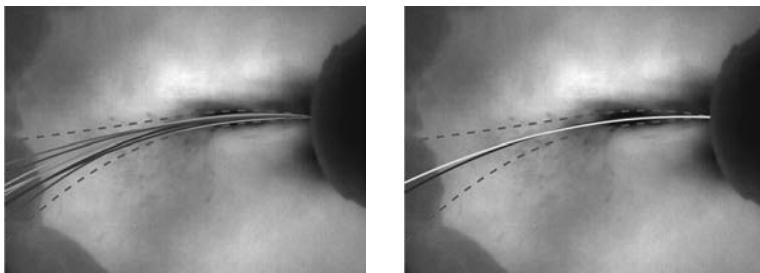


Bild 9: Validierung mit Expertenwissen. Links: Mittlere Streichlinien von verschiedenen Experten für eine Bildsequenz. Rechts: Vergleich der Ergebnisse von Expertenwissen (blau) und Bildauswertung (gelb).

Abbildung 10 zeigt einen detaillierten Vergleich der aus den Referenzdaten und der Bildauswertung abgeleiteten Kenngröße des Gradienten nahe dem Brennermund für verschiedene Einstellungen des Pneumodeflektordrucks. Der Pneumodeflektor entspricht einem vertikalen Luftstrom am Ende der Brennstoffzuführung des alternativen Brennstoffes am Brennermund und beeinflusst damit direkt die Flugbahn des alternativen Brennstoffes. Ein hoher Pneumodeflektordruck führt demnach zu einem höheren Abschusswinkel des Brennstoffes. Bei der mittleren Streichlinie ist für diesen Fall eine höhere Steigung im Bereich nahe des Brennermundes zu erwarten. Der Vergleich in Abbildung 10 zeigt, dass diese Erwartung erfüllt wird. Die Kenngröße weist sowohl für die Referenzdaten aus dem Expertenwissen als auch für die Bildauswertung einen ansteigenden Verlauf bei steigendem Pneumodeflektordruck. Der Vergleich zeigt außerdem, wie nahe die Bildauswertung an die menschliche Einschätzung der Streichlinie heranreicht. Bei der Überwachung des Verbrennungsprozesses können dadurch nicht nur Änderungen der Flugkurve aufgrund von Änderungen der Brennereinstellungen sondern auch durch sich ändernde Brennstoffqualitäten erkannt werden.

Durch die gesteuerte Beeinflussung des Flugverhaltens des alternativen Brennstoffes konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der mittleren Streichlinie aus einer automatischen Bildauswertung das Flug- und damit das Verbrennungsverhalten des alternativen Brennstoffes überwacht werden kann. Die Bereitstellung der Kenngrößen aus der detektierten Streichlinie ermöglicht somit eine Online-Überwachung des Verbrennungsprozesses und kann zu dessen Optimierung herangezogen werden.

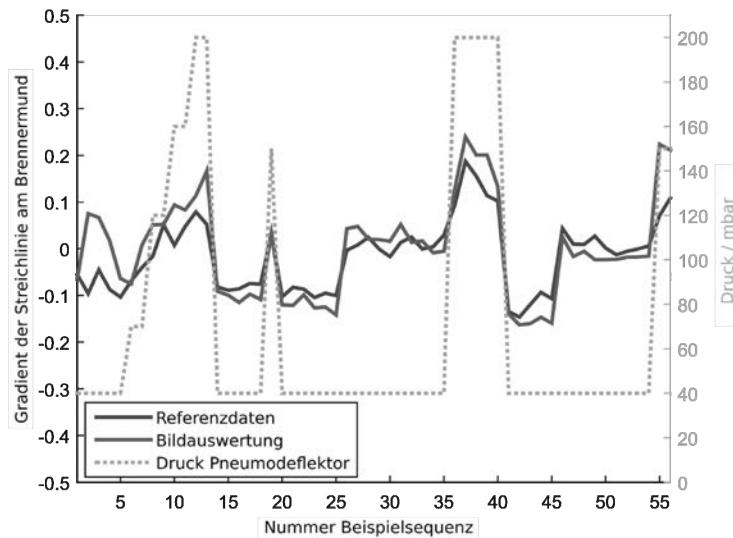


Bild 10: Kenngrößenvergleich zwischen Referenzdaten und automatischer Bildauswertung für verschiedene Einstellungen des Pneumoflakordrucks.

5. INSPECT pro control – Online Prozessoptimierung

Die Kombination aus Online-Auswertung, den Algorithmen zur Bildverarbeitung sowie die Ableitung von Kenngrößen optimieren die Funktionsweise von Mehrstoffbrennersystemen. Gebündelt und integriert befinden sich alle Prozesse in der sicheren Prozessoptimierungssoftware INSPECT pro control.

Aus den vorverarbeiteten Bilddaten (vgl. Abbildung 4 Schritt #1-3) berechnet das System die charakteristischen Kenngrößen des Verbrennungsverhaltens wie z.B. die Streichlinie (vgl. Abbildung 4 Schritt #4-6), Heizwert sowie Abbrandverhalten. Diese Kenngrößen werden zur Regelungstechnischen Optimierung der Drehrohranlage verarbeitet. Über Schnittstellen des INSPECT-Systems können diese abgeleitete Kenngrößen, das Kamerasytem sowie auch der eigentliche Verbrennungsprozess via aussagekräftiger Infrarotaufnahmen abgerufen werden. Alle Daten und Prozesse werden in einer Datenbank archiviert und über ein grafisches Interface visualisiert. Hierdurch kann einerseits eine automatisierte Regelung der Brennereinstellungen zusätzlich zur Online-Überwachung gewährleistet werden. Andererseits ergeben sich zusätzlich zu dieser automatisierten Regelung direkte Möglichkeiten zum

Einwirken auf den aktuellen Verbrennungsprozess. Die Abbildung 11 visualisiert den skizzierten Regelkreis am Beispiel einer Zement-Drehrohranlage.

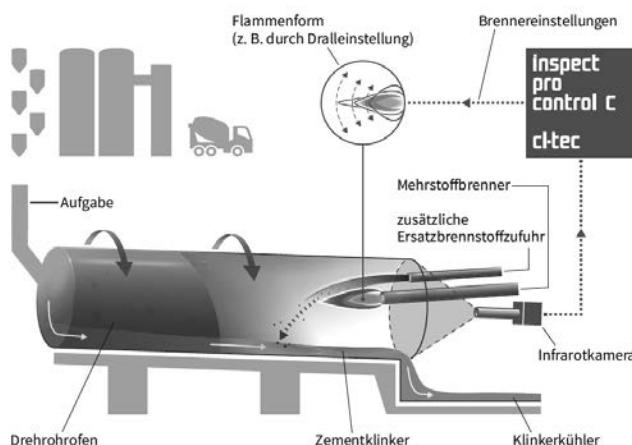


Bild 11: Regelkreis einer Drehrohranlage mit inspect pro control C-System zur Berechnung prozessrelevanter Kenngrößen sowie Regelung aktueller Parameter mit dem resultierenden Ziel der Prozessoptimierung. [5]

6. Zusammenfassung und Fazit

Das vorgestellte Verfahren zur Überwachung eines Mehrstoffbrenners über eine Bildauswertung von Infrarotaufnahmen ermöglicht eine dauerhafte Online-Überwachung des Verbrennungsverhaltens bei Eingabe eines alternativen Brennstoffes. Durch die Ausgabe geeigneter Kenngrößen an den Anlagenführer bzw. an das Prozessleitsystem kann schnell auf eintretende Änderungen des Verbrennungsverhaltens des Brennstoffes reagiert werden.

Die Integration der entwickelten Verfahren in die sichere Prozessoptimierungssoftware INSPECT pro control zeigt dabei die Möglichkeit zur Steigerung des alternativen Brennstoffanteils bei gleichzeitiger Sicherung der Produkt- und Prozessqualität auf. Insgesamt resultieren durch das Verfahren Einsparungen im Bereich der Eingabe fossiler Brennstoffe bei gleichbleibender Stabilität des Verbrennungsprozesses.

Letztendlich kann somit ein Betrieb von Mehrstoffbrennern mit erhöhtem Anteil von alternativen Brennstoffen gefahren werden.

Referenzen:

- [1] J. Matthes, P. Waibel, H.B. Keller. *A new infrared camera-based technology for the optimization of the waelz process for zinc recycling*. Minerals Engineering 24 (8), 944–949, 2011.
- [2] J. Matthes, P. Waibel, H.B. Keller. *Detection of empty grate regions in firing processes using infrared cameras*. In: 11th International Conference on Quantitative Infrared Thermography (QIRT), 2012.
- [3] P. Waibel, M. Vogelbacher, J. Matthes, H.B. Keller. *Infrared camera-based detection and analysis of barrels in rotary kilns for waste incineration*. In: 11th International Conference on Quantitative Infrared Thermography (QIRT), 2012
- [4] P. Waibel. *Konzeption von Verfahren zur kamerabasierten Analyse und Optimierung von Drehrohrofenprozessen*, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2014.
- [5] Produktdatenblatt: ci-tec GmbH, inspect pro control C, 2016.

Messtechnik zur Optimierung von Emissionen von Prozessöfen in Erdöl-Raffinerien

Measuring system for optimizing emissions of fired heaters in oil refineries

Dipl.-Ing. **Markus Webel**,
EE Emission Engineering GmbH, Ludwigshafen am Rhein

Kurzfassung

Emissionen (CO, NOx etc.) im Rauchgas entstehen bei Verbrennungsprozessen industrieller Brenner und Ofenanlagen. Die Optimierung von Emissionen und Energieeffizienzsteigerungen bei existierenden Öfen ohne Umbauten auf der Rauchgasseite gehen praktisch immer mit einer Optimierung des Gesamtluftüberschusses einer Feuerung einher. Dieser wird in der Regel durch eine oder durch ein kleine Anzahl von Sauerstoffanalysatoren im Rauchgas gemessen. In Prozessöfen von Erdöl-Raffinerien sind diese Messungen fast immer als Punktmessung ausgeführt. Das kann dazu führen, dass der tatsächliche durchschnittliche Sauerstoffgehalt im Rauchgas nicht dem Gemessenen entspricht und Emissionsziele und / oder Einsparpotentiale nicht oder nur z.T. erzielt werden können.

Einschlägige Industrienormen für Thermoprozessanlagen, wie z.B. [1], die für die meisten Raffinerie-Prozessöfen in Europa Anwendung finden, fordern schon aufgrund von Sicherheitsaspekten definierte Brennstoff-/Luftverhältnisse an jedem einzelnen Brenner. Die Norm gibt jedoch keine praktischen Hinweise, wie das an einem Mehrbrennersystem ohne individuelle Luftmengenmessungen an jedem Brenner erzielt werden kann.

EE Emission Engineering GmbH schlägt daher die Benutzung eines zum Patent [2] angemeldeten Messverfahrens vor, das es erlaubt, bei normalerweise einhaltbaren Voraussetzungen, das Brennstoff-/Luftverhältnis definiert an jedem Brenner einzustellen. So kann es gelingen den Gesamtüberschuss in der Feuerung zu verringern, was wiederum zu einer Vergleichsmässigung der Emissionen und u.U. zu einer Effizienzsteigerung führt. Das Verfahren erlaubt es bereits existierende Messungen (O₂, NOx, CO,...) repräsentativer zu machen und damit nachhaltiger und effektiver zu benutzen.

1. Einleitung

An Brennerprüfständen können Einzelbrenner unter klar definierten Bedingungen reproduzierbar auf Luftüberschuss und Emissionen getestet werden. An realen Öfen bzw. Mehrfachbrennersystemen, wie sie z.B. in Öfen von Erdölraffinerien zu finden sind, ist dies in der Regel nicht oder wenn nur z.T. möglich. Ein Grund ist, dass solche Systeme bzw. Öfen in der Regel nicht über die entsprechenden Messsysteme verfügen, die es erlauben würden, alle Brenner in identischer Weise zu betreiben und das entsprechend messtechnisch zu erfassen.

Der wichtigste Leitwert bei der Beurteilung einer Verbrennungsreaktion ist der Luftüberschuss bzw. der Sauerstoffüberschuss. Letzterer wird als Konzentrationswert direkt im Rauchgas gemessen. Unterschiedlicher Luftüberschuss führt zwangsläufig zu unterschiedlichen Flammtemperaturen einzelner Brenner und bestimmt so auch wesentlich andere Emissionen wie z.B. NOx, wegen temperaturabhängiger Bildungsmechanismen („thermische NOx Bildung“).

Im Vergleich zu Ein-Brenner-Systemen, bei denen sich ein Luftüberschuss oder Emissionen eindeutig einem konkreten Brenner zuordnen lässt, ist das bei Mehrbrennersystemen nicht der Fall, da es in der Regel nur eine (für NOx, CO/Unverbrannte,...) , manchmal zwei oder drei O2 Messungen für alle Brenner gibt. O2 Messungen erfassen daher den O2 Gehalt von Rauchgasen die einzelnen Brennern nicht eindeutig zugeordnet werden können, weil das vom Rauchgasweg bzw. der Rauchgasdurchmischung innerhalb der Brennkammer abhängt. Das Problem hieraus ist, dass eine solche Messung nicht automatisch als repräsentativ für den Betrieb aller Einzelbrenner herangezogen werden kann, auch wenn das nach heutiger Praxis meist so gehandhabt wird.

Das Einstellen von gleichen Luftüberschüssen bzw. gleichen Brennstoff- / Luftverhältnissen wird an Mehrfachbrennersystemen häufig nicht vorgenommen z.T. aufgrund fehlender Budgets für mehr Instrumentierung aber auch mangelnder Risikobetrachtung. Ob und in welcher Qualität der Luftüberschuss eines jeden einzelnen Brenners eingestellt wird, hängt im Wesentlichen vom Betriebspersonal der Anlage ab. Als Entscheidungskriterien werden dann aber keine messbaren Werte zu Grunde gelegt, sondern lediglich subjektive Merkmale wie z.B. Erscheinungsbild einer Flamme. Es liegt auf der Hand, dass das so nicht optimal sein kann. Auch einschlägige Sicherheits-Normen, wie z.B. [1], [3] oder [4] geben keine wirkliche Hilfestellung, wie das Problem in der Praxis behoben werden kann.

2. Situation des Brennstoff- / Luftverhältnisses an realen Ofenanlagen

Die Reduzierung des Luftüberschusses auf ein Minimum oder die Optimierung von Emissionen gehört zu den Maßnahmen, die in der Regel und bis zu einem bestimmten Maße mit vorhandenem Ofen Equipment durchführbar sind. Relevant sind dabei insbesondere die Öfen mit großer Feuerungswärmeleistung (FWL), die meist auch eine Verbrennungsluftvorwärmung besitzen. In Erdölraffinerien sind das z.B. der Rohöl-, der Vakuumdestillationsofen, der Platformer oder die Reformeröfen. Ein typischer Auslegungswert für die Brenner bzgl. des Luftüberschusses ist 10 bis 15% (entspricht ca. 2 bis 3 Vol.% O₂) bei Gasfeuerungen und etwas höher beim Einsatz von Flüssigbrennstoffen. Welchen Luftüberschuss ein Brenner gerade noch benötigt um keine Unverbrannten (z.B. CO) zu verursachen ist brennerabhängig, in der Regel liegt der Wert zwischen 0,3 und 1 Vol% O₂ im Abgas. Häufig werden CO Emissionen aber bereits dann gemessen, wenn der Luftüberschuss > 10% oder sogar >15% beträgt. Dies lässt sich wie folgt erklären:

Im Vergleich zu Ein-Brenner-Anlagen, bei der eine Kombination aus O₂ > 2 Vol% und CO Emissionen z.B. >100 mg/Nm³ im Rauchgas bei einem korrekt ausgelegten und eingebauten Brenner quasi nicht möglich ist, ist die genannte Kombination aus O₂ und CO Emissionen sehr wohl dann möglich, wenn mehrere Brenner einer Brennkammer ungleich betrieben werden, aber nur eine oder wenige O₂ bzw. CO Messungen für mehrere Brenner (in der Regel zwischen 3 und z.T. >100 Brenner) vorhanden sind.

Der am häufigsten anzutreffende O₂ Analysator in Erdölraffinerien ist der vom Typ ZrO₂. Eher selten findet man extraktive Messungen, die meist zwar genauer, dafür aber zeitverzögert messen. Beide Messungen sind Punktmessungen, d.h. sie messen genau an der Stelle im Rauchgaskanal wo der Sensor bzw. das Probenende sitzt. Modernere Laser basierende O₂ Messungen messen den durchschnittlichen O₂ Gehalt entlang der Lauflänge des Laserstrahls, erfassen den O₂ Wert über eine Strecke im Rauchgaskanal. Dies hat den Vorteil, dass der O₂ Gehalt mehrerer Brenner gleichzeitig erfasst wird, die Einzelmessung also repräsentativer wird für das Erfassen des O₂ Gehaltes aller Brenner. Allerdings bleibt auch hier der Nachteil, dass der Analysator nicht ermitteln kann, welcher Brenner genau, mehr oder weniger Luftüberschuss hat. Wird also demnach ein Brenner nahe oder bereits unterstöchiometrisch betrieben und verursacht damit ein Rauchgas mit z.B. O₂ = 0,3 Vol% und hohe CO Emissionen von z.B. 2500 mg/Nm³ und ein Nachbarbrenner z.B. O₂ = 2,0 Vol% und CO = 5 mg/Nm³ dann ist es lediglich eine Frage der Vermischung beider Rauchgase wie der letztendliche Wert für O₂ und CO - Wert vom Analysator gemessen wird. Würden

beide Brenner die gleiche FWL haben, so wäre bei idealer Vermischung das Ergebnis das arithmetische Mittel, also im Beispiel: O₂=1,15 Vol% und CO=1252 mg/Nm³.

Unterschiedliche Luftüberschüsse an Brennern können folgende Ursachen haben:

- a) Falsche bzw. unterschiedliche Brennerluftklappenstellung
- b) Unterschiedliche FWL der Brenner
- c) Ungleichverteilung der Verbrennungsluft in den Luftkanälen (nur bei Zwangsluftbrennern)
- d) Falsche luftseitige Auslegung der Brenner („überdimensionierte“ Brenner)
- e) Zu hoher Falschlufteintrag, entweder aufgrund zu vieler Ofenundichtigkeiten oder einem Ofenbetrieb bei zu hohem Ofenzug

Punkt a), b) und e) können vom Anlagenpersonal beeinflusst werden, c) liegt in der Verantwortung des Ofenbauers bei der Ofenauslegung. Hierbei werden die Luftkanäle so ausgelegt, dass sich die Luft möglichst auf alle Brenner gleichverteilt. Meist führt das dazu, dass Luftkanäle unterschiedliche Querschnittsflächen entlang der Luftkanäle aufweisen. Unter anderem werden hierfür computerbasierte (z.B. CFD) oder physische Modellierungen benutzt. Doch auch unter Benutzung von solchen Hilfsmitteln kennt der Betreiber in der Regel die tatsächliche Verteilung später in der Praxis nicht – weil sie praktisch (bisher) nie gemessen wurde.

Ofenanlagen in Erdölraffinerien werden normalerweise so konzipiert, dass sich die Wärme gleichmäßig innerhalb des Ofens auf das zu erwärmende Produkt überträgt. Dafür ist es erforderlich, dass alle Brenner jeweils die gleiche auf dessen max. FWL bezogene Leistung feuern. Ist das gewährleistet, muss darüber hinaus die entsprechende Luftmenge zugegeben werden, so dass die Flamme bzw. die Rauchgase eines jeden Brenners die gleiche Flammtemperatur und damit ähnliche Emissionen (z.B. NO_x) ergeben.

Während bei Naturzugbrennern die Einstellung des Luftüberschusses lediglich über Verstellen der Brennerluftklappen erfolgen sollte [3],[4],[5], erfolgt die Einstellung des Gesamtluftüberschusses bei Zwangsluft betriebenen Brennern zunächst bei sonst voll geöffneten Brennerluftklappen mittels einer Brennstoff-/Luft Verhältnisregelung für die Gesamtluft. Dies wird in der Regel vom Prozessleitsystem (PLS) automatisch geregelt, die Gesamtsauerstoffmessung greift, wenn überhaupt, nur noch bei Abweichungen ein.

Bei Naturzugbrennern versucht man gleiche Luftmengen zu jedem Brenner dadurch zu erzielen, indem man die Brennerluftklappen auf die gleiche Klappenstellung einstellt. Problem

hier ist, dass die Klappen mechanisch gesehen selten identisch sind und man von der äußerlich erkennbaren Position nicht einschätzen kann, ob die Luftmengen tatsächlich gleich sind. Bei Zwangsluftbrennern ergibt sich, wie bereits beschrieben, zusätzlich die Schwierigkeit einer häufig anzutreffenden Ungleichverteilung der Luft innerhalb der Luftkanäle und als Konsequenz unterschiedliche Brennstoff- / Luftverhältnisse (Beispiel: siehe Grafik 0).

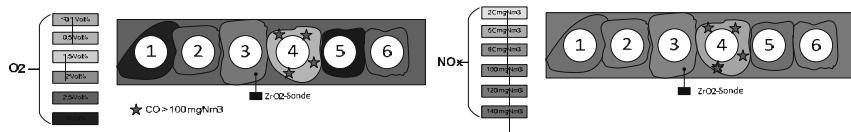


Bild 0: Beispiel für unterschiedliche O₂ & NO_x Konzentrationen im Feuerraum in Folge ungleicher Luftverteilung bei einem Mehr-Brenner-System mit 6 Einzelbrennern

Das von uns vorgeschlagenen Messsystem kann das Problem für beide Brennertypen (Naturzug- und Zwangsluftbrenner) lösen und zwar durch indirekte Messung und direkten Vergleich der Luftmengen eines jeden einzelnen Brenners.

3. Messsystem "EVEN" zur repräsentativeren Messung

EE Emission Engineering GmbH setzt seit ca. 1 Jahr bereits an mehreren Öfen von Raffinerien ein neuartiges kontinuierliches Messsystem ein, das es erlaubt die Luftmengen bei Brennern industrieller Ofenanlagen gleichmäßig einzustellen, so dass das Brennstoff- / Luftverhältnis an allen Brennern gleich ist. Das ist auch möglich für Brenner die mit unterschiedlichen FWL befeuert werden (vorausgesetzt, es ist bekannt wie unterschiedlich). Grundsätzlich kommen nicht nur Öfen von Erdölraffinerien für dieses Verfahren in Betracht, sondern ebenfalls Öfen anderer Industrien, wie z.B. Äthylenspaltöfen (Petrochemie), Glaswannen (Glas), Brammenstoßöfen (Stahl), Schmelzöfen (Aluminium). Voraussetzung für die Anwendbarkeit ist, dass es sich bei den Brennern um solche handelt, die einen über die Zeit gesehenen konstanten luftseitigen Druckverlust haben. Das ist in modernen Erdölraffinerien zu >98% der Fall.

Wie in [3] behandelt sollten Brenner ca. 90% des spezifizierten luftseitigen Druckverlustes bei voll geöffneter Brennerluftklappe verursachen. Von diesen 90% sollen ca. 75% nur über

den „Brennerhals“ erfolgen. Auch wenn in [4] von dieser Forderung zu Gunsten der Entwicklung von sogenannten „Ultra-Low-NOx-Brenner“ in den letzten 5 Jahren abgerückt wurde, ergeben sich aus dem luftseitigen Druckverlust eines Brenners wichtige Konsequenzen für den Brennerbetrieb. In Graphik 1 sei der luftseitige Druckverlust eines Zwangsluftbrenners als Beispiel dargestellt.

Für einen Naturzugbrenner sieht das ähnlich (wie in Grafik 1) aus, nur dass dort der Gesamtdruckverlust deutlich niedriger ausfällt (in der Regel nur 6 bis 15 mm WS), was die Messaufgabe etwas anspruchsvoller gestaltet.

Misst man also an allen Brennern den Anteil des luftseitigen Druckverlustes über den „Brennerhals“ zeitgleich, muss man die einzelnen Messwerte der Brenner nur miteinander verglichen um zu sehen, bei welchen Brennern mehr oder weniger Luft die Brenner durchströmt.

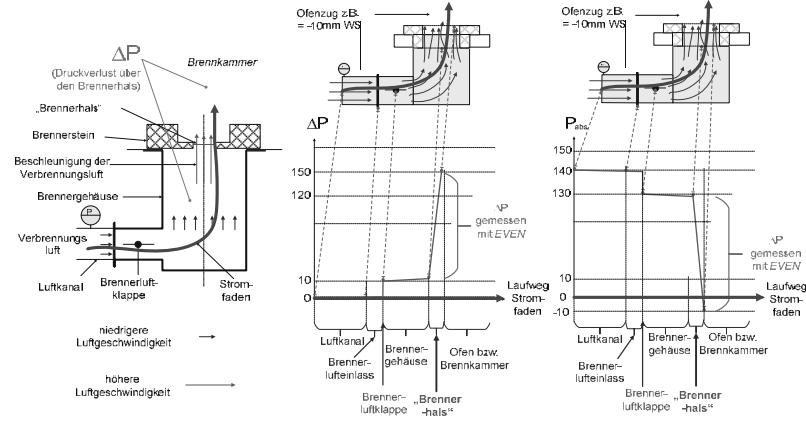


Bild 1: Zwangsluftbrenner mit 150 mm WS (WasserSäule) luftseitigem Druckverlust

Bei Zwangsluftbrennern ist es üblich, dass der Brennerlieferant diesen Druckverlust in Form einer „Leistungskurve“ oder „Luftkurve“ dokumentiert. Für das obige Beispiel und einen Brenner mit max. FWL von z.B. 2 MW und einem ΔP_{Luft} von 150mm WS, sähe diese Kurve dann in etwas so wie Grafik 2a oder/und Grafik 2b aus:

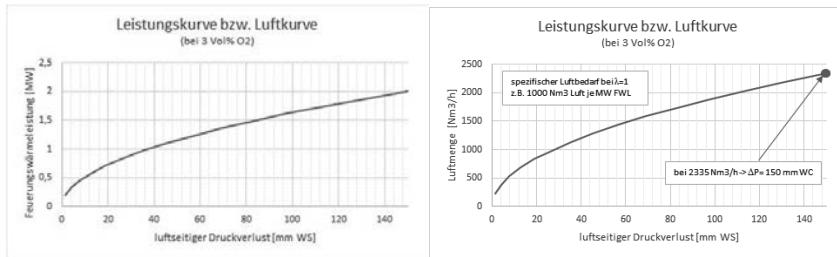


Bild 2a

Bild 2b

Der „Brennerhals“ wird also quasi als Messblende für den luftseitigen Druckverlust eines Brenners benutzt und erlaubt somit indirekt die Luftmenge über jeden Brenner zu bestimmen, wenn auch nicht als Absolut-Wert, sondern als Relativ-Wert. Werden alle Brenner also mit gleicher Brennstoffzufuhr bzw. FWL betrieben, muss man einfach an allen Brennern den gleichen Druckverlust, über Betätigung der Brennerluftklappen, einstellen.

In Grafik 3 sieht man ein Ofensystem mit 4 Zwangsluftbrennern und jeweils einer Luftklappe pro Brenner. Das Konzept von „EVEN“ sieht vor, dass alle Druckverluste in einem zentralen Punkt angezeigt werden, damit die Luftverteilung auf einen Blick sichtbar ist.

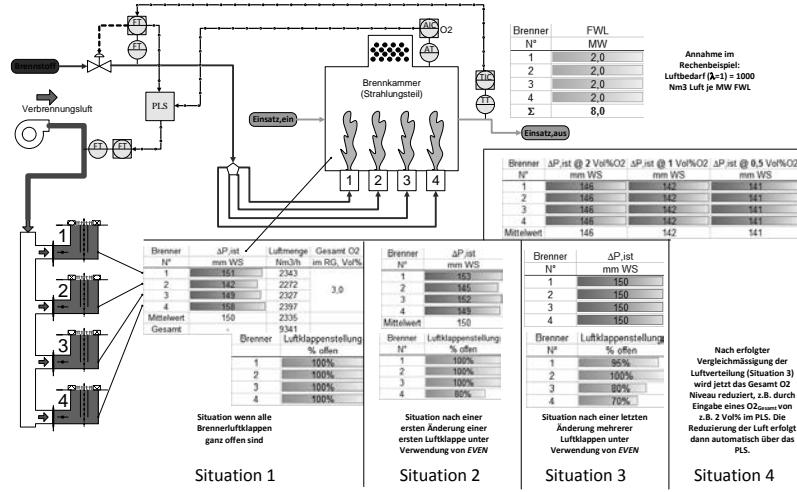


Bild 3: Aufbau von „EVEN“ für vier Brenner mit gleicher FWL

In Grafik 3 sieht man beispielsweise in einer ersten „Situation 1“, dass der Brenner N°4 trotz gleicher Klappenstellung wie alle anderen Brenner (nämlich voll, also „100%“, geöffnet) einen höheren Druckverlust hat als die anderen Brenner, d.h. die Luftmenge von Brenner N°4 ist höher. Um dies auszugleichen kann man nun die Brennerluftklappe von Brenner N°4 etwas schließen und leicht zeitverzögert (<1s) stellen sich an allen Brennern andere Drücke ein. Die Drücke der Brenner N°1 bis 3 gehen hoch während N°4 erwartungsgemäß abnimmt – siehe „Situation 2“. Die Drücke der Brenner N° 1 bis 3 steigen an, weil die Gesamtluftmenge zu allen Brennern vom PLS normalerweise konstant gehalten wird. Führt man in analoger Weise die Änderung der Klappenstellungen fort, gelangt man zu einer „Situation 3“ in der alle gemessenen Druckverluste gleich sind – dann liegt eine Gleichverteilung der Luft vor. Ein weiterer Vorteil dieser Messeinrichtung ist, dass der Anlagenfahrer nicht mehr auf die meist ohnehin nicht einfach ablesbare Brennerklappenanzeige achten muss, sondern nur noch diese Messungen beobachtet. Im Anschluss findet die eigentliche Reduzierung des Luftüberschusses statt (siehe „Situation 4“). Im Beispiel ist die Druckänderung zu sehen, die erfolgt bei Reduktion des O2 Gehaltes von 3Vol% („Situation 1“ bis „3“) auf 2,0, 1,0 bzw. 0,5 Vol% O2. In der Praxis dürften O2 Werte von 2 Vol% eventuell 1,5 Vol% dauerhaft möglich sein. Jegliche Ofenoptimierung, ob Absenkung des Luftüberschusses zur Brennstoffabsenkung oder Minderung von NOx Emissionen, macht überhaupt nur dann Sinn, wenn dieser erste Schritt der Gleichverteilung der Luft erfolgreich durchgeführt wurde !! Alle anderen Methoden führen wenn überhaupt nur zu Zufallserfolgen, die daran zu erkennen sind, dass die Verbrennungsparameter (O2, CO, NOx,..) zeitlich gesehen nicht konstant gehalten werden können und mehr oder weniger schwanken, trotz sich sonst nicht ändernder Bedingungen.

Werden Brenner bei unterschiedlichen aber bekannten FWL betrieben, wie in Grafik 4 zu sehen, so kann man über den Zusammenhang $\Delta P \sim V^2$ (für Mach<<1) wobei $V = V_{Luft}$ proportional zur FWL ist, $V_{Luft} \sim FWL$

den Sollwert für einen zu messenden Druckverlust leicht ermitteln. Unterschiedliche FWL treten vor allem dann auf wenn es mehr als einen Brennstoff je Brenner (z.B. Raffineriegas und schweres Heizöl) gibt. Bei bekannter FWL je Brenner lässt sich, wie in Grafik 4 dargestellt, ein Sollwert für den Druckverlust $\Delta P_{soll,N°4, FWL2} = \Delta P_{soll,N°4, FWL1} * (FWL_2/FWL_1)^2$ vorausberechnen. Für Brenner N°4 ist das beispielsweise $\Delta P_{soll,N°4, 2,4 \text{ MW}} = 150 * (2,4 / 2)^2 = 216 \text{ mm WS}$. Durch Verstellen der Brennerluftklappen verändert man dann die Ist-Werte, bis Sie den Soll-Werten entsprechen ($\Delta P_{soll,N°1,2,3,4}$ in „Situation 1“ = $\Delta P_{soll,N°1,2,3,4}$ in „Situation 3“). In „Situation 3“ sind dann an allen vier Brennern gleiche Brennstoff- / Luftverhältnisse vorhanden,

obwohl die FWL und damit auch die absoluten Luftpunktmengen unterschiedlich sind (im Beispiel: Brenner N°4 = 2802 Nm³/h, N°1,2,3 aber nur 2335 Nm³/h Luft).

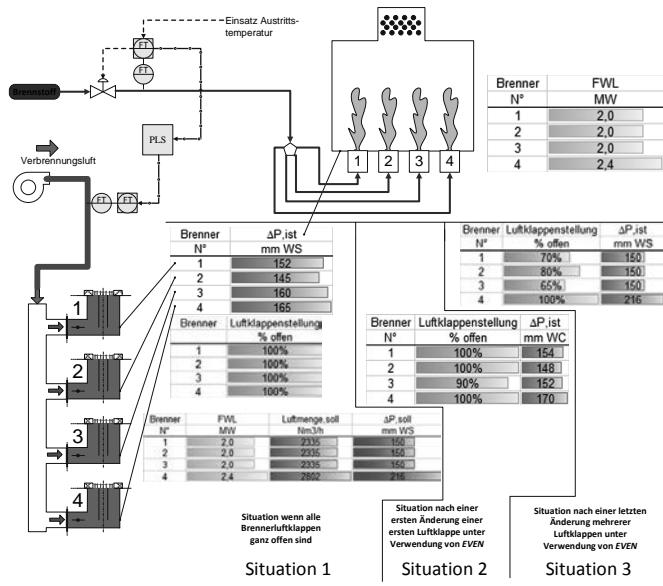


Bild 4: Aufbau von "EVEN" für vier Brenner und unterschiedlicher FWL

Sogenannte Low-NOx Brenner mit Luftstufung und meistens auch Kombinationsbrenner (z.B. Brenner für gasförmige und flüssige Brennstoffe) haben je Brenner häufig zwei (selten auch drei) Brennerluftklappen. Auch dann ist das Verfahren anwendbar nur die Anzahl der nötigen Messungen verdoppelt (verdreifacht) sich. In diesem Fall sieht das Messsystem wie in Grafik 5 dargestellt aus. Zwar scheint auf den ersten Blick die Tatsache, dass zwei Brennerluftklappen vorhanden sind, die Einstellung der Luftklappen „schwieriger“ bzw. „aufwendiger“ zu machen. Das ist jedoch kaum zutreffend, der Vorteil von zwei Luftklappen ist, dass sich NOx Emissionen reduzieren lassen. Das ist bei nur einer Luftklappe nicht möglich. In Grafik 5 ist in einer „Situation 1“ bei 100% geöffneten Luftklappen (Primär- und auch Sekundärluft) eine Ungleichverteilung der Luft unter den Brennern zu erkennen. Bei gleicher Vorgehensweise, wie bereits für Brenner mit nur einer Luftklappe beschrieben, kann man dann durch Verstellen verschiedener Brennerluftklappen z.B. zu einer „Situation 2“ gelangen, in der alle gemessenen Druckverluste gleich sind und die Primär- und Sekundärluft dann einem Verhältnis entspricht (z.B. 30% Primär- und 70% Sekundärluft), die der Brennerlieferant für die

Brennerauslegung vorgesehen hat (dem Betreiber ist dieses Verhältnis in der Regel nicht bekannt). Speziell bei Kombibrennern mit schwerem Heizöl kann man durch systematische Drosselung der Primärluft die NOx Emissionen absenken.

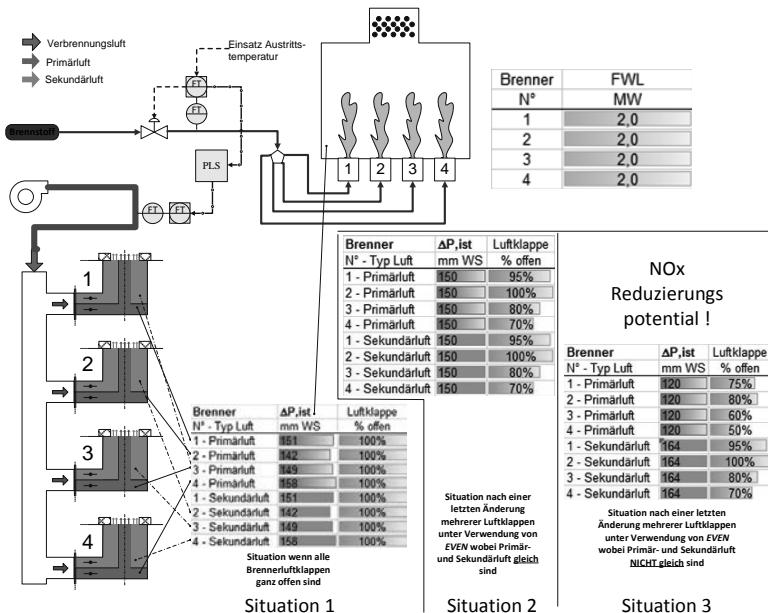


Bild 5: Messsystem "EVEN" für vier Brenner mit zwei Luftklappen (und gleicher FWL)

Wird z.B. das Öffnungsverhältnis des Brenners für Primär- / Sekundärluftmenge von z.B. 40% /60% durch die Betätigung der beiden Luftklappen in Richtung 30%/70% verschoben, reduziert man so die lokale Luftzufuhr zu dem Teil der Flamme, wo das Schweröl verbrannt wird. Das führt meist zu einer Verlängerung der Ölflamme, was wiederum die Temperaturspitzen senkt und letztendlich zu einer NOx Reduktion führen kann. Um wieviel die NOx Emission reduziert werden kann, hängt von vielen Faktoren (wie z.B. N-Gehalt des Öls, Brennertyp) ab und muss in aller Regel während verschiedener Tests (im laufenden Betrieb) herausgefunden werden. Emission Engineering selbst konnte während einer solchen Optimierung NOx Emissionen (bezogen auf 3 Vol% O₂,tr.) um bis zu 20% reduzieren und das wahlgemerkt ohne physische Änderungen am Ofen oder der Brenner (vom Anschluss der Messeinrichtung und Verstellen der Brennerluftklappen abgesehen). Grafik 6 zeigt den Verlauf der NOx Emissionen während dieser Messreihe an einem Rohöldestillationsofen [6], mit

Luftvorwärmung und zwei Brennkammer aber gemeinsamer Konvektionszone. Es handelte sich um brennstoffgestufte Low-NOx Kombinations-Brenner (Brennstoffe: Raffineriegas und schweres Heizöl) mit zwei Luftklappen je Brenner.

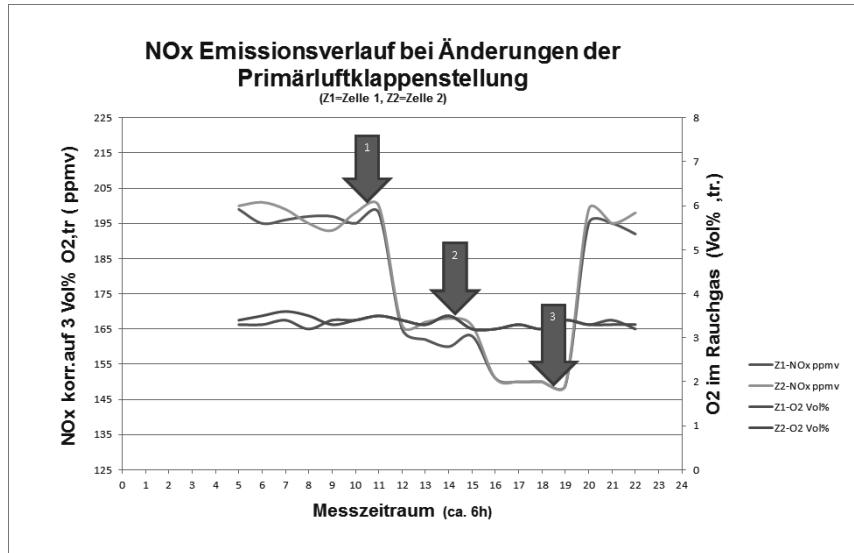


Bild 6: Messreihe zur NOx Minderung

Zum Zeitpunkt der Messungen waren alle Brenner gleichermaßen mit beiden Brennstoffen im Betrieb. Nach Vergleichsmäßigung der Luftmenge mit dem *EVEN* Messsystem, erfolgte in einem ersten Schritt (siehe roter Pfeil „1“), das Androsseln aller Primärluftklappen. Dadurch wurde die Luftzufuhr zur Öflamme gedrosselt. Als Reaktion darauf verringten die NOx Emissionen ab. In einem zweiten Schritt (siehe roter Pfeil „2“) wurden dann alle Primärluftklappen noch etwas weiter geschlossen, worauf die Emissionen ein weiteres Mal absanken. Die Flammenlänge der Öflammen im Feuerraum verlängerte sich spürbar, war aber noch innerhalb der üblichen Toleranzen (ca. 2/3 der Höhe der Strahlungszone). Um den Effekt zu überprüfen wurde dann auf die ursprüngliche Luftklappenstellung zurückgegangen (roter Pfeil „3“) und die NOx Emissionen pendelten sich in Folge dessen wieder ungefähr auf die Ausgangswerte ein. Die Gesamtsauerstoffkonzentration blieb, wie zu erwarten war, weitestgehend konstant. Das liegt am bereits beschriebenen Regelkreis für die Gesamtluft.

4. Kommerzielle Aspekte von Emissionseinhaltung und Energieeinsparpotentiale

Die Einhaltung von Emissionen (NOx, CO, Unverbrannte,...) ist in der Regel eine zwingend einzuuhaltende Bedingung für das Betreiben von Prozessöfen in Raffinerien. Geringe zeitliche Abweichungen von den Vorgaben werden seitens der Behörden meist zugestanden (z.B. sogenannte „Glockenlösungen“ oder „Tagesmittelwerte“), werden bei häufigeren oder längerfristigen Überschreitungen aber zu einem ernsthaften Problem. U.U. müssen teure Emissionsminderungsmaßnahmen nachgerüstet werden. Im schlimmsten Falle kann sogar der Entzug der Betriebsgenehmigung drohen. Die wirtschaftlichen Folgen sind hier seriös nicht pauschal abzuschätzen und müssen von Fall zu Fall betrachtet werden.

Um wie viel man die Effizienz einer Ofenanlage steigern, bzw. wieviel Brennstoffkosten man durch die Absenkung des Luftüberschusses mit dem neuen Verfahren einsparen kann, hängt im Wesentlichen vom bereits real gefahrenen O2 Gehalt im Rauchgas und der eingesetzten FWL ab. Daher sind die Einsparungen individuell für jeden Ofen zu ermitteln. Die folgende Grafik 7 gibt einen Orientierungswert über die möglichen Einsparpotentiale in €uro auf komplett Raffinerien bezogen an.

Wie Grafik 7 zeigt, sind Einsparungen von mehreren Mio. €uro pro Jahr (!) für die meisten Raffinerien im Bereich des Möglichen. Geringe Investitionskosten für das Messsystem selbst und die Verkürzung des Zeitaufwandes für die Brennerklappeneinstellung erlauben eine extrem kurze Amortisationszeit in der Größenordnung von wenigen Monaten u.U. sogar Wochen. Weitere positive Effekte, wie a) Vermeidung von „hot spots“ an den Einsatzrohren und dadurch b) verringerte Abnutzung bzw. Verzunderung, c) geringere Verkokungsneigung der Einsätze, d) erhöhte Anlagensicherheit sind bei der ökonomischen Betrachtung noch gar nicht berücksichtigt.

Das Messsystem *EVEN* ist seit August 2015 kommerziell erhältlich und bereits an mehreren Öfen sehr erfolgreich im kontinuierlichen Einsatz.

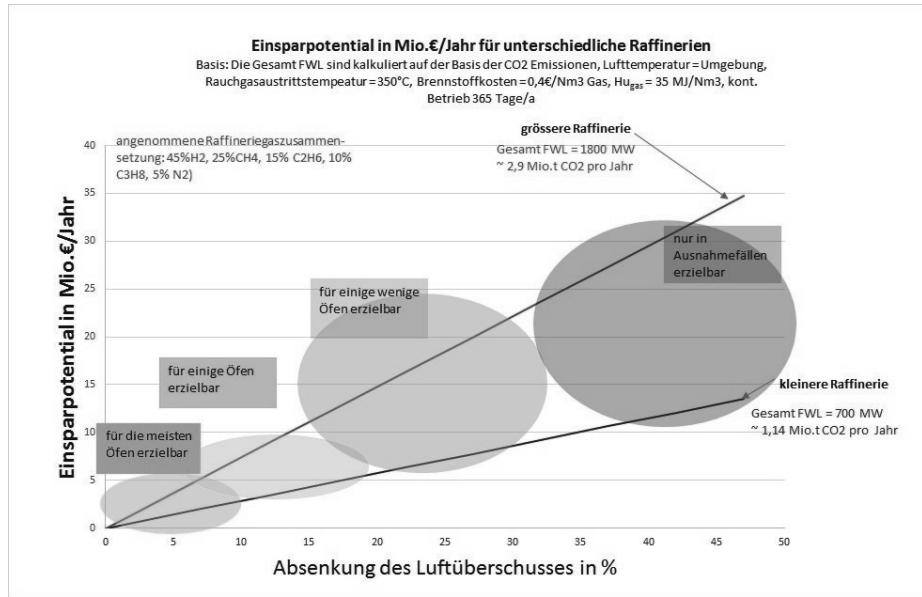


Bild 7: Brennstoffkosten-Einsparpotentiale für Raffinerien unterschiedlicher Größe

5. Zusammenfassung

Im Vergleich zu einem Ein-Brenner-System treten in Mehrbrennersystemen zusätzliche Schwierigkeiten bei der Einstellung des Brennstoff- / Luftverhältnisses und verschiedener Emission auf. Diese lassen sich mit Hilfe des vorgeschlagenen Messsystems *EVEN* an nahezu allen Ofenanlagen von Erdölraffinerien ausräumen, indem man dafür sorgt, dass das Brennstoff- / Luftverhältnis an allen Brennern gleichmäßig eingestellt wird. Dadurch werden die Flammen bzw. Rauchgastemperaturen aller Brenner vergleichmäßig, was wiederum zu einem gleichmäßigeren Emissionsprofil im Ofen und zu einer ausgeglichenen Wärmeübertragung auf das Einsatzprodukt führt. Weitere positive Folgen sind eine geringere Koksbildung, geringerer Rohrabtrag (bzw. Verzunderung) und/oder verlängerte Laufzeiten. Das in der Praxis bewährte Messsystem *EVEN* ist ein leicht zu verstehendes und anwendbares Hilfsmittel für den Betrieb von Prozessöfen. Brennerluftklappen lassen sich damit sehr einfach einstellen. Das spart Zeit für das Anlagenpersonal und hebt die Effizienz der Verbrennung durch niedrigere Gesamluftüberschüsse, ohne dass zu hohe z.B. CO Emissionen den Betrieb bzw. eine weitere Luftabsenkung erschweren. Die Anlagensicherheit ist verbessert,

indem sich zum ersten Mal in Echtzeit messen lässt, ob das Brennstoff- /Luftverhältnis an jedem Brenner im richtigen Bereich gefahren wird.

6. Literaturangaben

- [1] **DIN EN 746-2** – Industrielle Thermoprozessanlagen – Teil 2: Sicherheitsanforderungen an Feuerungen und Brennstoffführungsysteme (Feb'11)
- [2] **DE 10 2013 012 943 A1 bzw. PCT / EP2014 / 002062**
- [3] **API 535** – Burners for Fired Heaters in General Refinery Services (2'nd edition, Jan'06)
- [4] **API 535** – Burners for Fired Heaters in General Refinery Services (3'd edition, May'14)
- [5] **API 556** – Instrumentation, Control and Protective Systems for Gas Fired Heaters (2'nd edition, April'11)
- [6] EE Emission Engineering GmbH – eigene Messungen an einem Rohöldestillationsofen (Aug'13)

ISBN 978-3-18-092280-5