

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)



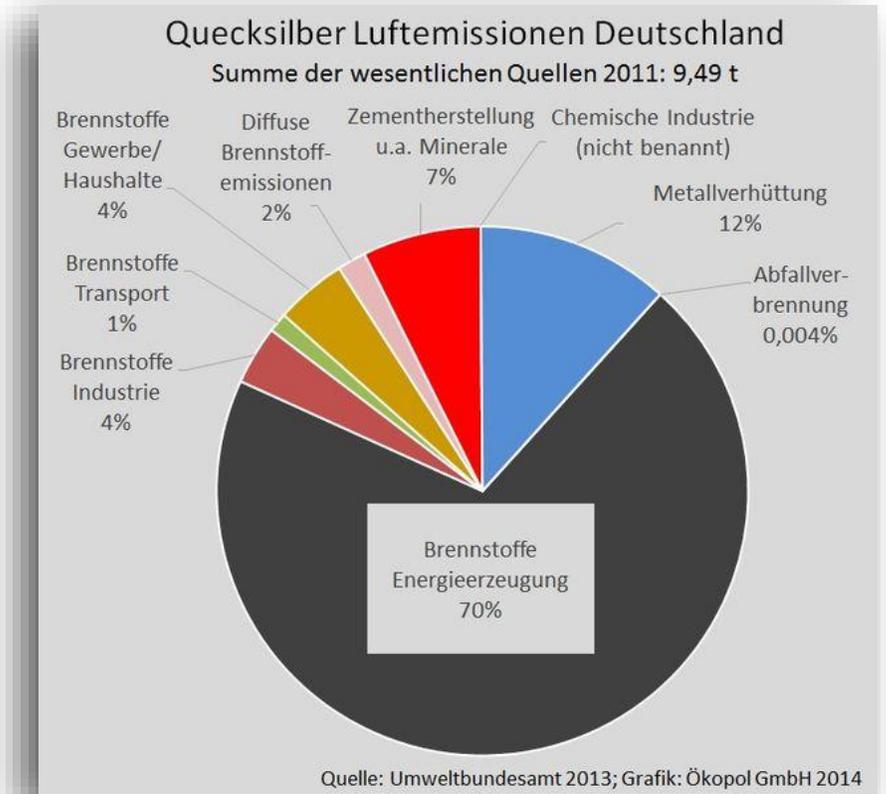
Quelle: www.umweltbundesamt.de

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

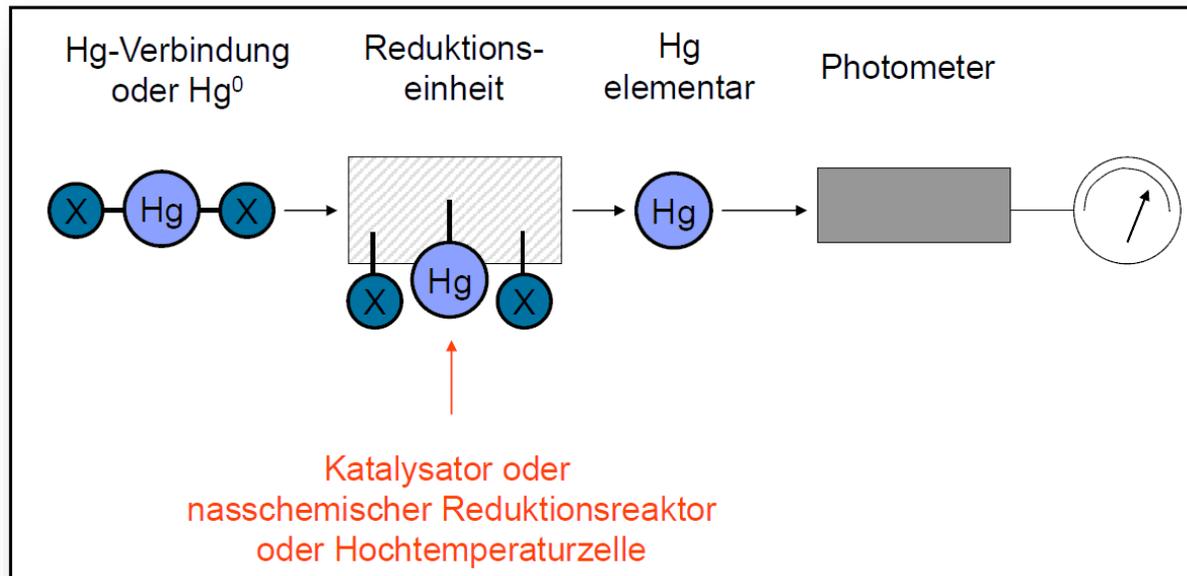
- Bindungsformen von Quecksilberemissionen in Rauchgasen:
 - oxidiert (z.B. als HgCl_2 , HgBr_2) Hg^{2+} (ionisiert)
 - metallisch (dampfförmig) Hg^0 (elementar)
- überwiegender Anteil liegt in oxidiertem Form vor
- Verhältnis ist nicht konstant, sondern schwankend
- beim Einsatz von AMS Konvertierung 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 µg/m³
 - Vollstromverfahren: 0,01 µg/m³

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



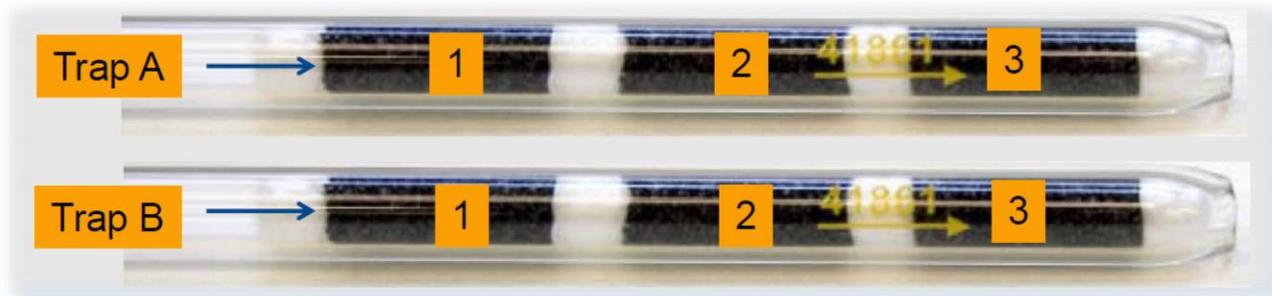
Quelle: <https://www.paulgothe.com/Quecksilber-MTP-Sonde>

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

