

Arbeitsanweisung zur Durchführung
von Ausgasungsversuchen

1. Ausgabe September 2017

**ARBEITSANWEISUNG ZUR
DURCHFÜHRUNG VON
AUSGASUNGSVERSUCHEN FÜR
ERSATZROHSTOFFE ZUR BESTIMMUNG
DES GEHALTES AN FLÜCHTIGEN
ORGANISCHEN VERBINDUNGEN (VOC)**

1. Ausgabe

REPORT
REP-0627

Wien 2017

Projektleitung

Monika Denner, Umweltbundesamt

AutorInnen

Monika Denner, Umweltbundesamt

Mitarbeit

Ute Zunzer, Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH, VDZ
Alfred Slacik, Österreichisches Forschungsinstitut für Chemie und Technik, OFI
Klaus Jörg, Österreichisches Forschungsinstitut für Chemie und Technik, OFI
Dietmar Loidl, Österreichisches Forschungsinstitut für Chemie und Technik, OFI

Lektorat

Maria Deweis, Umweltbundesamt

Satz/Layout

Elisabeth Riss, Umweltbundesamt

Umschlagfoto

© Maon168 – Fotolia.com

Dieser Bericht wurde im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt- und Wasserwirtschaft, Abt. V/3 in Zusammenarbeit OFI, VDZ und Umweltbundesamt erstellt.

Weitere Informationen zu Umweltbundesamt-Publikationen unter: <http://www.umweltbundesamt.at/>

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH
Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich

Diese Publikation erscheint ausschließlich in elektronischer Form auf <http://www.umweltbundesamt.at/>.

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2017
Alle Rechte vorbehalten
ISBN 978-3-99004-444-5

INHALTSVERZEICHNIS

1	WARN- UND SICHERHEITSHINWEISE	3
2	ZWECK UND ANWENDUNGSBEREICH	3
3	LITERATUR	3
4	GRUNDZÜGE DES VERFAHRENS	4
4.1	Störungen und Methoden zu deren Beseitigung oder Verringerung	4
4.1.1	Destillationsvorgänge im Rohr	4
4.1.2	Mangelhafte Erfassung von mittelflüchtigen und schwerflüchtigen Komponenten	5
5	GERÄTE UND MATERIALIEN	5
6	GASE	7
7	PROBENAHEME, PROBELAGERUNG UND KONSERVIERUNG	7
8	DURCHFÜHRUNG	8
8.1	Vorbehandlung der Proben	8
8.2	Aufbau der Laborapparatur	8
8.3	Analyse	10
8.3.1	Vorbereitung der Laborapparatur	10
8.3.2	Messbedingungen Ausgasungsversuch	10
8.3.3	Gerätevorbereitung und -kalibrierung	12
8.3.4	Geräteinbetriebnahme – stationäre Betriebsbedingungen	12
8.3.5	Reinigung der Quarzrohre.....	13
8.3.6	Systemüberprüfung mittels Kontrollprobe	13
8.3.7	Blindwerte – Leerversuch.....	14
9	AUSWERTUNG UND ERGEBNISANGABE	14
9.1	Auswertung	14
9.2	Darstellung der Ausgasungsdiagramme	15
9.3	Ergebnisbericht	15

10	QUALITÄTSSICHERNDE MAßNAHMEN UND DEREN DOKUMENTATION	16
10.1	Plausibilitätscheck	16
10.2	Bestimmungs- und Nachweisgrenzen	16
10.3	Überprüfung der Richtigkeit	17
10.4	Präzision bei Wiederholmessungen	17
11	ANHANG	18
11.1	Ausgasungsdiagramme – Musterbeispiel	18
11.2	Ausgasungsdiagramme – Leerwertbestimmung	19
11.3	Ausgasungsdiagramm – Kontrollprobe	19

1 WARN- UND SICHERHEITSHINWEISE

Bei der Bedienung bzw. Wartung von Geräten ist nach den Bedienungsanleitungen der Gerätehersteller vorzugehen und die geforderten Sicherheitsvorgaben sind einzuhalten. Der Aufstellungsort und die Verbindung der Geräte (Rohröfen, FID etc.) sind derart festzulegen, dass ein sicheres Aufstellen aller notwendigen Geräte möglich ist und eine Gefährdung von Dritten ausgeschlossen werden kann (Laborräumlichkeiten).

2 ZWECK UND ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Arbeitsanweisung beschreibt die Durchführung der Ausgasungsversuche für Ersatzrohstoffe für den Einsatz in Anlagen zur Zementerzeugung. Der Ausgasungsversuch dient zur Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC), welche während des Aufheizens einer Festprobe von Raumtemperatur auf 1.000 °C im Hochtemperatur-Rohröfen bei Überströmen mit einer konstanten Gasmischung (3 Vol.-% Sauerstoff, 30 Vol.-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff) freigesetzt werden.

Dieses Verfahren ist für Massenanteile größer als 10 mg/kg VOC anwendbar.

Mittels Ausgasungsversuch soll auf die rohmaterialbedingte VOC-Bildung in Zyklonvorwärmern geschlossen werden.

3 LITERATUR

Fachliteratur

ZUNZER, U. (2002): Umsetzung der organischen Bestandteile des Rohmaterials beim Klinkerbrennprozess. Dissertation. In: Schriftenreihe der Zementindustrie (Hrsg.). Heft 63/2002. ISBN 3-00-009245-5. VDZ. Düsseldorf.

Rechtsvorschriften sowie technische Normen

Abfallverbrennungsverordnung (AVV; BGBl. II Nr. 389/2002 i.d.g.F): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft und des Bundesministers für Wirtschaft und Arbeit über die Verbrennung von Abfällen.

BMLFUW – Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2016): Technische Grundlagen für den Einsatz von Abfällen als Ersatzrohstoffe in Anlagen zur Zementerzeugung. Wien, 13. April 2016.

ÖNORM EN 15058: 2006 08 01. Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von Kohlenmonoxid (CO) – Referenzverfahren: Nicht-dispersive Infrarotspektrometrie.

ÖNORM EN 12619: 2013 05 15. Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration des gesamten gasförmigen organisch gebundenen Kohlenstoffs – Kontinuierliches Verfahren mit dem Flammenionisationsdetektor.

4 GRUNDZÜGE DES VERFAHRENS

Ersatzrohstoffe, welche für den Einsatz in Anlagen zur Zementerzeugung bestimmt sind, werden analysenfein vermahlen, in getrocknetem Zustand in Schiffchen aus temperaturbeständigem Material eingewogen (Probenaliquote zu 1,3 g) und bei Raumtemperatur in einen Hochtemperatur-Rohröfen eingebracht.

Eine definierte Gasmischung von 3 Vol.-% Sauerstoff, 30 Vol.-% Kohlendioxid sowie Restanteil Stickstoff wird über die Probe geleitet, welche gleichmäßig von Raumtemperatur auf 1.000 °C in einem Hochtemperatur-Rohröfen aufgeheizt wird. Die während des Aufheizvorganges entstehenden Gase (freigesetzte organische Verbindungen sowie gebildetes Kohlenmonoxid und Kohlendioxid) werden über beheizte Gasleitungen in die Detektionssysteme umgeleitet und quantitativ erfasst (hier: Detektionssystem PG250 (NDIR) für Erfassung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sowie FID für die Erfassung von flüchtigen organischen Verbindungen VOC).

Die Emission an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) während des Ausgasungsversuches wird in mg/kg Trockenmasse bzw. in mg/kg Ersatzrohstoff angegeben.

4.1 Störungen und Methoden zu deren Beseitigung oder Verringerung

4.1.1 Destillationsvorgänge im Rohr

Kühlere Stellen nach Ausgang des Rohröfens (Quarzglasrohre, Verbindungsstücke) sind zu vermeiden, da es sonst zu Kondensations- und Destillationsvorgängen im Rohr kommen kann. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Freisetzungstemperatur und der Peakposition der VOC-Konzentration wäre nicht mehr herstellbar, wenn es im Vergleich zur Proben temperatur kühlere Stellen im Versuchsaufbau gäbe (Temperaturmessung an der Probe bzw. im Gasstrom).

Hinweis: Kondensations- und Destillationsvorgänge zeigen sich durch Vorkommen eines 2. VOC-Peakmaximums; vor allem bei Proben mit hohem anorganischem Kohlenstoffgehalt (TIC) ist dies sehr deutlich ausgeprägt.

Abhilfe

Das überstehende Quarzrohr beim Ausgang des Rohröfens über das Normschliffverbindungsstück mit Quarzwolle zum Verteilerstück für Ausgang 4 – beheizte Probenahmeleitungen FID, zu Ausgang 5 – PG250, sowie zu Ausgang 6 – Thermofühler und Abzweigung zum Rotameter sind auf 180°C zu beheizen (siehe Abbildung 1).

Empfehlung: Die Rohrverbindungen sind möglichst kurz zu gestalten (z. B. 1–1,5 m Länge). Alternativ zu Schliffverbindungen können auch gasdichte Flanschverbindungen verwendet werden.

4.1.2 Mangelhafte Erfassung von mittelflüchtigen und schwerflüchtigen Komponenten

Es ist davon auszugehen, dass Substanzen mit Siedetemperaturen deutlich über 200 °C unter Umständen nicht über die beheizten Transferleitungen zum Detektionssystem gelangen. Daher lassen sich mittels Ausgasungsversuch keine Aussagen über die Gesamtmenge an mittelflüchtigen und schwerflüchtigen ausgasenden Substanzen (von Raumtemperatur bis 1.000 °C) ableiten.

Der Fokus des Ausgasungsversuches liegt vielmehr auf dem Erkenntnisgewinn über das Verhalten von eher leichtflüchtigen Komponenten beim Erhitzen bis 1.000 °C (Menge an VOC sowie Verlauf Ausgasungsdiagramm) und soll eine Datengrundlage dafür schaffen.

5 GERÄTE UND MATERIALIEN

Für den Ausgasungsversuch sind nachfolgende Geräte und Materialien bzw. alternative Gerätschaften mit vergleichbaren Eigenschaften zu verwenden.

Hochtemperatur-Rohröfen

CARBOLITE, Serienno.: 20-702972; Typ: STF 14/180/E301; max. Temp.: 1.400 °C; 230 V; Phase 1; 50–60Hz; 1.500 W; max. 12 Ampere.

Quarzrohre

Mantelrohr: Außendurchmesser: 60 mm; Wandstärke: 2,5 mm; Länge: 700 mm

Quarzglasrohr: Außendurchmesser: 22 mm; Wandstärke: 1,5 mm; Innendurchmesser 19 mm; Übergangsstück NS 29/32 DIN (Eingang);

Länge: 1.000 mm; an den Enden je ein Kern und eine Hülse NS 45/40

Normschliffverbindungsstück (3-Wegeverteiler) für Übergang Quarzrohr (Ausgang) zu Detektionssystemen und Rotameter

Optional können auch gasdichte Flanschverbindungen eingesetzt werden.

Hinweis: Das Mantelrohr hat einen Überstand von 16 cm ab der Schamottierung des Hochtemperatur-Rohrofens. Das Quarzglasrohr hat über dieses Mantelrohr einen Überstand von 7 cm bis zum Kernschliff. Das Übergangsstück hat eine Länge von 14 cm inklusive dem Hülsenschliff.

Ergibt mindestens 37 cm zu isolierende und zu beheizende Teile ab dem Ofenausgang.

Voraussetzung: Umwicklung der Glasteile mit Quarzwolle/Aluminium; allfälliger Einsatz von Heizmanschetten oder Heizschlangen zur Vermeidung von Kühlstellen ist erforderlich.

Flammenionisationsdetektor (FID)

FID Bernath Atomic, Modell 3005 (Niedertemperatur FID, Brennkammer 180 °C): Mindestbedarf Gasvolumen: 1,2 l/min; alle 15 sec. Datenausgabe FID

(Nullgas: Stickstoff 5.0; Eichgas: Propan 10 Vol ppm; Messgasdruck 200 mbar; Messbereich 1,2,3,4,5; Spreizung 6)

Messbereichsbereinigung FID: Multiplikation der Ausgabeeinheit ppm Propan-äquivalente mit $10^{(-2+i)}$; i ... Messbereich (hier: z. B. 1, 2, 3)

Länge Probenahmeleitung zum FID: Leitung von 1–1,5 m, beheizt auf 180 °C

Gasanalysator für Kohlenmonoxid und Kohlendioxid (PG250)

PG-250 C Horiba Portable Gas Analyser: (paramagnetische Messzelle) (Kalibriert mit Gas CO 4.7 200 Vol ppm und CO₂ 4.5 10 Vol.-% Mindestbedarf Gasvolumen 0,4 l/min)

Datenerfassungseinheit

EDA-2000 (für FID via Logger und PG250)

Rotameter

Einstellung bei rd. 20 l/h zur Vermeidung von Leckagen

Thermometer

PCE-T390: SD Card Data Logger; 4 Kanäle; Typ K/J/R/E/T/S; Pt100Ohm

Balgengaszähler mit Temperaturanzeige

0,04–6 m³/h, RF1 Größe G4; Kalibrierung BEV/PTP. Volumen: 2 dm³; pmax: 0,1 bar; 1 imp = 0,01 m³

Optional könnte auch ein elektronischer Gaszähler eingesetzt werden.

Optional: Gasmischer mit Massflowcontroller

Genauigkeit im Bereich von etwa 3–5 %, bezogen auf den mittleren Gasvolumenstrom.

Schiffchenmaterial: Keramik oder Platin oder Quarzglas (z. B. Porzellanschiffchen, schmale, längliche Form mit Außenabmessungen: 90 x 12 x 8 mm (LxBxH))

Quarzwolle, chemisch rein

Waage

Analytische Waage; Max. 320 g; Min. 10 mg; e = 1 mg; d = 0,1 mg; Anzeige auf 4 Nachkommastellen

Barometer zur Bestimmung des Luftdrucks/Laborumgebung

Thermometer zur Bestimmung der Temperatur an der Gasuhr (s. o.)

6 GASE

Kalibriergas für FID

Propan 3.5 (C₃H₈): 10 Vol ppm +/- 2 % relative Messunsicherheit (MU); Rest synthetische Luft 5.0; Bezug 0 °C; 1.013 mbar

Kalibriergas für PG250 (NDIR)

Kohlenmonoxid 4.7 (CO): 200 Vol ppm +/- 2 % relativ; Kohlendioxid 4.5 (CO₂): 10 Vol.-% +/- 2 % relativ; Rest: Stickstoff (N₂) 5.0

Gasmischung für Ausgasungsversuch

Gasmischung CO₂, O₂, N₂, Fa. Messer: 30 Vol.-% +/- 2 % Kohlendioxid 4.5 (CO₂); 3 Vol.-% +/- 2 % relativ Sauerstoff 4.5 (O₂); Rest Stickstoff (N₂) 5.0

7 PROBENAHME, PROBELAGERUNG UND KONSERVIERUNG

Hinsichtlich der Probenahme sind die Angaben in den „Technischen Grundlagen für den Einsatz von Abfällen als Ersatzrohstoffe in Anlagen zur Zementherstellung“ (BMLFUW 2016) und die entsprechenden Rechtsnormen zu beachten.

Die Proben sind im Trocknungszustand entsprechend des geplanten Einsatzes für den Ausgasungsversuch zu verwenden.

Empfohlen wird, dass Ausgangsmaterialien für die Rohmehlerzeugung und Abfallproben bei max. 40 °C vorgetrocknet und feinvermahlen für die Prüfung herangezogen werden. Rohmehlmischungen (nach Rohmehlmühle) werden entsprechend dem Anfallsort in trockenem Zustand und feinvermahlen für die Prüfung eingesetzt.

Korngröße: üblicherweise in Zementindustrie < 90 µm (Rohmehlmischungen, Ausgangsstoffe für Rohmehle) bzw. Abfälle zumindest < 250 µm.

Probenmenge: Aliquote von 50 g, Abfüllung in dicht verschlossene Glasgefäße.

Lagerung: dicht verschlossen, in Glas, dunkel bei Raumtemperatur bis zur Analyse.

Analyse: binnen 1 Monat.

8 DURCHFÜHRUNG

8.1 Vorbehandlung der Proben

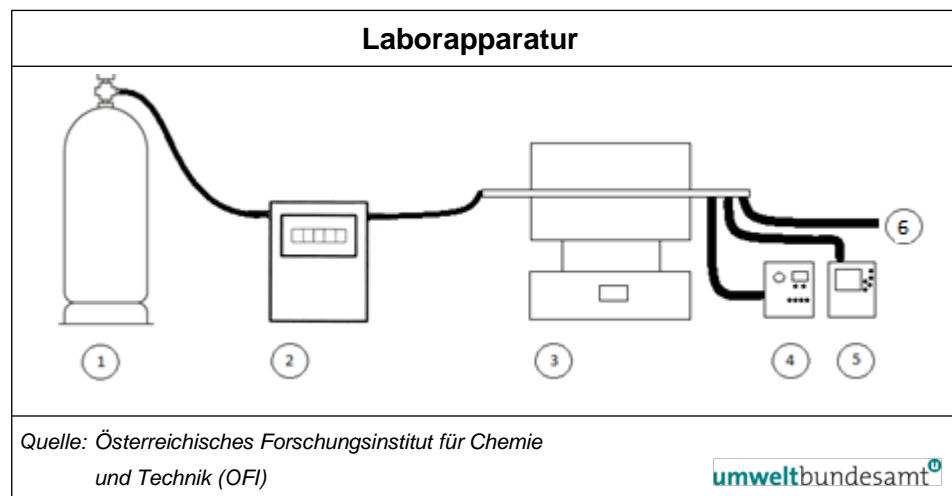
Die feinvermahlenden Proben werden in dunklen, dicht verschließbaren Glasflaschen bei Raumtemperatur gelagert. Die Porzellanschiffchen werden bei 1.000 °C für 1 Stunde (+/- 15 Minuten) lang ausgeglüht, im Exsikkator über Silikagel abgekühlt und die Tara wird bestimmt.

Die Porzellanschiffchen werden bis zur Einwaage im Exsikkator bei Raumtemperatur über Silikagel gelagert.

8.2 Aufbau der Laborapparatur

In nachfolgender Abbildung wird eine Skizze der Laborapparatur dargestellt.

Abbildung 1:
Aufbau der
Laborapparatur.



1 Gasflasche mit Prüfgas 30 % CO₂, 3 % O₂, Rest N₂

2 Balgengaszähler mit Thermometer

3 Hochtemperatur-Rohröfen mit zylindrischem Quarzglasrohr

4 FID mit beheizter Probenahmeleitung (180 °C)

5 PG 250 (CO, CO₂ und allfällige O₂-Messung)

6 Thermofühler sowie Abzweigung/Verbindungsstück zu Rotameter

Ausgang des Rohröfens über Normschliffverbindungsstück mit Quarzwolle zu 3-Wege-Verteiler zu Ausgang 4 – beheizte Probenahmeleitungen FID, zu Ausgang 5 – PG250 und zu Ausgang 6 – Thermofühler und Abzweigung zu Rotameter.

Die Quarzrohre werden bei allen Versuchen gleich ausgerichtet:

- | Aufteilung des Überstandes des Mantelrohres zu gleichen Teilen, links und rechts vom Ofenaustritt.
- | Einführen des Quarzrohres in den Hochtemperatur-Rohrofen und mittige Positionierung des Porzellanschiffchens im Rohrofen, z. B. mittels markiertem Draht.
- | Neubestückung des Übergangstückes mit frischer Quarzwolle (notwendig zur Partikelabscheidung für die Analytoren).
- | Aufsetzen des Übergangstückes und Anschluss der Analytator-Schläuche (Ausgänge zu 4, 5, 6).

Notwendige Vorkehrungen zur Umwicklung des Quarzrohrübergangstückes:
Sämtliche Glasteile sind zumindest mit Quarzwolle/Alufolie und Heizschlange bzw. mit Heizmanschetten zur Vermeidung von Kühlstellen auszustatten.

Nachfolgende Abbildungen zeigen Beispiele zum Versuchsaufbau für Ausgasungsversuche.

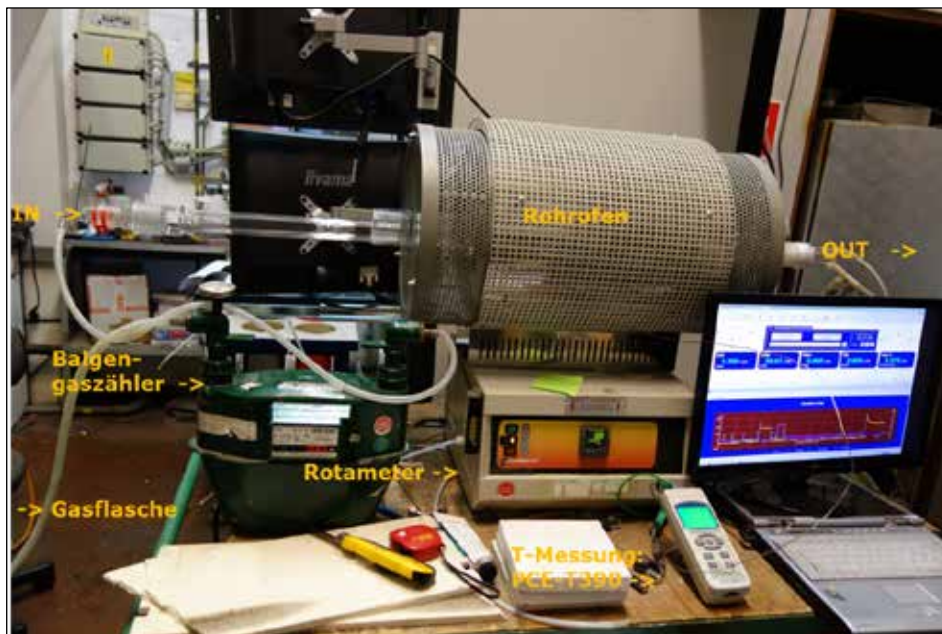


Abbildung 2:
Fotodokumentation –
Versuchsaufbau OFI
(noch ohne
Heizmanschette).
(© Umweltbundesamt/
M. Denner)

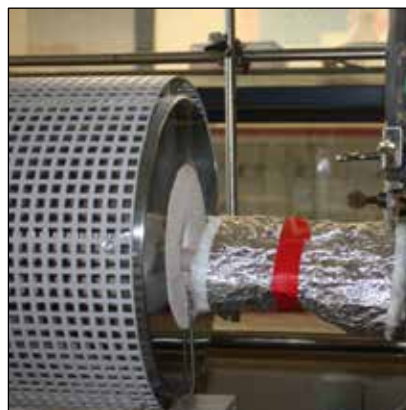


Abbildung 3:
Fotodokumentation –
Detail: Umwicklung
Ausgang Quarzrohr zu
Übergangsstück/Ver-
suchsaufbau VDZ.
(© VDZ/U Zunzer)

8.3 Analyse

8.3.1 Vorbereitung der Laborapparatur

Die Überleit-Gase werden direkt von der Gasflasche über die Gasuhr/den Balgengaszähler in das Quarzrohr im Röhrenofen zugeführt. Die Gaszufuhr wird durch Aufdrehen der Ventile direkt an der Flasche ermöglicht.

Das Platinschiffchen samt Probeneinwaage bzw. das leere Platinschiffchen beim Leerwertversuch wird vom Ende her in das Quarzrohr eingebracht und mittels Draht in die Mitte des Röhrenofens geführt.

Der Temperaturfühler T1 (Proben-T) PG250 wird, leicht in die Probe eintauchend, in der Mitte des Röhrenofens platziert, der Temperaturfühler T2 (Gas-T) wird etwas oberhalb der Probe (ohne Probenkontakt) angebracht.

Im Endstück des Quarzrohres vor dem Übergang zum Anschlussstück wird jeweils eine frische Portion Quarzwolle eingefügt (Erkennen und Vermeidung von allfälligen „teerigen“ Verschleppungen ins Schlauchsystem).

Die Zuleitungsschläuche für FID sowie für die Temperaturmessung und der Zuleitungsschlauch über das Rotameter werden über eine Schliffverbindung mit dem Endstück des Quarzrohres verbunden. Die Überdruckanzeige beim Rotameter wird auf eine Anzeige von etwa 20 l/h abgeglichen.

Nachdem alle Teile ordnungsgemäß installiert und verbunden sind, erfolgt die nochmalige Kontrolle sämtlicher Verbindungselemente und der korrekten Gas-einstellungen (Überleitgas bzw. Kalibriergase für die Detektionssysteme).

8.3.2 Messbedingungen Ausgasungsversuch

Umgebungsbedingungen: Durchführung bei Raumtemperatur (20 +/- 10 °C)

Gaszusammensetzung (Trägergas/Überleitgas): 3 Vol.-% O₂, 30 Vol.-% CO₂, 67 Vol.-% N₂, 0 Vol.-% H₂O

Bezugsgrößen Gasablesung/Angaben Gasvolumina: Bezugsgröße: 1.013 mbar, 20 °C

Gaszähler: Ablesung von m³ trockenes Gas; Gasuhr: bei Raumdruck (Anm.: Überdruck wird nicht berechnet)

Ausgangstemperatur – Endtemperatur: Raumtemperatur (max. 35 °C) bis 1.000 °C

Aufheizrate: 45 °C/min (mittlerer Temperaturanstieg über Versuchsverlauf Beginn t₀ (Startzeitpunkt) bis t₁ (Ende des Versuches))

Hinweis: Es wird ein möglichst linearer Temperaturanstieg über den gesamten Temperaturbereich angestrebt. In den Ausgasungsdiagrammen wird die tatsächliche Temperatur pro Zeiteinheit veranschaulicht.

Spezifische Gasmenge: 30 m³/kg Probe (entspricht 30 dm³ pro g Probe)

$$30 \frac{m^3}{kg} = \frac{V \left[\frac{dm^3}{min} \right] t [min]}{m_{Probe} [g]} = \frac{V \left[\frac{dm^3}{min} \right] (1000 - 35) / 45}{m_{Probe} [g]}$$

- V Einstellung Trägergas, Gasvolumenstrom an Gasflasche, in $dm^3/min = l/min$
 τ Verweilzeit in min; hier: 21 Minuten für eine Aufheizrate von $45 \text{ }^\circ C/min$ (Ausgangstemperatur zu t_0 (Anfang) Ausgasungsversuch: max. $35 \text{ }^\circ C$; Temperatur zu t_1 (Ende) $1.000 \text{ }^\circ C$)
 m_{Probe} Probeneinwaage in g (Bezug: Trockenmasse $105 \text{ }^\circ C$)

Einwaage: Die Probenmenge von 1,3 g wird auf $\pm 0,01$ g analytisch genau direkt in die Porzellanschiffchen eingewogen und die Einwaage wird dokumentiert.

$$V \left[\frac{dm^3}{min} \right] = \frac{30 \left[\frac{m^3}{kg} \right] m_{Probe} [g]}{t [min]}$$

- V Einstellung Trägergas, Gasvolumenstrom an Gasflasche, in $dm^3/min = l/min$
 m_{Probe} Probeneinwaage in g (Bezug: Trockenmasse $105 \text{ }^\circ C$)
 τ Verweilzeit in min; hier: 21 Minuten für eine Aufheizrate von $45 \text{ }^\circ C/min$ (Ausgangstemperatur zu t_0 (Anfang) Ausgasungsversuch: max. $35 \text{ }^\circ C$; Temperatur zu t_1 (Ende) $1.000 \text{ }^\circ C$)

Falls seitens des Versuchsaufbaus die Einstellung Trägergas in $dm^3/min (= l/min)$ vorgegeben wird, ist die Probeneinwaage entsprechend nachfolgend angeführter Formel anzupassen, damit die spezifische Gasmenge von $30 \text{ m}^3/kg$ Probe gewährleistet werden kann.

$$m_{Probe} [g] = \frac{V \left[\frac{dm^3}{min} \right] t [min]}{30 \frac{dm^3}{g}}$$

- m_{Probe} Probeneinwaage in g (Bezug: Trockenmasse $105 \text{ }^\circ C$)
 V Einstellung Trägergas, Gasvolumenstrom an Gasflasche, in $dm^3/min = l/min$
 τ Verweilzeit in min; hier: 21 Minuten für eine Aufheizrate von $45 \text{ }^\circ C/min$ (Ausgangstemperatur, Start t_0 (Anfang) Ausgasungsversuch: max. $35 \text{ }^\circ C$; Temperatur zu t_1 (Ende) $1.000 \text{ }^\circ C$)

Formel 1:
Zusammenhang spezifische Gasmenge und Einwaage, bezogen auf den Ausgasungsversuch.

Formel 2:
Berechnung des Trägergasstromes in dm^3/min für eine bestimmte Einwaage und Aufheizrate.

Formel 3:
Berechnung der Einwaage für eine spezifische Gasmenge von $30 \text{ m}^3/kg$ Probe für den Ausgasungsversuch (Verweilzeit: 21 Minuten bei $45 \text{ }^\circ C/min$. Aufheizrate).

Messung des Temperaturverlaufes:

- | an Oberfläche der Probe (= Bezugsgröße für Ausgasungsdiagramme),
- | im Gasstrom am Ort der Probe im Quarzrohr.

Versuchsdauer: 21 min \pm 2 min bei $45 \text{ }^\circ C/min$ Aufheizrate

Ausgasungsversuch – Start und Endpunkt

Bei Verwendung einer Gasuhr: Es erfolgen die Ablesung in m³ bei t₀ (Startzeit) und die Ablesung des Manometers (Raumdruck) in mbar bei t₀ und der Versuch wird gestartet (Hochtemperatur-Rohröfen – Temperatursteuerung ON, alle Messgeräte auf ON).

Die Aufzeichnung der Messdaten erfolgt bis t₁ (Ende) beim Erreichen von 1.000 °C.

Zu Versuchsende werden das Gasvolumen bei t₁ (Ende) bestimmt sowie Umgebungsdruck und Temperatur erfasst und dokumentiert.

Bei Verwendung eines Gasmischers mit Massflowcontroller ergibt sich der Volumenstrom über die Versuchsdauer.

8.3.3 Gerätevorbereitung und -kalibrierung

Zeitabgleich bei Detektionssystemen

Allfällige unterschiedliche Zeiten von Gasuhr und Messgerätezeit werden im Vorfeld zum Versuch aufeinander abgeglichen.

Kalibrierung der Detektionsgeräte

Die Kalibrierung sämtlicher in Verwendung stehender Geräte (FID, PG250) erfolgt mindestens 1-mal täglich.

Der Abgleich der Basislinie wird mit Stickstoff 5.0 durchgeführt (Nullabgleich).

Der FID wird mit Propangas (Propan 10 Vol ppm) kalibriert.

Hinweis: 100 ppm Anzeige für Messbereich 1 entsprechen 10 ppm Propan-äquivalenten.

Der PG250 (NDIR) wird mit einer Gasmischung von Kohlenmonoxid (200 Vol ppm) sowie Kohlendioxid (10 Vol.-%); Rest: Stickstoff 5.0, kalibriert.

8.3.4 Geräteinbetriebnahme – stationäre Betriebsbedingungen

Nach Einschalten aller Geräte wird abgewartet, bis die Geräte FID (VOC) sowie PG250 (CO, CO₂, O₂) stabile Betriebsbedingungen erreicht haben. Danach kann die Systemüberprüfung mittels Kontrollprobe gestartet werden bzw. eine Leermessung erfolgen.

Nach erfolgreicher Systemüberprüfung (Ergebnis VOC innerhalb Kontrollgrenzen, Ergebnis Blindwert innerhalb Kontrollgrenzen) kann mit den Messungen der Proben fortgefahren werden.

Messdatenaufzeichnung – Zeiterfassung:

Bei der Zeiterfassung mit mehreren Analysesystemen sind die Zeitanzeigen nach Möglichkeit auf den Messgeräten aufeinander abzustimmen (synchronisieren).

Zeiterfassung bei Messgeräten

Allfällige unterschiedliche Zeitintervalle bei den Messgeräten sind bei Bedarf im Zuge der manuellen Integration bei der Auswertung anzupassen (z. B. falls FID alle 15 sec. Messsignal kumulativ angibt und Zeitrampe bei T-Messung alle 10 sec. aufgezeichnet wird).

Während der Analyse erfolgt die kontinuierliche Messung von CO₂, CO (NDIR) sowie VOC (FID).

8.3.5 Reinigung der Quarzrohre

Die Quarzrohre werden nach der Versuchsdurchführung mit Probeneinwaage bei hoher Temperatur von etwa 1.000 °C durch den Hochtemperatur-Rohröfen gezogen. Die Schläuche werden optisch auf Verunreinigungen kontrolliert – es erfolgt keine weitere Reinigungsmaßnahme. Während die Geräte in Betrieb sind werden die Schläuche routinemäßig auf 180 °C beheizt.

8.3.6 Systemüberprüfung mittels Kontrollprobe

Als qualitätssichernde Maßnahme ist eine Probe mit bekannten VOC-Gehalt sowie bekanntem Ausgasungsdiagramm als Kontrollstandard regelmäßig zu analysieren, das Ausgasungsdiagramm ist zu erstellen und die % Wiederfindungsrate zum Sollwert (siehe Kapitel 10.3) ist zu ermitteln. Das Ausgasungsdiagramm sollte nur ein Peakmaximum für VOC aufweisen (Hinweis: 2. Peakmaximum über 700 °C für VOC deutet auf Undichtigkeit bzw. kühlere Stellen im System hin).

- | Die Kontrollprobe ist zumindest zu Beginn und am Ende einer Messserie zu analysieren und die Wiederfindungsrate sowie der Diagrammverlauf sind zu bewerten (Empfehlung: alle 20 Proben eine Kontrollprobenanalyse).
- | Die Wiederfindung sollte im Bereich zwischen 80–120 %, bezogen auf den Sollwert, liegen.
- | Je nach verwendetem Kontrollmaterial resultieren im Ausgasungsdiagramm ein Peakmaximum oder zwei Peakmaxima mit einem höheren Primärpeak sowie sekundären kleineren Peaks bei etwas höherer Temperatur (ca. 550 °C).
- | Es sollte kein Peakmaximum für VOC im Bereich > 900 °C auftreten (Undichtigkeit).

8.3.7 Blindwerte – Leerversuch

Nach Ausheizen der Quarzrohre und Schiffchen bei 1.000 °C wird ein Leerversuch mit denselben Einstellungen (hinsichtlich Gasmischung, Gasvolumenströme, Aufheizrate analog den Messbedingungen) für die Proben durchgeführt. Beim Leerversuch wird ein ausgeheiztes Porzellanschiffchen ohne Probeneinwaage dem Ausgasungsversuch unterzogen und analog den Proben ausgewertet.

- I Ein Leerversuch ist zumindest zu Beginn und am Ende einer Messserie durchzuführen (Empfehlung: alle 10 Proben ein Leerversuch) und für jede neue Charge an Quarzwolle notwendig.

9 AUSWERTUNG UND ERGEBNISANGABE

9.1 Auswertung

Bei der Auswertung erfolgt die Angabe der Ergebnisse für Gase bez. auf Normbedingungen (bei 20 °C, 1.013 mbar). Es erfolgt keine Berücksichtigung allfälliger Wassergehalte bei Gasangaben.

Die Aufzeichnung der Konzentrationsverläufe von VOC mittels FID sowie CO und CO₂ mittels NDIR (PG250) erfolgt im Intervall von t₀ (Anfangsstartpunkt, Raumtemperatur max. 35 °C) bis t₁ (Endpunkt; bei Erreichen von 1.000 °C).

Die Auswertung sämtlicher Daten (Temperatur, VOC via FID-Signal, sowie CO, CO₂) erfolgt durch numerische Integration. Die numerische Integration kann manuell mittels Auswertesystemen (Excel) programmiert werden bzw. automationsunterstützt durch Auswertesoftware erfolgen.

Bei der manuellen Integration mittels Auswertesoftware (Excel) wird zu Beginn der Versuche jeweils zum Startzeitpunkt t₀ = 0 sowie c_i(t₀) = 0 angesetzt und für den nächstfolgenden Datenpunkt wird der Mittelwert der ausgegebenen Konzentrationswerte herangezogen (hier: Delta t von 15 sec.). Analog wird mit den Messwerten für die Temperatur (Gas sowie Probe) verfahren.

*Formel 4:
Integration des
Konzentrationsverlaufes
für VOC, CO, CO₂
während der
Versuchsdauer.*

$$m_i = \frac{\dot{V}}{m_{Probe}} \int_0^{t_{end}} c_i(t) dt$$

m _i	freigesetzte Menge jeder Komponente in mg/kg TM
m _{Probe}	Probeneinwaage in kg (Bezug: Trockenmasse 105 °C)
\dot{V}	Gasvolumenstrom (Bezug: Normbedingungen 20 °C, 1.013 mbar), in Nm ³ /s
c _i (t)	gemessene Konzentration jeder Komponente i in mg/Nm ³ (Bezug: Normbedingungen 20 °C, 1.013 mbar)
T	Versuchsdauer in Sekunden (s)

$$m_i [\text{mg} / \text{kg TM}] = \frac{\text{ppm} \cdot M [\text{g} / \text{mol}]}{10^6 \cdot V_M [\text{l} / \text{mol}]} \frac{1000 \cdot 1000 \cdot \dot{V} [\text{Nm}^3 / \text{s}] \cdot 15 [\text{s}]}{m_{\text{Probe}} [\text{g}]} \cdot 1000$$

Formel 4:
Umrechnung ppm
Gaskomponente i in
mg/kg TM.

m_i freigesetzte Menge jeder Komponente in mg/kg TM
 ppm parts per million (Vol ppm Gas, Ausgabe Gerät)
 Hinweis: Umrechnung Vol.-% Gas in Mol oder Vol Gas – Umrechnungsfaktor: 102
 m_{Probe} Probeneinwaage in g (Bezug: Trockenmasse 105 °C).
 \dot{V} Gasvolumenstrom (Bezug: Normbedingungen 20 °C, 1.013 mbar), in Nm³/s
 M Molmasse in g/mol
 V_M Molvolumen in l/mol (Bezug Normbedingungen 20 °C; 1.013 mbar)
 15 hier: Integrationsintervall 15 Sekunden (s)

Hinweis: Der FID wird üblicherweise mit Propan kalibriert, als Einheit der Ausgabe resultieren ppm Volumenkonzentration Propanäquivalente. Die Umrechnung der Propanäquivalente in die Massenkonzentration mg C/Nm³ (bei 20 °C, 1.013 mbar) erfolgt nach Messbereichsbereinigung durch Multiplikation mit dem Faktor (36/24,06).

$$m_v [\text{mg} / \text{Nm}^3] = C_{V(\text{C}_3\text{H}_8)} [\text{ppm}] \frac{3 \cdot M_C [\text{g} / \text{mol}]}{V_M [\text{l} / \text{mol}]} = C_{V(\text{C}_3\text{H}_8)} \frac{3 \cdot 12}{24,06}$$

Formel 5:
Umrechnung Propan-
volumenkonzentration
(ppm Propan-
äquivalente) in die
Massenkonzentration in
mg/Nm³ (20 °C,
1.013 mbar).

m_v freigesetzte Menge als Kohlenstoff, in mg C/Nm³
 $C_{V(\text{C}_3\text{H}_8)}$ Volumenkonzentration Propanäquivalente, in ppm C₃H₈
 M_C Molmasse von Kohlenstoff, in g/mol
 V_M Molvolumen in l/mol (Bezug Normbedingungen 20 °C; 1.013 mbar)

9.2 Darstellung der Ausgasungsdiagramme

Die grafische Darstellung erfolgt für jeweils gleiche Zeitintervalle (Temperatur, FID, PG250 – hier z. B. 15 sec.); falls nötig sind die Daten im Vorfeld linear auf eine Zeitskala zu interpolieren.

Auf der Abszisse (x-Achse) wird die Zeit bzw. Proben-Temperatur aufgetragen, auf der Ordinate (y-Achse) erfolgt die Darstellung der Konzentration an VOC in mg C/kg TM bzw. der Konzentration an CO, CO₂ in %, bezogen auf die Trockenmasse.

Optional kann die Darstellung des tatsächlichen Temperaturverlaufes auf der Sekundärachse erfolgen (Zweck: Kontrolle der Linearität).

9.3 Ergebnisbericht

Im Ergebnisbericht sind alle relevanten Eingangsdaten (Gasvolumenströme, Aufheizrate, Gasmischung, Temperaturverlauf, Verlauf VOC, Verlauf CO, CO₂) zu dokumentieren:

Üblicherweise ist der Mittelwert aus n = 2 unabhängigen Bestimmungen, gerundet auf 2 signifikante Stellen, im Ergebnisbericht anzugeben.

Angaben im Ergebnisbericht:

- | Angabe der Trockenmasse in % bei 105 °C (bezogen auf die Probe zum Zeitpunkt der Einwaage für den Ausgasungsversuch)
- | Dokumentation der Einwaage (in g bzw. in g TM) für den Ausgasungsversuch
- | VOC-Gehalt in mg C/kg Ersatzrohstoff und mg C/kg TM
- | Dokumentation der eingestellten Gasvolumina
- | Dokumentation der Verweilzeit/Versuchsdauer
- | Dokumentation der Temperaturrampe bei der Versuchsdurchführung

10 QUALITÄTSSICHERNDE MAßNAHMEN UND DEREN DOKUMENTATION

10.1 Plausibilitätscheck

Zu Beginn der Messungen sind Leerversuche durchzuführen und die Gerätejustierungen zu überprüfen, insbesondere sind systematische Verschiebungen der Anzeigesignale in den negativen Bereich zu identifizieren und durch entsprechende Kalibration der Geräte auszugleichen.

Die Datenreihen innerhalb jeder Messung für t₀ (Start) bis t₁ (Ende) sind auf negative Werte zu prüfen und eine allfällige Auswirkung derselben ist zu protokollieren. Falls nötig sind die Messungen, nach erneuter Gerätekalibration und allfälligen Leerwertmessungen zu wiederholen.

10.2 Bestimmungs- und Nachweisgrenzen

Bestimmungs- und Nachweisgrenzen sind durch mehrfache Bestimmungen der Leerwerte zu berechnen.

Nachweisgrenze: 3-fache Standardabweichung des Leerwertes (z. B. in mg VOC, angegeben als mg C/kg TM, bezogen auf eine Einwaage von 1,3 g Trockenmasse).

Bestimmungsgrenze: 10-fache Standardabweichung des Leerwertes (z. B. in mg VOC, angegeben als mg C/kg TM, bezogen auf eine Einwaage von 1,3 g Trockenmasse).

10.3 Überprüfung der Richtigkeit

Da es sich bei der Durchführung von Ausgasungsversuchen um eine Konventionmethode handelt, ist die Einhaltung der beschriebenen Messbedingungen von hoher Relevanz.

Die Überprüfung der Richtigkeit kann nur durch Vergleichsmessungen zwischen unabhängigen Labors, z. B. durch Analyse von homogenisierten Kontrollproben in mehreren Labors erfolgen.

Da ein theoretischer Wert nicht verfügbar ist, dient als Zielwert (Targetwert oder Sollwert) für die Kontrollprobe der ausreißerbereinigte Mittelwert über die Ergebnisse unabhängiger Labors, welche nach dem o. a. Verfahren arbeiten.

10.4 Präzision bei Wiederholmessungen

Zur Bestimmung der Präzision (Wiederholbarkeit) des Verfahrens in einem Labor sind unabhängige Bestimmungen unter Wiederholbedingungen durchzuführen.

- | Die relative Standardabweichung bei unabhängigen Bestimmungen sollte im Regelfall unter 20 % liegen.

Empfohlen wird die Durchführung von jeweils $n = 2$ unabhängigen Messungen pro Probe und die Abgabe von Mittelwerten.

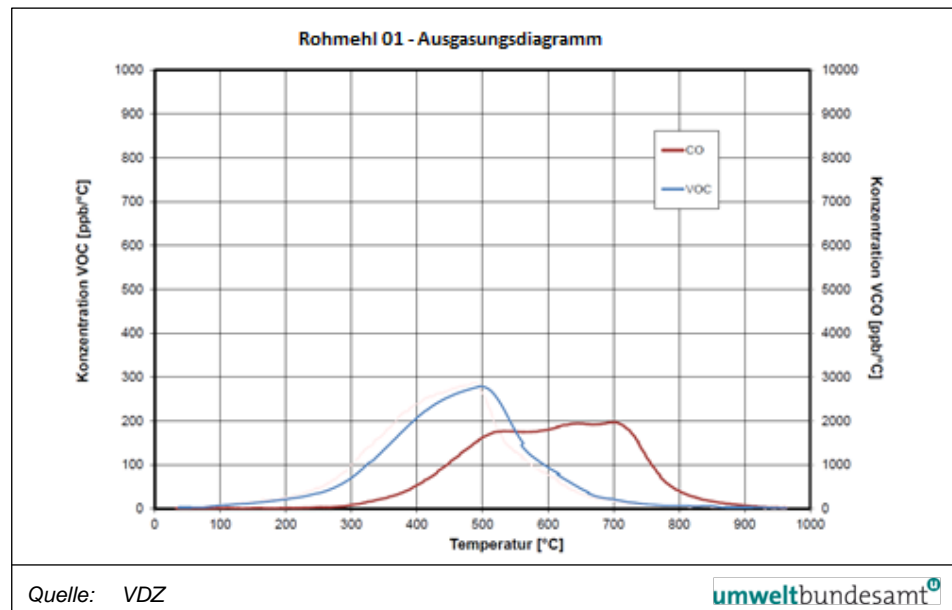
- | Zur Bestimmung der Langzeit-Präzision des Verfahrens können die Ergebnisse der Analysen einer homogenen Kontrollprobe herangezogen werden.

11 ANHANG

11.1 Ausgasungsdiagramme – Musterbeispiel

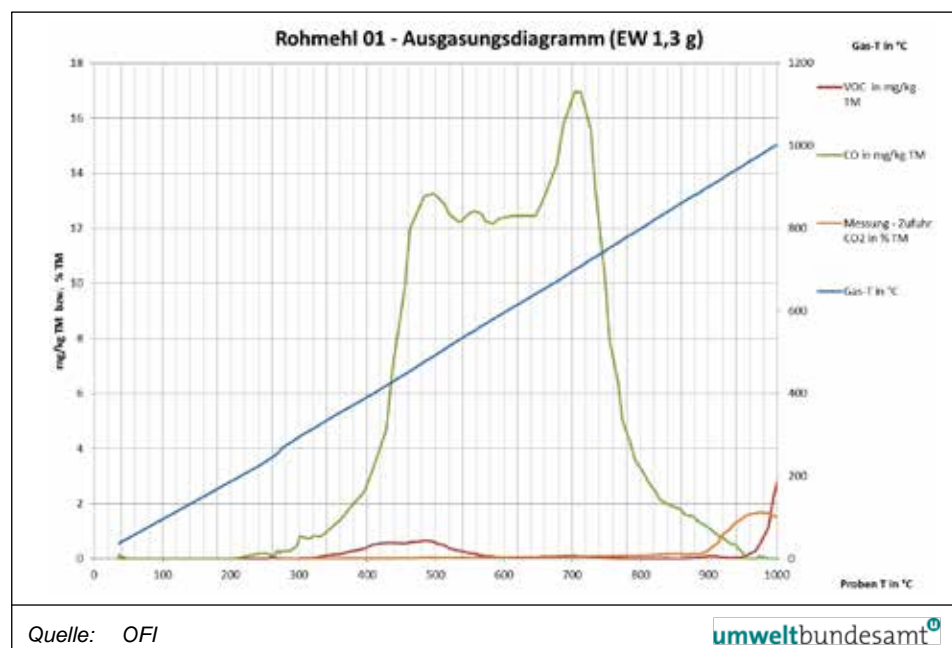
In nachfolgenden Abbildungen sind beispielhafte Ausgasungsdiagramme von Rohmehl dargestellt.

Abbildung 4:
Ausgasungsdiagramm
Rohmehl 01 – Detail
(Gaszusammensetzung
3 Vol.-% O₂, 30 Vol.-%
CO₂, 67 Vol.-% N₂);
Abszisse: Temperatur
über der Probe. (© VDZ)



In der Abbildung ist ein Peakmaximum an VOC im Bereich von etwa 500 °C zu sehen, anschließend der Peak für CO. Es sind keinerlei Auffälligkeiten im Diagramm zu beobachten.

Abbildung 5:
Ausgasungsdiagramm
Rohmehl 01 – Detail
(Gaszusammensetzung
3 Vol.-% O₂, 30 Vol.-%
CO₂, 67 Vol.-% N₂).



Auffällig an o. a. Abbildung ist der zweite Anstieg der Konzentration an VOC in mg C/kg TM im oberen Temperaturbereich, welcher beim Konzentrationsmaximum des freigesetzten Kohlendioxidpeaks (CO₂) (hier bei etwa 950 °C) beginnt.

Aufgrund des 2. Peakanstieges für VOC bei > 700 °C kann darauf geschlossen werden, dass beim Messaufbau Ausgasungsversuch die Verbindungen zum Detektionssystem FID überprüft werden sollten.

Es sind die Isolierungen und allfälligen Heizsysteme für die Quarzrohre und Übergangsstücke nach dem Ausgang des Hochtemperatur-Rohrofens zu begutachten und die beheizten Leitungen für den FID zu kontrollieren.

Nach Beseitigung von allfälligen kühleren Stellen sind die Apparatur entsprechend zusammensetzen und eine Analyse der Kontrollprobe durchzuführen.

Nach Erhalt eines ordnungsgemäßen Ausgasungsdiagramms und entsprechenden Werten für VOC der Kontrollprobe können die Messungen fortgeführt werden.

11.2 Ausgasungsdiagramme – Leerwertbestimmung

Wird nach Durchführung der Messungen zur Verifizierung der Arbeitsanweisung ergänzt.

11.3 Ausgasungsdiagramm – Kontrollprobe

Wird nach Durchführung der Messungen zur Verifizierung der Arbeitsanweisung ergänzt.

Umweltbundesamt GmbH

Spittelauer Lände 5
1090 Wien/Österreich

Tel.: +43-(0)1-313 04

Fax: +43-(0)1-313 04/5400

office@umweltbundesamt.at

www.umweltbundesamt.at

Die vorliegende Arbeitsanweisung (1. Ausgabe) beschreibt die Durchführung von Ausgasungsversuchen zur Ermittlung des Gehaltes an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC), welche während des Aufheizens einer Festprobe freigesetzt werden.

Mittels eines Ausgasungsversuchs werden die Vorgänge bei der Vorwärmung des Rohmehls in der Zementanlage im Labor simuliert. Die Ergebnisse geben Hinweise auf den geeigneten Aufgabeort des Ersatzrohstoffes und die spezifische Emission im Abgas.