



(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1519/92

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : G01N 1/26

(22) Anmelddatum: 24. 7.1992

(42) Beginn der Patentdauer: 15.10.1997

(45) Ausgabetag: 25. 6.1998

(56) Entgegenhaltungen:

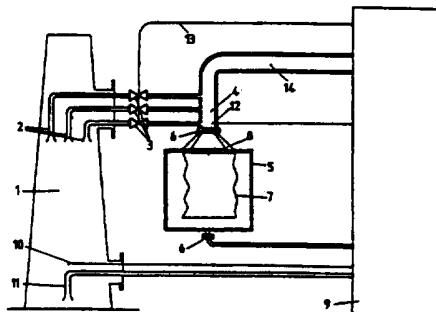
DD 62933A US 3043145A DE 1259605B DE 3136646C2  
''NEUARTIGES KONZEPT ZUR AUTOMATISIERTEN PROBENAHME  
STAUBFÖRMIGER STOFFE BEI STICHPROBENMESSUNGEN'' VON  
K.-W. BÜHNE UND W. JOCKEL, IN ''STAUB, REINHALTUNG DER  
LUFT'', 51 (1991), S. 433 BIS 438.

(73) Patentinhaber:

SGP-VA ENERGIE- UND UMWELTTECHNIK GESELLSCHAFT  
M.B.H.  
A-1210 WIEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUM MESSEN VON SCHADSTOFFEN IN GASEN UND VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG DES VERFAHRENS

(57) Verfahren zum Messen von Schadstoffen in Gasen, wobei ein Teilstrom des schadstoffbeladenen Gases isokinetisch entnommen, mit einem Verdünnungsgas gemischt und das Mischgas durch ein Meßfilter 5 geleitet wird. Während jeder Messung wird zwischen zumindest zwei durch fixe Sonden 2 gebildeten Entnahmestellen, vorzugsweise automatisch über das Prozeßleitsystem 9 gesteuert, umgeschaltet, wobei die Messung kontinuierlich über die Gesamtemissionsdauer erfolgt. Vorzugsweise werden unterschiedliche Arten von Schadstoffen getrennt voneinander abgeschieden, beispielsweise gröbere Stäube in einem Vorfilter 8 und feinere Stäube sowie gasförmige Schadstoffe im eigentlichen Filter 7, sodaß aus dem Vorfilter 8 der Gehalt an Schwermetallen und aus der Kombination Vorfilter 8/Fil- ter 7 die höhersiedenden Lipophile bestimmt werden können.



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Messen von Schadstoffen in Gasen nach dem Oberbegriff des Anspruches 1.

Die Erfindung betrifft weiters eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach dem Oberbegriff des Anspruches 7.

5 Zur isokinetischen Probenahme von staubförmigen oder staubgebundenen Schadstoffen, speziell von polychlorierten Dioxinen und Furanen oder auch von Schwermetallen, sind üblicherweise getrennte diskontinuierliche Meßsysteme im Einsatz. Mit beiden Systemen ist die kontinuierliche Überwachung nicht möglich. Bislang wird daher die Messung der Dioxin- und Schwermetallemissionen durch Mittelwertbildung aus drei Einzelmessungen durchgeführt. Da diese jedoch durch den verwendeten Brennstoff beeinflußbar sind, ist  
10 eine genaue Ermittlung der tatsächlichen Emissionen durch Monatsmittelwerte mit den üblichen Verfahren nicht gewährleistet. Im Gegensatz dazu sind für die Messung der gasförmigen Schadstoffe, wie beispielsweise CO, SO<sub>2</sub>, NOx oder Hg, bereits kontinuierliche Meßverfahren verfügbar und auch für die Staubbestimmung sind kontinuierlich arbeitende optische Meßsysteme im Einsatz. Durch die verbesserte Technik der Staubabscheidung neuer Rauchgassysteme liegen jedoch die typischen Staubemissionen sehr oft nahe der  
15 Nachweisgrenze der derzeit verwendeten Meßsysteme, sodaß deren Genauigkeit bei länger andauernden Messungen immer weiter abnimmt.

Die vorliegende Erfindung trachtet die herkömmlichen Meßverfahren derart zu verbessern, daß eine kontinuierliche Überwachung der Emissionen von höhersiedenden Lipophilen, speziell von polychlorierten Dibenzoparadioxinen und -furanen polzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH's), polychlorierten Biphenylen (PCB's) und Schwermetallen sowie Stäuben ermöglicht wird, womit eine Langzeitüberwachung der genannten Schadstoffe und die Bildung von echten Monatsmittelwerten möglich ist, wie sie der Gesetzgeber für andere Emissionswerte bereits vorschreibt. Die Emissionen an Staub und Schwermetallen als Bezugsgröße sind mitzubestimmen, weil der Staubgehalt gemeinsam mit den Schwermetallgehalten zur Beurteilung der Dioxinemissionen eine wesentliche Rolle spielt. Schließlich soll bei eingangs angegebenen Meßverfahren einschließlich der auf Grundlage der soeben angeführten Anforderungen entwickelten Verbesserungen ein funktionssicheres und einfaches System angegeben werden, bei dem die Probennahme für die vorgeschriebenen Messungen auch bei großen Querschnitten der Gasleitung, beispielsweise bei Abgaskaminen mit großem Querschnitt, die geforderte Durchschnittsbildung über den Querschnitt eine sogenannte Netzmessung ermöglicht.

30 Bei dem beispielsweise in der DE-PS 31 36 646 beschriebenen Verfahren zum Messen von Feststoffen in Abgasen wird ein Teilstrom aus einem zu überwachenden Gasstrom entnommen und mit gefiltertem und feststofffreiem Kühlgas vermischt. Nach diesem Verdünnen und Kühlen wird das Mischgas durch ein Meßfilter abgesaugt und sein Volumen unter Verwendung von Durchflußmessern und Gaszählern bestimmt. In der genannten Patentschrift wird jedoch keinerlei Hinweis auf die Problematik von Langzeitüberwachungen und die Beeinflussung einzelner Meßwerte durch momentane Betriebsparameter der zu überwachten Anlage gegeben. Auch über die simultane Überwachung mehrerer im Gas enthaltener Schadstoffe ist in der genannten Patentschrift beim Hinweis enthalten. Die Netzmessung muß bei diesem Verfahren manuell durch den Meßtechniker durchgeführt werden. Die entsprechende Apparatur ist also für automatische, unbeaufsichtigte Langzeitmessungen nicht geeignet.

40 Für die isokinetische Langzeitprobenahme von Stäuben ohne personelle Begleitung wurde im Artikel "Neuartiges Konzept zur automatisierten Probenahme staubförmiger Stoffe bei Stichprobenmessungen" von K-W. Bühne und W. Jockel, in "Staub, Reinhaltung der Luft, 51 (1991), S. 433 bis 438 eine Apparatur vorgeschlagen, welche nach dem Prinzip der Nulldrucksonde die Isokinetik einstellt und keinerlei Beimischung von Verdünnungsluft vorsieht. Dadurch wird der Staub bei höheren Temperaturen gesammelt, wodurch Dioxine und Furane während der Langzeitprobenahme wieder abdestillieren bzw. desorbieren. Eine Netzmessung ist wieder nur manuell durch den Meßtechniker möglich, sodaß eine unbeaufsichtigte Langzeitüberwachung der Kombination der genormten Schadstoffe nicht möglich ist.

50 Durch die DD-PS 62 933 ist ein Verfahren der eingangs erwähnten Art bekanntgeworden. Bei diesem Verfahren ergibt sich durch die Vermischung der Gasströme von verschiedenen Entnahmestellen in der Mischkammer eine Gasmischung, die den Mittelwert aller Einzelgasströme darstellt. Da aber bei der Analyse der Gasmischung Ausreißer in den Einzelgasströmen nicht feststellbar sind, kann bei bestimmten Ursachen (z.B. Verstopfen einer Meßleitung oder Strähnenbildung) der ermittelte Mittelwert beträchtlich verfälscht sein, ohne daß dies erkennbar wäre. Darüberhinaus soll durch die bekannte Apparatur die rechnerische Ermittlung des Mittelwertes vermieden werden, da nach herrschender Ansicht damit keine fehlerlose Mittelwertbildung möglich sein sollte.

Die vorliegende Erfindung stellt sich zur Aufgabe, Meßwertfehler durch Verstopfung oder Verlegen einer Meßleitung oder durch Strähnenbildung im Abgas weitestgehend zu vermeiden.

Diese Aufgabe wird durch die Maßnahme nach dem kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 1 gelöst. Durch dieses Verfahren sind die Ausreißer im Meßergebnis leicht bei der rechnerischen Mittelwertbildung feststell- und damit eliminierbar. Jede Messung ist beim erfindungsgemäßen Verfahren somit einer Plausibilitätskontrolle unterwerfbar. Durch die gegenständliche Erfindung ist eine hohe Verlässlichkeit des 5 rechnerisch ermittelten Mittelwertes zu erzielen. Es wird schließlich den Tatsachen Rechnung getragen, daß in Gasleitungen, wie beispielsweise Rauchgaskaminen, sich über den Querschnitt unterschiedliche Strömungsbedingungen einstellen und daher eine punktuelle Probenentnahme an nur einer Stelle ein falsches Bild der Gesamtschadstoffbelastung ergeben kann. Die automatische Umschaltung zwischen fixen Entnahmestellen erlaubt in baulich einfacher Weise das Ersetzen der manuellen Netzmessung, sodaß eine 10 unbeaufsichtigte, automatische Langzeitüberwachung möglich ist.

Durch die Maßnahme nach Anspruch 2 besteht die Möglichkeit, die zuvor erwähnte Durchschnittsbildung über den Querschnitt in einfacher Weise durchführen zu können.

Durch das Merkmal nach Anspruch 3 wird eine einfache Bestimmung des gesamten Schadstoffgehaltes 15 des Abgases bei der nachfolgenden Analyse des Meßfilters ermöglicht. Darüberhinaus ist ein Quervergleich der Emissionswerte (Dioxine, Furane : Staubgehalt : Schwermetalle) und eine bessere Beurteilung der Meßwerte bei Inbetriebsetzung und Störfällen von Rauchgasreinigungsanlagen möglich. Für die Probennahme und Überwachung ist nur ein Meßsystem, anstatt bisher drei, und ein Prozeßleitsystem notwendig, sodaß sich auch von dieser Seite eine wesentliche Vereinfachung und damit wirtschaftlichere Ausführung ergibt.

20 Die Variante nach Anspruch 4 gestattet die optimale Anpassung der Analyse an die unterschiedlich abgeschiedenen Schadstoffarten und deren exakte Bestimmung ohne gegenseitige Beeinflussung der Messungen. Auch können die einzelnen Untereinheiten optimal an die einzelnen Schadstoffarten und deren bevorzugte Abscheidebedingungen angepaßt werden.

Eine vorteilhafte Maßnahme ergibt sich durch das Merkmal nach Anspruch 5. Die größeren Stäube 25 können vor der Extraktion mit Säure behandelt werden, was die nachfolgende Analytik erleichtert.

Die Bildung von echten Monatsmittelwerten wird durch die Maßnahme nach Anspruch 6 möglich, sodaß die gesetzlich vorgeschriebenen Überwachungen der Emissionswerte in einfacher Weise möglich sind. Auch können kontinuierliche Staubmessungen nach dem optischen Prinzip unter Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens überprüft werden.

30 Bei den derzeit üblichen Meßverfahren wird eine Meßsonde von einem Meßtechniker manuell entlang des Querschnittes der Gasleitung bewegt, um an unterschiedlichen Stellen der Gasleitung Proben entnehmen zu können, was sehr aufwendig und für die Langzeitüberwachung nicht durchführbar ist. Die Vorrichtung gemäß der Maßnahme nach dem kennzeichnenden Merkmal des Anspruches 7 löst dieses Problem.

35 Vorteilhafte Varianten bieten die Merkmale nach den Ansprüchen 8 bis 10. Die Umschaltung kann in Intervallen von 3 Sekunden bis 8 Stunden erfolgen, vorzugsweise zwischen 15 Sekunden und 15 Minuten.

Bei einem weiteren Merkmal der Erfindung nach Anspruch 11 werden im Vorfilter partikelförmige Rauchgasbestandteile wie beispielsweise Stäube und Schwermetalle, teilweise auch höhersiedende Lipophile, abgeschieden, die wie oben erwähnt vor der Extraktion mit Säure behandelt werden. Nach diesem 40 Vorfilter werden noch gasförmige vorliegende Rauchgasbestandteile sowie kleinere Partikel, d.h. der Hauptanteil an höhersiedenden Lipophilen, insbesondere polychlorierte Dibenzoparadioxine, polychlorierte Dibenzoparafurane, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) und polychlorierte Biphenyle (PCB), abgeschieden und der Analyse zugeführt. Dadurch ist eine simultane Bestimmung der Staubmenge, der Schwermetallgehalte und des Dioxin-Toxizitätsäquivalentes in einem gemeinsamen Prozeß unter 45 Einbeziehung eines einzigen Meß- und Regelsystems und einer Meßanlage ermöglicht.

Eine baulich einfache und nicht aufwendige Lösung ergibt sich durch die Maßnahme nach Anspruch 12.

Eine sehr gute Abscheideleistung bei einfacherem und günstigem Aufbau ist ermöglicht, wenn das Probenahmefilter ein vorzugsweise paraffinimprägnierter Faltenfilter ist.

Eine Verringerung der Dimensionen des Meßfilters ist durch das Merkmal nach Anspruch 13 möglich.

50 Ein weiterer Vorteil ergibt sich durch die Maßnahme nach Anspruch 14.

Durch das Merkmal nach Anspruch 15 wird erreicht, daß der Wechsel des Filters nur eine vernachlässigbare Unterbrechung der Probenahme bedeutet, sodaß bei Langzeitüberwachung die Bildung der echten Mittelwerte nur vernachlässigbar beeinflußt wird.

In der nachfolgenden Beschreibung soll unter Bezugnahme auf die beigelegte Zeichnung ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel der Erfindung näher erläutert werden.

Mit 1 ist die Leitung des zu überwachenden Gases, vorzugsweise der Abgaskamin einer Müllverbrennungsanlage, bezeichnet. An verschiedenen Stellen über den Querschnitt der Leitung 1 verteilt sind beispielsweise drei Sonden 2 zur Entnahme eines Probegasvolumens fix montiert und mit je einem

absperrbarem Ventil 3, wie beispielsweise je einem Magnetventil, versehen. Jede der Sonden 2 mündet in einen als Mischkammer ausgebildeten Leitungsabschnitt 4, in dem das entnommene Probegasvolumen mit einem Kühlgas bekannter Zusammensetzung vermischt und dabei auf eine Temperatur abgekühlt wird, bei der in der nachfolgenden Meßfiltereinheit 5 die günstigsten Abscheidebedingungen für die zu überwachten Schadstoffe gegeben sind.

Die Meßfiltereinheit 5 ist mittels Schnellkupplungen 6 in die Anlage eingesetzt, um einen raschen Austausch und damit eine möglichst vernachlässigbare Unterbrechung der Probenahme zu gewährleisten. Im dargestellten Fall besteht die Meßfiltereinheit 5 aus einer kompakten Probenahmeeinheit, in der zur Abscheidung der gasförmigen Schadstoffe und feiner Partikel unter einer bestimmten Größe ein vorzugsweise paraffinimprägniertes Faltenfilter 7 eingesetzt ist. Vor diesem Faltenfilter 7 ist als Vorfilter 8 ein Planfilter zur Abscheidung größerer Stäube vorgesehen. Durch die Verknüpfung von beispielsweise Dioxin-, PAH-, Schwermetall- und Staubsammlung in der kompakten Einheit 5 können neben den gasförmig vorliegenden Dioxinen und Furanen auch an Stäuben angelagerte Dioxine und Furane sowie angelagerte Schwermetalle erfaßt und die gemessenen Dioxinwerte daher besser interpretiert werden. Das erfindungsgemäße System eignet sich daher für eine simultane, kontinuierliche Überwachung sowohl von Dioxin- und Schwermetallemissionen unter Beachtung der dabei vorgesehenen einschlägigen Normen.

Ein Prozeßleitsystem bzw. eine Meß- und Regeleinheit 9 sichert Einhaltung der Isokinetik, d.h. die geschwindigkeitsgleiche Probeentnahme aus dem schadstoffbeladenen Gasstrom durch die Sonden 2 und zur Einstellung der gewünschten Temperatur des Mischgases vor dessen Eintritt in das Meßfilter 5, um dort die optimale Abscheidung der Schadstoffe zu garantieren. Zu diesem Zweck ist das Prozeßleitsystem 9 einerseits mit einem oder mehreren Sensoren 10, 11 im Abgaskanal 1 und einem Temperatursensor 12 vor der Eintrittsstelle des Mischgases in das Meßfilter 5 verbunden. Der Sensor 10 kann beispielsweise als Prandtl-Rohr ausgeführt sein und direkt der Ermittlung der Geschwindigkeit des Gases dienen. Natürlich kann die Geschwindigkeit aber auch aus anderen Daten und Meßgrößen in der Leitung 1 vom Prozeßleitsystem 9 errechnet werden.

Da der Wasser-, SO<sub>2</sub>- und HCl-Gehalt die Langzeitverfügbarkeit bzw. Betriebssicherheit einschränken können, werden die Inhaltsstoffe in der Meß- und Regeleinheit 9 abgeschieden. Das Prozeßleitsystem 9 greift über eine Steuerleitung 13 steuernd auf die absperrbaren Ventile 3 der Sonden 2 ein, um die geforderte Umschaltung zwischen den Sonden zur Probenahme aus unterschiedlichen Kaminquerschnitten zu gewährleisten. Diese Variante bietet die Möglichkeit, beispielsweise gestörte Sonden 2 automatisch festzustellen und programmgesteuert zu sperren. Die taktweise Ansteuerung der Ventile 3 kann aber auch durch beliebige herkömmliche Steuereinrichtungen auf automatischer Basis erfolgen. Auch die Zuführung vom Verdünnungsgas in die Mischkammer 4 über die Leitung 14 wird vom Prozeßleitsystem direkt gesteuert, gleich aus welcher Quelle dieses Gas kommt.

35

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Messen von Schadstoffen in Gasen, insbesondere in Rauchgasen von Abfallverbrennungsanlagen, wobei zu jedem Zeitpunkt je ein Teilstrom des schadstoffbeladenen Gases an verschiedenen Stellen des Leitungsquerschnittes isokinetisch entnommen, einer Mischkammer zugeleitet und dort mit einem anderen Gas bekannter Zusammensetzung gemischt und allenfalls gekühlt und das Mischgas aus der Mischkammer durch ein Meßfilter für die Schadstoffe geleitet wird, wobei während jeder Messung zwischen zumindest zwei fixen Entnahmestellen desselben Leitungsquerschnittes umgeschaltet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß jeweils lediglich ein Teilstrom einer Entnahmestelle (2) der Mischkammer (4) zugeleitet, dort mit dem Gas bekannter Zusammensetzung gemischt, allenfalls gekühlt, und weiter dem Meßfilter (5) zugeleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß automatisch, vorzugsweise mit definierter Taktfrequenz, zwischen den fixen Entnahmestellen (2) umgeschaltet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Meßfilter (5) mehrere Arten von Schadstoffen vor einer Ermittlung des Volumenstromes des Mischgases abgeschieden werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß zumindest einige der unterschiedlichen Arten von Schadstoffen getrennt voneinander in verschiedenen Untereinheiten (7, 8) des Meßfilters (5) abgeschieden werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß zuerst partikelförmige Schadstoffe oberhalb einer vorgegebenen Größe, anschließend verbliebene partikelförmige Schadstoffe und höhersiedende Lipophile, insbesondere Dioxine, Furane PAH's und PCB's, und schließlich die sauren Rauchgasbestandteile, wie Salzsäure und/oder Schwefeldioxid, abgeschieden werden.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüchen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Entnahme je eines Teilstromes und die Abscheidung der Schadstoffe kontinuierlich über die gesamte Emissionsdauer des schadstoffbeladenen Gases erfolgt.
- 10 7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, umfassend eine Mischkammer für die Mischung eines von einer Sonde zur Entnahme eines Teilstromes eines schadstoffbeladenen Gases zugeführten sowie eines Gases bekannter Zusammensetzung, eine Meßfiltereinheit und ein Prozeßleitsystem, gekennzeichnet durch zumindest zwei, vorzugsweise beheizte Sonden (2), welche an verschiedenen Stellen des Querschnittes der Leitung (1) für das schadstoffbeladene Gas fix eingebaut und absperrbar mit einer gemeinsamen Mischkammer (4) verbunden sind.
- 15 8. Vorrichtung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß jede Sonde (2) mit je einem separat absperrbaren Ventil (3) versehen ist.
- 20 9. Vorrichtung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß alle Sonden (2) mit einem einzigen, gemeinsamen Umschaltventil verbunden sind, das jeweils eine Verbindung zwischen je einer Sonde (2) und der Mischkammer (4) freigibt.
- 25 10. Vorrichtung nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das (die) Ventil(e) (3) mit dem Prozeßleitsystem (9) verbunden sind und von diesem zur vorzugsweise taktweisen Umschaltung zwischen den einzelnen Sonden (2) angesteuert wird (werden).
- 30 11. Vorrichtung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mischkammer (4) in eine Meßfiltereinheit (5) mündet, die aus einem Vorfilter (8) zur Abscheidung von partikelförmigen Schadstoffen von 0,2 bis 300 µm, vorzugsweise von 1 bis 10 µm, und einem Filter (7) zur Abscheidung kleinerer partikelförmiger und gasförmiger Schadstoffe besteht.
12. Vorrichtung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Vorfilter (8) ein Planfilter ist.
- 35 13. Vorrichtung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Filter (7) eine Kartusche mit Adsorberharz ist.
14. Vorrichtung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Filter (7) ein vorzugsweise paraffinimprägnierte Faltenfilter ist.
- 40 15. Vorrichtung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Filtereinheit (5) mittels Schnellkupplungen (6) in die Apparatur eingesetzt ist.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

45

50

55

