

Neue Anforderungen an die Überwachung von Quecksilberemissionen in Rauchgasen

Thorsten Noll
Geschäftsfeldleiter TA Luft und IED-Anlagen
Immissionsschutz
TÜV Rheinland Energy GmbH

Gliederung des Vortrags

- Quecksilber – Risiko für Mensch und Umwelt
- Begrenzung von Quecksilberemissionen aus industriellen Quellen
- Überwachung von Quecksilberemissionen
- Zusammenfassung und Ausblick

Quecksilberemissionen aus Rauchgasen

Neue Anforderung an die Überwachung

Quecksilber – Risiko für Mensch und Umwelt

- Quecksilber (Hg) ist ein hochtoxisches Schwermetall
- unter Raumtemperatur flüssig
- Vorkommen in der Umwelt als metallisches Quecksilber, sowie als anorganische und organische Quecksilberverbindungen
- Spezies unterscheiden sich deutlich in Umweltverhalten und Toxizität
- Aufnahme beim Menschen erfolgt hauptsächlich durch die Nahrung (Fisch und Meerestiere)
- Anreicherung im fetthaltigem Gewebe (Methylquecksilber)



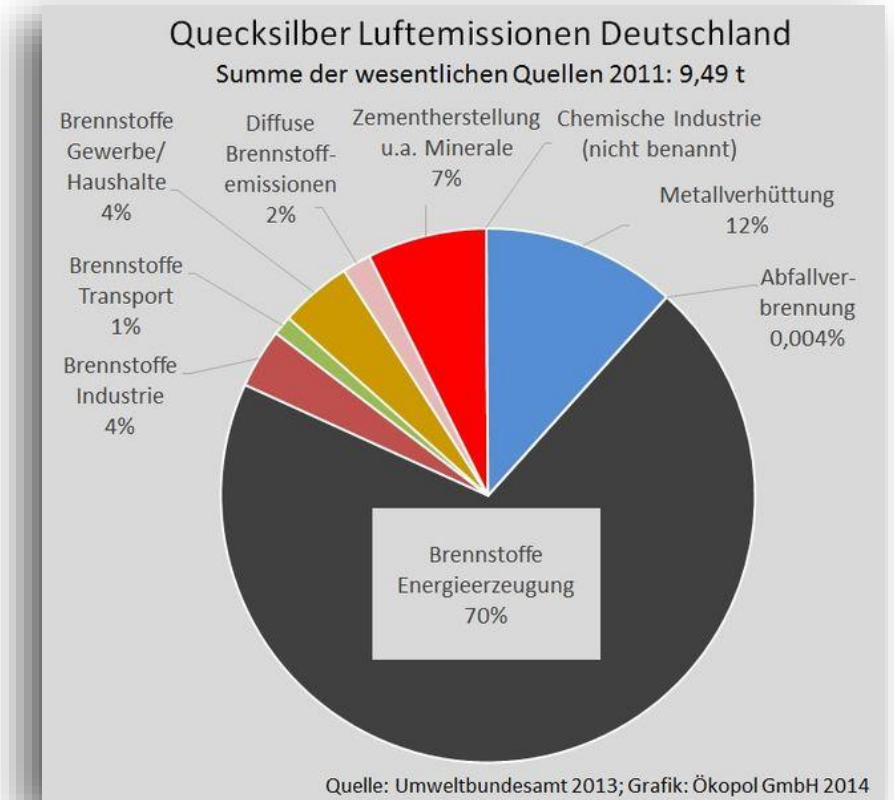
Quelle: www.umweltbundesamt.de

Quecksilberemissionen aus Rauchgasen

Neue Anforderung an die Überwachung

Quecksilber – Risiko für Mensch und Umwelt

- Quecksilberemissionen entstehen durch:
 - natürliche Prozesse
 - Vulkanausbrüche
 - auftauen von gefrorener Biomasse in Permafrostböden
 - anthropogenen Prozesse:
 - Goldbergbau
 - Energiewirtschaft (Kohleverbrennung)
 - Zementwerke
 - Nichteisenmetallhütten
 - Stahlerzeugung
 - Chloralkaliindustrie



Quecksilberemissionen aus Rauchgasen

Neue Anforderung an die Überwachung

Begrenzung von Quecksilberemissionen

- Minamata Konvention vom 18. Mai 2017
- *Ziel:*
Schutz der menschlichen Gesundheit und Umwelt vor anthropogen verursachten Quecksilberemissionen
- Vermeidung und Begrenzung der Hg Emissionen erfolgt EU-weit durch die Richtlinie 2010/75/EU vom 24. November 2010
- Verbindliche Anwendung von BVT-Merkblätter
- Nationale Umsetzung durch 13., 17. und 44. BImSchV, sowie TA Luft
- Anpassung der nationalen Regelwerke beim Fortschreiten des Standes der Technik

Quecksilberemissionen aus Rauchgasen

Neue Anforderung an die Überwachung

Begrenzung von Quecksilberemissionen

| Anlagenart | eingesetzte Brennstoffe | Emissionsgrenzwerte | | |
|--|-------------------------------------|---|--------------------------|--------------------------|
| | | JMW [mg/m ³] | TMW [mg/m ³] | HMW [mg/m ³] |
| Großfeuerungsanlagen (13. BImSchV) | feste Brennstoffe | 0,002 (50 bis < 300 MW) 0,001 (≥ 300 MW) | 0,02 | 0,04 |
| Abfallverbrennungsanlagen (17. BImSchV) | Abfall | 0,01 | 0,03 | 0,05 |
| Anlagen zur Herstellung von Zementklinker oder Zementen, sowie Anlagen zum Brennen von Kalk, bei denen Abfälle mitverbrannt werden (17. BImSchV) | Abfall | - | 0,03 | 0,05 |
| BVT Abfallverbrennungsanlagen | Abfall | - | < 0,005 bis 0,02 | < 0,015 bis 0,035/0,040 |
| Mittelgroße Feuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen (44. BImSchV) | fossile Brennstoffe und Holzabfälle | - | 0,05 | - |
| Anlagen im Regelungsbereich der TA Luft (Massenstrom > 0,05 g/h) | - | - | 0,01 | - |

Quecksilberemissionen aus Rauchgasen

Neue Anforderung an die Überwachung

Überwachung von Quecksilberemissionen

- Quecksilberkonzentrationen in Rauchgasen können auf unterschiedliche Weise bestimmt werden:
 - kontinuierliche Emissionsüberwachung^{*)}
(automatisch mit QAL1 zertifizierten Emissionsmesseinrichtungen / www.qal1.de)
 - periodische Einzelmessungen
(manuelle Ermittlung innerhalb eines gesetzlichen Zyklus mit Standardreferenzmessverfahren)
 - Diskontinuierliche Langzeitprobenahme

^{*)} Ausnahmemöglichkeiten sind in den BImSchV`en vorhanden:

- §18 Abs. 7 der 13. BImSchV
- §16 Abs. 8 der 17. BImSchV

Quecksilberemissionen aus Rauchgasen

Neue Anforderung an die Überwachung

Überwachung von Quecksilberemissionen

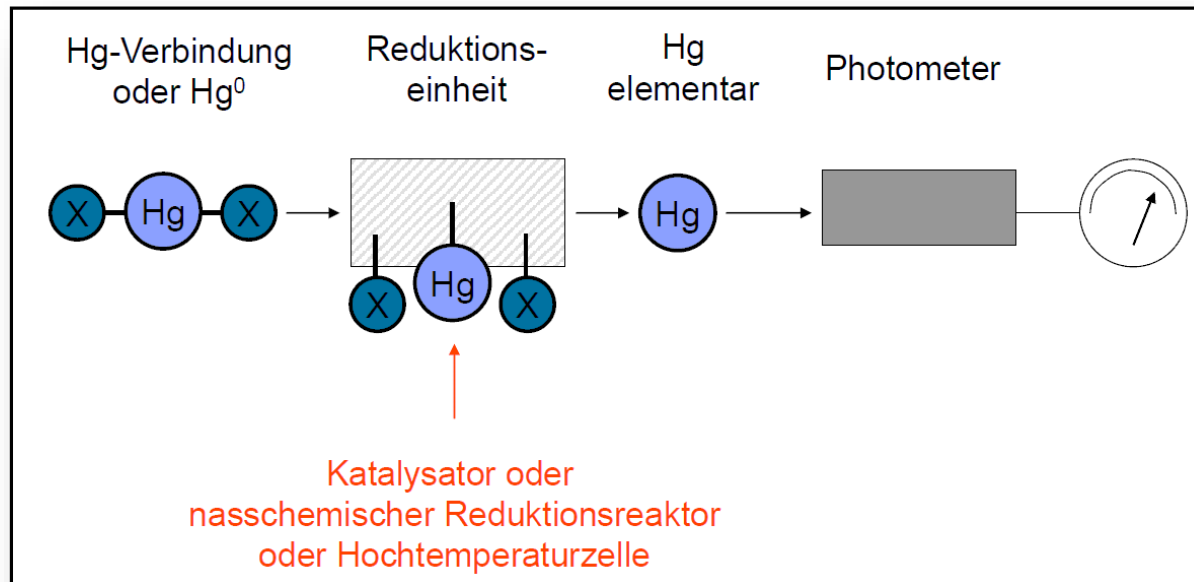
- Bindungsformen von Quecksilberemissionen in Rauchgasen:
 - oxidiert (z.B. als HgCl_2 , HgBr_2) Hg^{2+} (ionisiert)
 - metallisch (dampfförmig) Hg^0 (elementar)
- überwiegender Anteil liegt in oxidiertem Form vor
- Verhältnis ist nicht konstant, sondern schwankend
- beim Einsatz von AMS Konvertierung von oxidiertem in elementares Quecksilber erforderlich

Quecksilberemissionen aus Rauchgasen

Neue Anforderung an die Überwachung

Überwachung von Quecksilberemissionen

- beim Einsatz von AMS Konvertierung von oxidiertem in elementares Quecksilber



→ oftmals ein Problem in der Praxis!

Quecksilberemissionen aus Rauchgasen

Neue Anforderung an die Überwachung

kontinuierliche Überwachung von Quecksilberemissionen

- Mindestanforderungen an kontinuierliche Hg Emissionsmesseinrichtungen
 - Zertifizierung nach DIN EN 15267 (QAL1)
 - Allgemeine Qualitätssichernde Maßnahmen nach DIN EN 14181
 - QAL2 / AST
 - QAL3
 - Qualitätssichernde Maßnahmen von Quecksilberemissionsmesseinrichtungen nach prEN 14884:
“Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration: Automatische Messeinrichtungen”

Quecksilberemissionen aus Rauchgasen

Neue Anforderung an die Überwachung

kontinuierliche Überwachung von Quecksilberemissionen

- Mindestanforderungen an kontinuierliche Hg Emissionsmeseinrichtungen
 - Zertifizierungsbereich von AMS:
 - 0 bis max. 1,5fache des Tagesgrenzwert (Abfallverbrennungsanlagen)
 - 0 bis max. 2,5fache des Tagesgrenzwert (Großfeuerungsanlagen)
 - Anforderung an die Messunsicherheit nach nationalen BImSchV'en
 - Gesamtunsicherheit max. 40% des TGW
 - Anforderung an die Messunsicherheit nach DIN EN 15267-3
 - Gesamtunsicherheit max. 75% des Budgets
 - Neuinstallationen (von AMS) müssen Anforderung an den Zertifizierungsbereich einhalten (DIN EN 14181)

Quecksilberemissionen aus Rauchgasen

Neue Anforderung an die Überwachung

kontinuierliche Überwachung von Quecksilberemissionen

- Übersicht über QAL1 zertifizierte Emissionsmesseinrichtungen

| Messeinrichtung | Hersteller | Reduktionseinheit | Zertifizierungsbereich [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] | Wartungsintervall |
|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|--|-------------------|
| Thermo Fisher Scientific | Mercury Freedom System | Thermokatalysator | 0 – 30 | 4 Wochen |
| MERCEM 300Z | Sick AG | Hochtemperaturkonvertierung | 0 – 10 | 3 Monate |
| AR602/Hg | Opsis AB | Thermokatalysator | 0 – 45 | 2 Monate |
| AR602/NHg | Opsis AB | Thermokatalysator | 0 – 45 | 3 Monate |
| SM-4 | Mercury Instruments GmbH | Thermokatalysator | 0 – 30 | 4 Wochen |
| HM-1400 TRX2 | Durag GmbH | Thermokatalysator | 0 – 45 | 3 Monate |

Quecksilberemissionen aus Rauchgasen

Neue Anforderung an die Überwachung

Diskontinuierliche (manuelle) Überwachung von Quecksilberemissionen

- diskontinuierlich mit SRM Verfahren nach DIN EN 13211 (Juni 2001)
 - Mindestanforderung an SRM:
Nachweisgrenze <10% des zu überwachenden Emissionsgrenzwertes
(Nr. 5.3.2.3 TA Luft vom 18. August 2021)
 - Aktuelle Nachweisgrenze nach DIN EN 13211: 2,6 µg/m³
 - Erforderliche Neubewertung des SRM durch neue und abgesenkte Emissionsgrenzwerte
 - Geforderte Nachweisgrenze des SRM:
 - ≤ 1 µg/m³ (Anlagen der TA Luft)
 - ≤ 2 µg/m³ (Anlagen der 13. BImSchV)
 - ≤ 3 µg/m³ (Anlagen der 17. BImSchV)
 - ≤ 5 µg/m³ (Anlagen der 44. BImSchV)

Quecksilberemissionen aus Rauchgasen

Neue Anforderung an die Überwachung

Diskontinuierliche (manuelle) Überwachung von Quecksilberemissionen

- diskontinuierlich mit SRM Verfahren nach DIN EN 13211 (Juni 2001)
 - Für die quantitative Überwachung der aktuellen Emissionsgrenzwerte sind die in 2001 festgestellten Verfahrenskenngrößen nicht mehr ausreichend
 - Kalibrierung auf Basis der Leistungskenngrößen aus 2001 ist nicht ausreichend
 - Weiterentwicklung und Verbesserung der Referenzmethode durch Messinstitute (Quelle: VDI-EE 3868)
 - Aktuelle Leistungskenngrößen:
 - Teilstromverfahren: $0,34 \mu\text{g}/\text{m}^3$
 - Vollstromverfahren: $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Quecksilberemissionen aus Rauchgasen

Neue Anforderung an die Überwachung

Diskontinuierliche Langzeitprobenahme

- Alternativverfahren nach CEN/TS 17286 (Sorben Traps)
- Teilstromentnahme und Sammlung des elementaren und ionisierten Quecksilbers in Adsorptionsröhrchen
- Durchflussraten zwischen 0,1 bis 2,0 l/min
- Messung erfolgt InSitu und als Doppelbestimmung
- keine Verluste in Probenahmeleitungen
- keine kontinuierliche Messung, sondern Mittelwert über die Probenahmezeit
- keine Erfassung von Emissionsspitzen



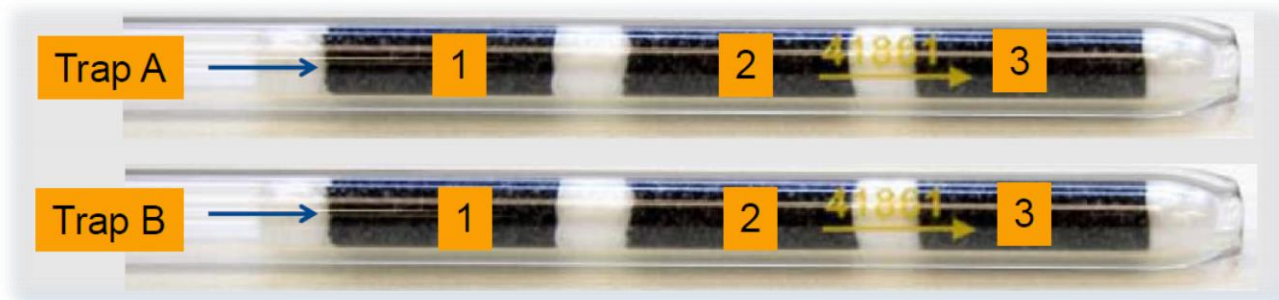
Quelle: <https://www.paulgothe.com/Quecksilber-MTP-Sonde>

Quecksilberemissionen aus Rauchgasen

Neue Anforderung an die Überwachung

Diskontinuierliche Langzeitprobenahme

- Adsorptionsröhrchen bestehen aus zwei oder drei Sektionen
 - Schicht 1: Probenahme Sektion
 - Schicht 2: Durchbruch Sektion
 - Schicht 3: Spike Sektion (*optional*)



Quecksilberemissionen aus Rauchgasen



Zusammenfassung und Ausblick

- Überblick über die derzeitige Leistungsfähigkeit des SRM Verfahren nach DIN EN 13211 (VDI-EE 3868)
- Ermittlung neuer Verfahrenskenngrößen und Überarbeitung der DIN EN 13211 erforderlich
- Alternativverfahren nach CEN/TS 17286 (Sorben Traps)
 - Einsatz als Langzeitprobenahme zur Überwachung des JMW an Anlagen der 13. BImSchV möglich
 - Einsatz als Langzeitprobenahme nach BVT Abfallverbrennung
 - derzeit keine Validierung als SRM Verfahren
- UBA Forschungsvorhaben gestartet, mit dem Ziel:
 - Ermittlung von neuen Verfahrenskenngrößen der Referenzmethode nach DIN EN 13211
 - Ermittlung von Verfahrenskenngrößen des Verfahrens nach CEN/TS 17286

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Thorsten Noll
TÜV Rheinland Energy GmbH
Geschäftsfeldleiter TA Luft und IED-Anlagen
Immissionsschutz
Am Grauen Stein
D-51105 Köln

Tel.: 0221 806-2489
Mobil: 0172 2020469
Fax.: 0221 806-1349
Email: thorsten.noll@de.tuv.com

