

Qualitätssicherung von Formaldehyd-Emissionsmessungen

13

DOMINIK WILDANGER

Hintergrund und Einleitung

Im Rahmen der sich in Deutschland vollziehenden Energiewende, die das Ziel einer weitgehenden Energieversorgung aufgrund regenerativer Energieträger anstrebt, hat die Energieproduktion aus Biogas in den letzten Jahren erheblich zugenommen. Biogas wird aus den unterschiedlichsten Biomassen, wie zum Beispiel Speiseresten oder speziell zu diesem Zweck angebauten Pflanzen, durch deren mikrobielle Umsetzung gewonnen. Im Zuge dieser Umsetzung entsteht über mehrere Stufen aus den Inhaltsstoffen der Biomasse ein Gas, das unter anderem brennbares Methan enthält. Dieses Methan, das auch den Hauptbestandteil konventionellen Erdgases darstellt, kann durch Verbrennung zur Erzeugung von thermischer und elektrischer Energie genutzt werden. Dabei verbrennt Methan primär durch die Bildung von Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasser (H_2O). Das dabei entstehende CO_2 gilt als klimaneutral, da es zuvor bei der Entstehung der Biomasse, also dem Wachstum der zugrundeliegenden Pflanzen, der Atmosphäre entzogen wurde und entsprechend nach der Verbrennung des aus der Biomasse gewonnenen Biogases nur der ursprüngliche Zustand wiederhergestellt wird. Dementsprechend wird mit Hilfe von Biogas erzeugter Strom nach dem Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) gefördert.

Bei der Verbrennung von Methan entsteht als Zwischenprodukt Formaldehyd. Verläuft die Verbrennungsreaktion vollständig ist Formaldehyd im Abgas nicht in signifikanter Menge vorhanden. Erfolgt die Verbrennung jedoch unvollständig, so wird es als Bestandteil des Abgases mit ausgestoßen. Praktisch verläuft die Verbrennung in Biogasanlagen immer zu

einem gewissen Grade unvollständig, so dass das Abgas der Motoren einen gewissen Anteil an Formaldehyd enthält. Aufgrund des toxischen Potentials von Formaldehyd ist es unter Umweltsichtspunkten sinnvoll, dessen Emission zu minimieren. Um einen Anreiz für an sich unwirtschaftliche Maßnahmen zur Minderung der Formaldehydemissionen über die gesetzlichen Anforderungen hinaus zu schaffen, sieht das EEG seit 2009 einen Formaldehydbonus für Biogasmotoren, die weniger als 40 mg/m^3 Formaldehyd emittieren, vor. Zum Erhalt dieses Bonus müssen die Betreiber durch die Messung einer von der zuständigen Landesbehörde nach § 29b BImSchG bekanntgegebenen Messstelle die Einhaltung der obigen Grenze jährlich nachweisen.

Dem Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) obliegt es, die Qualität der Messungen dieser bekanntgegebenen Messinstitute durch geeignete Maßnahmen zu überwachen und zu überprüfen. Eine dieser Maßnahmen ist die Durchführung von sogenannten Ringversuchen zur Prüfung der Richtigkeit von Emissionsermittlungen. Aufgrund des erheblichen Zeitaufwandes eines Ringversuchs können nicht für alle Komponenten, die im Rahmen von Emissionsmessungen erfasst werden müssen, Ringversuche angeboten werden, sondern es muss sich auf die wichtigsten Komponenten beschränkt werden. Durch die starke Zunahme von Biogasanlagen und der damit einhergehenden verstärkten Ermittlungstätigkeit der Messstellen bezüglich Formaldehyd wurde 2009 entschieden, ein Projekt zur Aufnahme von Formaldehyd in den Ringversuchskanon des HLUG zu starten.

Einführung von Formaldehyd als Ringversuchskomponente

Das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie bietet im Dezernat Luftreinhaltung, Emissionen seit 1994 Ringversuche für Emissionsmessungen an. Ringversuch bedeutet, dass mehrere zu überprüfende Messinstitute gleichzeitig die Schadstoffbelastung des Abgases einer Anlage bestimmen und die von ihnen ermittelten Werte dem Veranstalter zur Bewertung vorlegen. Zur Erzeugung eines Abgases genau definierter und bekannter Zusammensetzung, wie man es für die Durchführung eines Ringversuches benötigt, betreibt das HLUG eine Emissionssimulationsanlage (ESA), die deutschlandweit einmalig ist und dementsprechend bundesweit genutzt wird (1).

Die Ringversuchsanlage des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie

Die ESA ist im Wesentlichen ein Windkanal bestehend aus einem 70 m langen Rohrsystem, dessen prinzipieller Aufbau in Abbildung 1 dargestellt ist.

Auf Dachhöhe des Gebäudes wird Außenluft durch einen Ventilator angesaugt. Die Außenluft wird zunächst gefiltert und anschließend – falls erforderlich – aufgeheizt. Danach strömt die Luft über Rohre bis in das Kellergeschoß des Gebäudes. Hier wird zunächst mit einer Messblende der Volumenstrom kontinuierlich erfasst. Im dort befindlichen Dosierlabor werden anschließend die zu bestimmenden Schadstoffe in die ESA eindosiert. Die Massenkonzentrationen der einzelnen Stoffe in der Prüfatmosfera werden mithilfe des Volumenstroms der angesaugten Außenluft und der Masse bzw. dem Volumen der eindosierten Reinstoffen berechnet. Die schadstoffbeladene Luft läuft weiter zu den Messöffnungen, die sich im ersten und dritten Obergeschoß des Gebäudes befinden. Im Rahmen eines Ringversuches bestimmen an diesen Messöffnungen mehrere Messinstitute zeitgleich die Zusammensetzung des Abgases. Die von den Messinstituten ermittelten Ergebnisse werden mit der bekannten Zusammensetzung verglichen und auf der Grundlage sogenannter Präzisionsvorgaben bewertet. Im Falle einer signifikanten Abweichung des Messergebnisses eines Institutes vom richtigen Wert muss

dieses eine umfassende Ursachenforschung betreiben und durch eine schnellstmögliche erneute Teilnahme an einem Ringversuch die Behebung der Unzulänglichkeit nachweisen.

Um die Qualität der vom HLUG angebotenen Ringversuche sicherzustellen, unterliegt das Dezernat Luftreinhaltung, Emissionen im Rahmen seiner Akkreditierung als Ringversuchsveranstalter nach DIN EN ISO 17043 und DIN EN ISO 17025 einer ständigen externen und unabhängigen Überwachung durch die Deutsche Akkreditierungsstelle (DAkkS)

Einführung und Validierung von Formaldehyd als Ringversuchskomponente

Von der Entscheidung, Formaldehyd in den Kanon der Ringversuchskomponenten aufzunehmen, bis zu dessen Etablierung als Ringversuchskomponente waren eine Reihe von grundsätzlichen Untersuchungen und Prüfungen durchzuführen, die parallel zu der regulären Arbeit in den Jahren 2010 bis 2013 erfolgten. Die erste Herausforderung bestand darin sicherzustellen, dass den Teilnehmern ein homogen durchmischtes Abgas zur Verfügung gestellt wird und ein belastbarer richtiger Wert aus den Daten der Dosierung berechnet wird. Dazu wurde im ersten Schritt das nötige Fachwissen im Bereich der Emissionsmessung von Formaldehyd im HLUG etabliert und durch Vergleichsmessungen mit anderen Landesämtern sowie die Teilnahme an Ringversuchen anderer Anbieter unter Beweis gestellt. Im nächsten Schritt wurden umfassende interne Untersuchungen zur Stabilität und Homogenität sowie Reproduzierbarkeit der Formaldehyddosierungen durchgeführt. Als besondere Herausforderung erwies sich hierbei die Instabilität der wässrigen Formaldehydlösung, die zur Dosierung eingesetzt wird. In aufwändigen Versuchsreihen musste daher eine Vorgehensweise zur Minimierung des Fehlers des richtigen Wertes entwickelt werden. Nach erfolgreichem Abschluss aller Untersuchungen wird seit Beginn des Jahres 2013 die neue Ringversuchskomponente im Testbetrieb mit Laboratorien erprobt.

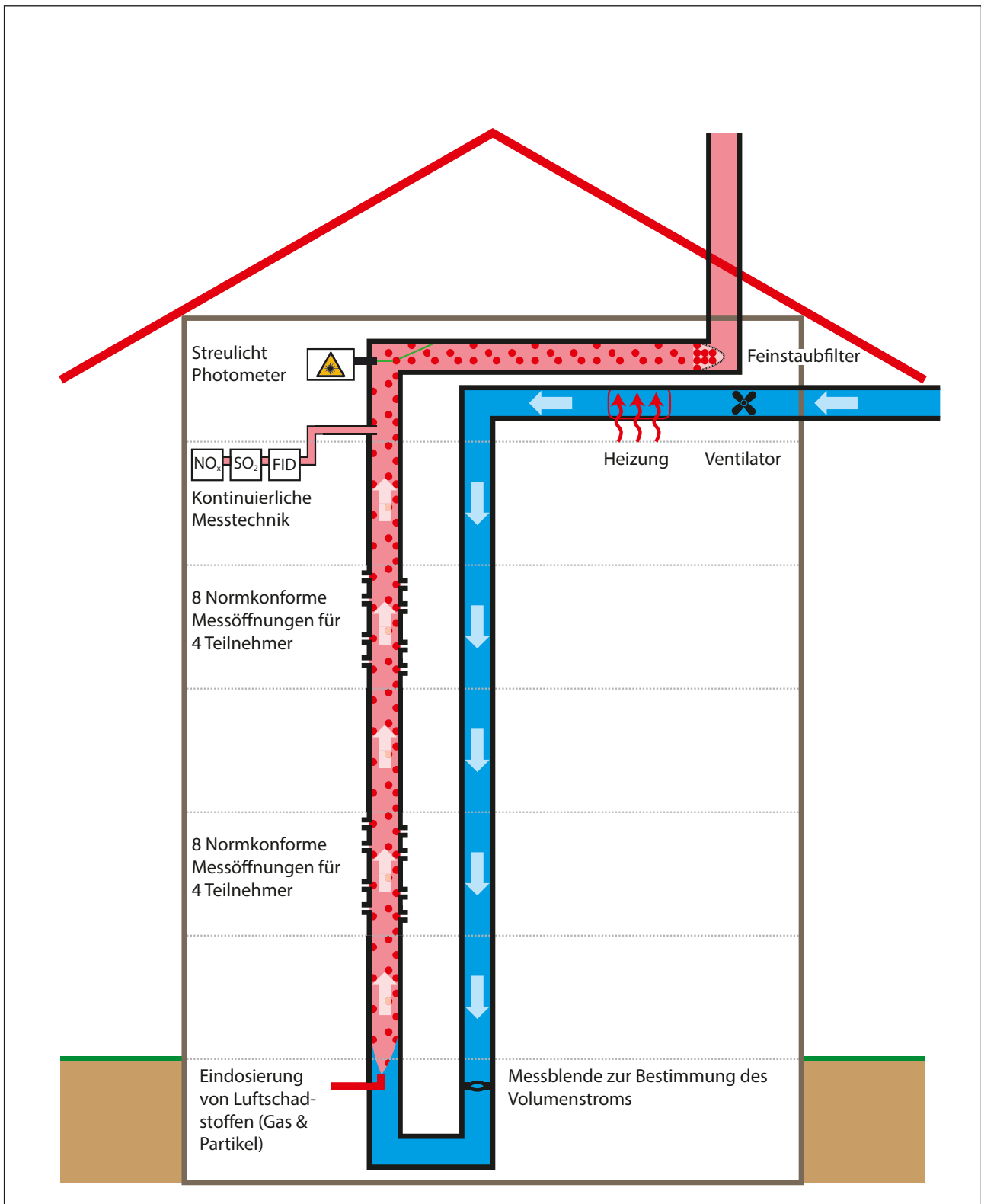


Abb. 1: Schematischer Aufbau der Emissionssimulationsanlage.

Ergebnisse und Ausblick

Mit Ende des Jahres 2013 wurde auch die Testphase für die neue Ringversuchskomponente Formaldehyd abgeschlossen. Insgesamt haben im Rahmen der Erprobung 33 Teilnehmer 297 Messungen durchgeführt. Die relative Abweichung der Teilnehmer vom Soll-Wert ist als Histogramm in Abbildung 2 dargestellt.

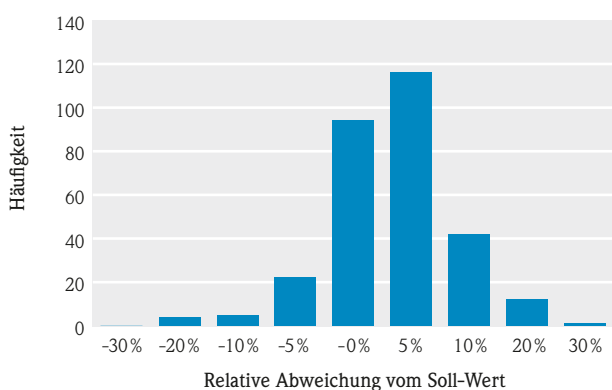


Abb. 2: Histogramm der Abweichung der Teilnehmerergebnisse vom Soll-Wert.

Im Mittel haben die teilnehmenden Laboratorien eine um 1 % zu hohe Formaldehydkonzentration im Rah-

men der Ringversuchsteilnahme gemessen. Nur 22 der 297 durchgeführten Messungen wichen um mehr als 10 % vom wahren Wert ab. Insgesamt liegt die Qualität der Emissionsmessungen im Bereich Formaldehyd in Deutschland damit auf einem hohen Niveau. Für die zukünftige Bewertung der teilnehmenden Institute wurde der Bewertungsmaßstab aus der Streuung der Teilnehmerergebnisse abgeleitet. Aus den oben dargestellten Daten ergibt sich die Anforderung, dass die Messergebnisse zukünftiger Teilnehmer maximal um 7 % vom wahren Wert abweichen dürfen, um als akzeptabel eingestuft zu werden. Mit Abschluss des Projektes im Dezember 2013 wurde das wichtige Qualitätssicherungswerkzeug der Emissionsringversuche um eine Komponente von großer Bedeutung erweitert. Zukünftig sind die Messstellen verpflichtet, regelmäßig an den Ringversuchen des HLUg teilzunehmen. Dadurch wird überprüft, dass nur Messstellen, die ihre Kompetenz zur Messung von Formaldehyd unter praxisnahen Bedingungen unter Beweis gestellt haben, Untersuchungen zur Beurteilung der Formaldehydemissionen durchführen dürfen.

Literaturverzeichnis

1. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie. Ringversuche mit den nach § 26 BImSchG bekanntgegebenen Stellen. [Online] www.hlug.de/start/luft/emissionsueberwachung/ringversuche.html.