



**VTT**

# Päästömittausten haasteet alhaisilla pitoisuustasoilla

Ilmansuojelupäivät 2019  
Johtava tutkija  
Tuula Pellikka, VTT

15/08/2019 VTT – beyond the obvious



**VTT**

## Esityksen sisältö

- Päästömittaukset:
  - jatkuvatoimiset mittausvaatimukset (continuous emission monitoring systems, CEMS)
  - kertaluonteiset mittaukset
- BAT-AEL-päästötasoista ja uusista mittausvaatimuksista
- Mitä tulevaisuudessa?
- Esimerkkejä EMPIR-hankkeista
  - Sulf-Norm
  - Heroes

15/08/2019 VTT – beyond the obvious

## Teollisuuden päästöjen mittaaminen

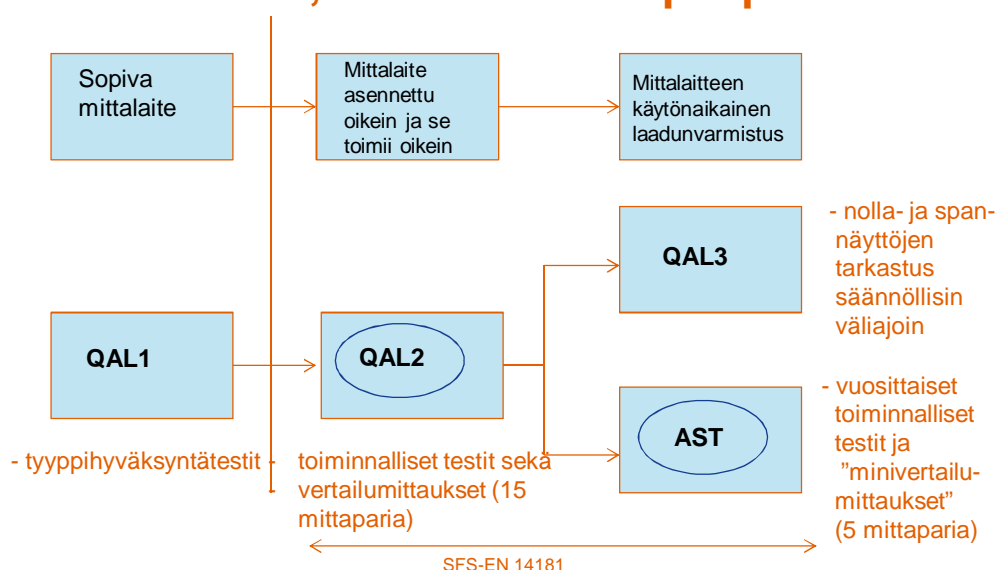
**VTT**

- Tyypillisesti päästöt mitataan useimmista kohteista (voimalaitokset, jätteenpoltto) kiinteästi asennetuilla, jatkuvatoimisilla analysointilaitteilla, Continuous Emission Monitoring Systems, CEMS, joista käytetään myös nimitystä AMS (Automated Measuring Systems)
- CEMS:ien (uudet asennukset) on oltava tyyppihyväksytyjä EN 15267-3-mukaisesti
- **CEMS:ien mittaustekniikkaa ei ole rajattu mitenkään!**
- **Mutta, CEMS:ien laadunvarmistus ja kalibrointi tehdään standardireferenssimenetelmien (SRM) avulla ja niiden mittaustekniikat, mukaan lukien toiminnalliset kriteerit, on tarkkaan määritelty niiden omassa eurooppalaisissa EN-standardeissa**



15/08/2019 VTT – beyond the obvious

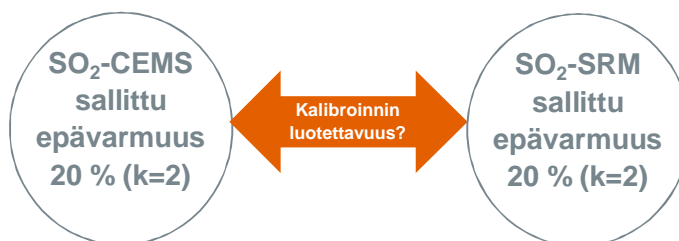
## Kiinteästi asennettujen mittalaitteiden laadunvarmistus, SFS-EN 14181-pääperiaatteet

**VTT**


## CEMS:ien laadunvarmistus, vertailumittaukset (QAL2 ja AST) ulkopuolisen mittaajan kanssa

**VTT**

- Päästömittaajalla oltava laadukkaat, jäljitetyt kalibroidut mittalaitteet, osaava henkilöstö ja akkreditointi EN ISO/IEC 17025:n mukaisesti
- Mittaukset tehtävä EN- standardireferenssimenetelmien (SRM) ohjeita seuraten
- SRM:n epävarmuuden on (olisi!) oltava luonnollisesti pienempi kuin sen, mitä CEMS:n epävarmuudelta vaaditaan, vain näin voidaan tehdä luotettavat kalibroinnit, mutta...



15/08/2019 VTT – beyond the obvious

## BAT-vertailuasiakirjat

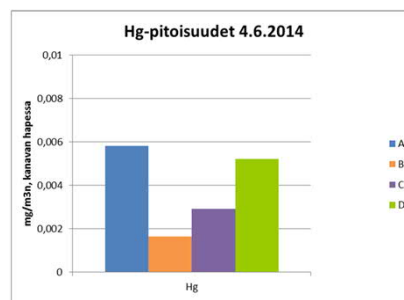
**VTT**

- BAT-vertailuasiakirjojen (BAT Reference document (BREF)) tärkein osa ovat BAT-päätelmät (BAT-conclusions)
- BAT-päätelmissä esitetään mm. päätelmät parhaista käytettävissä olevista tekniikoista ja niihin liittyvät BAT-AEL-päästötasot (Associated Emission Level)
- BREF-dokumentteja:
  - LCP-BREF (Large Combustion Plant), päivitys hyväksytty 2017
  - WI-BREF (Waste incineration), päivitys hyväksytty 6/2019

15/08/2019 VTT – beyond the obvious

## BAT-AEL-päästötasoista (1)

- BAT-AEL-päästötasoja käytetään lähtökohtana laitoksen lupia määrättäessä
- Esimerkiksi kiinteää biomassaa ja/tai turvetta polttavalle laitokselle elohopean päästötasot ovat  $<1-5 \mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n})$  (kolmen peräkkäisen näytteenoton (min. 30 min) keskiarvo)
- Viereisessä kuvassa esimerkki vuoden 2014 vertailumittausten tuloksista, josta näkyy mitattujen Hg-pitoisuuksien vaihtelu
- Tällä hetkellä päästömittausstandardeissa on keskitytty pääosin näytteenottoon ja kemiallisen analyysituloksen varmistamista ei ole juurikaan huomioitu



15/08/2019 VTT – beyond the obvious

## BAT-AEL-päästötasoista (2)

- Keskustelua käydään (ainakin standardisointityöryhmissä):
  - miten BAT-tasot on mitattu, siitä ei ole tietoa?
  - kuinka luotettavia ovat jäsenmaiden lähettämät tiedot, sillä usein käytössä on vain pieni datajoukko
  - BAT-päästötasojen yhteydessä ei ole mainittu/huomioitu mittauksissa aina mukana olevaa mittausepävarmuutta

15/08/2019 VTT – beyond the obvious

## BAT-vertailuasiakirjat - uusia mittausvelvoitteita

- Uusia mittausvelvoitteita on esitetty muun muassa seuraaville komponenteille:
  - $\text{AsH}_3$  ja  $\text{SbH}_3$
  - Kloori ja klooridioksidi
  - Formaldehydi
  - $\text{H}_2\text{S}$
  - TRS
  - $\text{SO}_3$
- Näille komponenteille ei ole olemassa eurooppalaista EN-standardia tai muuta kansainvälistä standardia (ISO)
- Kuinka mittaukset tulisi tehdä, jotta saadaan maittain vertailukelpoisia tuloksia?

15/08/2019 VTT – beyond the obvious

## Mittausepävarmuuden huomiointi

- Kun mitattua pitoisuutta verrataan laitokselle annettuun raja-arvoon, miten mittauksiin aina sisältyvä epävarmuus huomioidaan?
- Esimerkiksi Tanskassa ei huomioida lainkaan, Suomessa epävarmuus vähennetään mitatusta pitoisuudesta
- **Päästöraja-arvojen pienentyessä oikein määritetyllä mittausepävarmuudella ja sillä, miten se huomioidaan, on entistä suurempi merkitys!**

15/08/2019 VTT – beyond the obvious

## Epävarmuuskriteereitä CEMS-mittauksille sellaisille komponenteille, joille ko. vaatimusta ei ole direktiivissä

VTT

Uncertainty requirements for continuous monitoring (AMS)

Status January 2019

	Germany	UK	France	The Netherlands	Italy	Denmark	Sweden	Finland
component	P in %	P in %	P in %	P in %	P in %	P in %	P in %	P in %
HCHO								
NH <sub>3</sub>	40	30	40	40	40 % < 20 mg/m <sup>3</sup> 10 % for > 20 mg/m <sup>3</sup>	40		40
Hg	40	15		40		40		40
O <sub>2</sub>	6*	0,5 %vol	15**		10 % of 21 %vol	6*		
CO <sub>2</sub>	6*				10 % of 25 %vol	6*		
N <sub>2</sub> O	20			40				
H <sub>2</sub> O	30*	20	30***		30 % of 25 %vol	30*		
CH <sub>4</sub>	30			40				

\* EN 15259, 8.3 Note 10 for periodic measurement as percentage of measurement range

\*\* of the reference value

\*\*\* of the measured value

..

Lähde: CEN/TC264/Task Force Emissions, N107

15/08/2019 VTT – beyond the obvious

## Mitä jatkossa?

VTT

- Nykyisten tekniikoiden ja mittausmenetelmien parantaminen siten, että niillä voidaan mitata tulevaisuuden alhaisia pitoisuustasoja?
- Uusien tekniikoiden ja mittausmenetelmien kehittäminen?
- Voitaisiko toimia niin, ettei alhaisia pitoisuuksia tarvitsisi mitata lainkaan?
  - Mittaamisen sijaan tarkasteltaisiin puhdistinlaitteiden toimintaa sekä sitä, että CEMS:t toimii?

15/08/2019 VTT – beyond the obvious

## Mitä jatkossa?

- Unohdetaanko termit limit of detection (LOD) ja limit of quantification (LOQ) ja keskitytään vain (realistisiin) epävarmuuskriteereihin?
- Pitäisikö muuttaa epävarmuusvaatimuksia? Nykyisillä standardireferenssimenetelmillä ei päästä alhaisilla pitoisuuksilla niin pieniin epävarmuuksiin mitä direktiivissä vaaditaan
- Useat Euroopan maa (mm. Ranska ja UK) ovat laatimassa ns. alhaisen pitoisuuden määritelmää eri komponenteille ja tätä pitoisuutta pienemmillä pitoisuuksilla sallitaan suuremmat epävarmuudet kuin mitä standardit esittävät

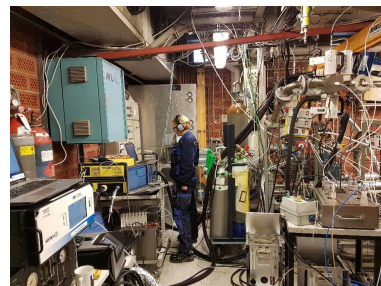


## Esimerkkejä EMPIR- hankkeista

(the European Metrology  
Program for Innovation  
and Research)

## Sulf-Norm-hankkeen tutkimuksia

- EU-Sulf-Norm-hankkeessa tehtiin vuonna 2017 SO<sub>2</sub>-vertailumittaukset. Mittausmenetelminä olivat:
  - kuplitusmenetelmä (EN 14791), (SRM-menetelmä SO<sub>2</sub>:lle)
  - FTIR (analyysi kuumista ja kosteista kaasuista)
  - UV-fluoresenssi & laimennussondi
  - NDIR & kondenssikuivain sekä NDIR & permeaatiokuivain



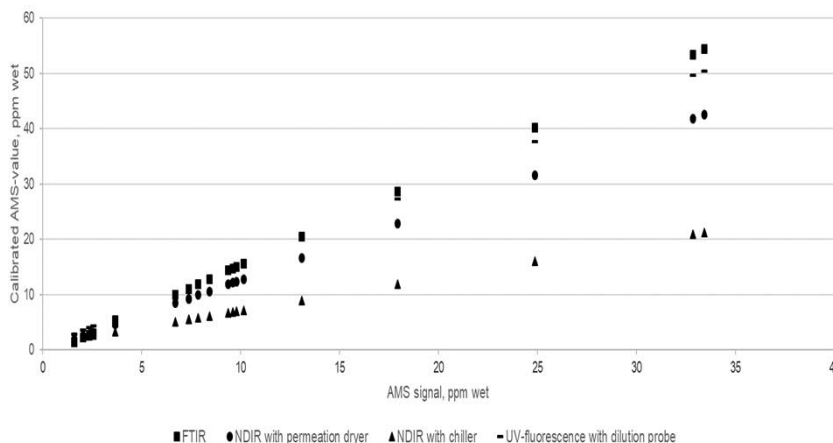
## Sulf-Norm-hankkeen tulokset

- Tutkimuksessa verrattiin jatkuvatoimisia SO<sub>2</sub>-mittalaitteita standardireferenssimenetelmään (SRM) EN 14791, tilastollinen käsittely EN 14793-standardin ohjeita seuraten
- Mitattu pitoisuusalue oli ~2- 800 mg/m<sup>3</sup>(n), näytteitä otettiin 26 kpl, jokaisella menetelmällä kaksi mittauslinjaa
- Kaikki tutkitut menetelmät täyttivät vaihtoehtoiselle menetelmälle asetetut kriteerit (Alternative Method, AM), jolloin niitä voidaan käyttää SRM-menetelmän sijasta. Huom! Ainoa poikkeus on NDIR ja kondenssikuivain pitoisuusalueella 0-200 mg/m<sup>3</sup>(n), tämä yhdistelmä ei täytä kriteereitä!
- Enemmän ko. tutkimuksesta löytyy artikkelista: Pellikka, T. et al, JAWMA, <https://doi.org/10.1080/10962247.2019.1640809>



## Esimerkki SO<sub>2</sub>-CEMS:in QAL2-funktioista, jotka on määritetty eri mittaus- ja kaasun kuivausmenetelmillä (Sulf-Norm-hanke)

VTT



15/08/2019 VTT – beyond the obvious

## Heroes-hanke

**EMPIR**  **EURAMET** 

The EMPIR initiative is co-funded by the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and the EMPIR Participating States

- “Determining new Uncertainty Requirements for Increasingly Stringent Legislative HCl Industrial Emission Limits”
- Projektin kesto 6/2019- 6/2022, partnerit: UK, FR, FIN, CZ
- IE-direktiivin HCl-päästörajat ovat 10 mg/m<sup>3</sup>(n) ja mittausepävarmuusvaatimus tälle pitoisuustasolle 30 % (k=2)  
Nyt esim. WI-BREF-päästötasoina on 2-6 mg/m<sup>3</sup>(n)
- Epävarmuudet eivät käyttydy lineaarisesti, vaan ne ovat tyypillisesti suurempia alemmilla pitoisuustasoilla
- Heroes-hankkeen tavoitteena on selvittää laajojen tutkimusten avulla, mikä on saavutettavissa oleva mittausepävarmuus alemmilla pitoisuustasoilla

15/08/2019 VTT – beyond the obvious

VTT

# bey<sup>o</sup>nd

the obvious

Tuula Pellikka  
tuula.pellikka@vtt.fi  
+358 40 583 1868

@VTTFinland

[www.vtt.fi](http://www.vtt.fi)

15/08/2019