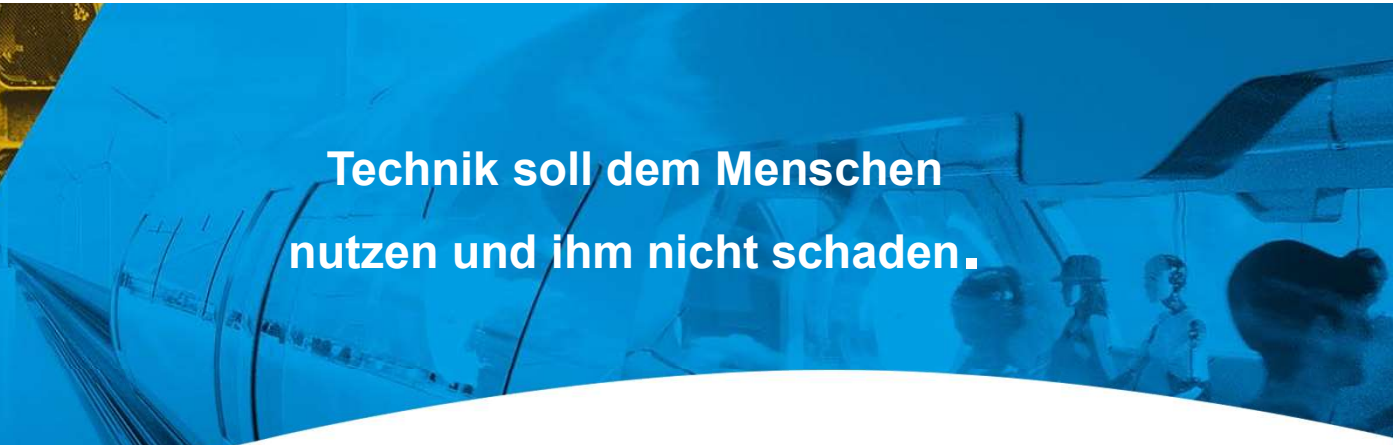




150
Jahre

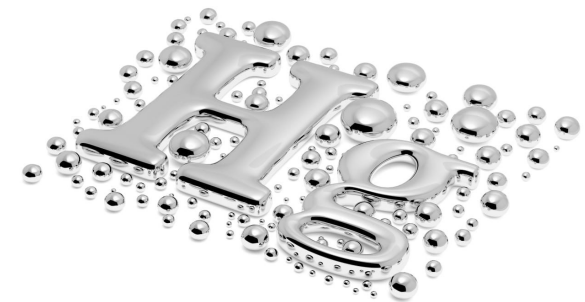


Technik soll dem Menschen
nutzen und ihm nicht schaden.

Messung von Quecksilber in geringen Konzentrationen – *Aktuelle Entwicklungen und Praxisbeispiele*

Thorsten Noll
Geschäftsfeldleiter TA-Luft und IED-Anlagen

TÜV Rheinland Energy GmbH
Immissionsschutz
Am Grauen Stein
51105 Köln



Gliederung des Vortrags



- Gesetzliche Anforderungen und Rahmenbedingungen
- Rechtssichere Bestimmung von Emissionen
- Aktuelle Normungsaktivitäten
- Quecksilbermessung mit Sorbent-Traps nach DIN CEN/TS 17286
- Erste Erfahrungen im Rahmen eines UBA-Projektes

Gesetzliche Anforderungen und Rahmenbedingungen



Gesetzliche Anforderungen und Rahmenbedingungen

Anlagenart	eingesetzte Brennstoffe	Emissionsgrenzwerte		
		JMW [mg/m ³]	TMW [mg/m ³]	HMW [mg/m ³]
<u>13. BImSchV</u> (Großfeuerungsanlagen)	feste Brennstoffe ausgenommen Biobrennstoffe	0,002 (50 bis < 300 MW) 0,001 (≥ 300 MW)	0,02	0,04
<u>13. BImSchV</u> (Großfeuerungsanlagen)	Biobrennstoffe	0,01	0,005	0,01
<u>17. BImSchV</u> (Abfallverbrennungsanlagen)	Abfall	0,01	0,03	0,05
<u>17. BImSchV</u> (Anlagen zur Herstellung von Zementklinker oder Zementen, sowie Anlagen zum Brennen von Kalk, bei denen Abfälle mitverbrannt werden)	Abfall	-	0,03	0,05
<u>Entwurf zur 17. BImSchV</u>	Abfall	0,005	0,01	0,035
<u>44. BImSchV</u> (Mittelgroße Feuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen)	fossile Brennstoffe und Holzabfälle	-	0,05	-
<u>Anlagen im Regelungsbereich der TA Luft</u> (Allgemeiner Grenzwert nach Nr. 5.2.2)	-	-	0,01	-

Gesetzliche Anforderungen und Rahmenbedingungen

Anlagenart	eingesetzte Brennstoffe	Emissionsgrenzwerte		
		JMW [mg/m ³]	TMW [mg/m ³]	HMW [mg/m ³]
<u>13. BImSchV</u> (Großfeuerungsanlagen)	feste Brennstoffe ausgenommen Biobrennstoffe	0,002 (50 bis < 300 MW) 0,001 (≥ 300 MW)	0,02	0,04
<u>13. BImSchV</u> (Großfeuerungsanlagen)	Biobrennstoffe	0,01	0,005	0,01
<u>17. BImSchV</u> (Abfallverbrennungsanlagen)	Abfall	0,01	0,03	0,05
<u>17. BImSchV</u> (Anlagen zur Herstellung von Zementklinker oder Zementen, sowie Anlagen zum Brennen von Kalk, bei denen Abfälle mitverbrannt werden)	Abfall	-	0,03	0,05
<u>Entwurf zur 17. BImSchV</u>	Abfall	0,005	0,01	0,035
<u>44. BImSchV</u> (Mittelgroße Feuerungs-, Gasturbinen- und Verbrennungsmotoranlagen)	fossile Brennstoffe und Holzabfälle	-	0,05	-
<u>Anlagen im Regelungsbereich der TA Luft</u> (Allgemeiner Grenzwert nach Nr. 5.2.2)	-	-	0,01	-

Gesetzliche Anforderungen und Rahmenbedingungen

Überwachung der Quecksilberemissionen

- manuelle Bestimmung (periodische Einzelmessungen)
- Standardreferenzmessverfahren
- kontinuierliche Bestimmung
- QAL1 zertifizierte Emissionsmesseinrichtungen (www.qal1.de)
- diskontinuierliche Langzeitprobenahme
- Auf Antrag zur Überwachung von JMW (§ 18 Abs. 8 13. BImSchV)
- BVT Abfallverbrennung vom 12. November 2019 (BVT 4 und 31)
- Novellierung der 17. BImSchV (Auf Antrag als Alternative zur kontinuierlichen Überwachung)



Rechtssichere Bestimmung von Emissionen

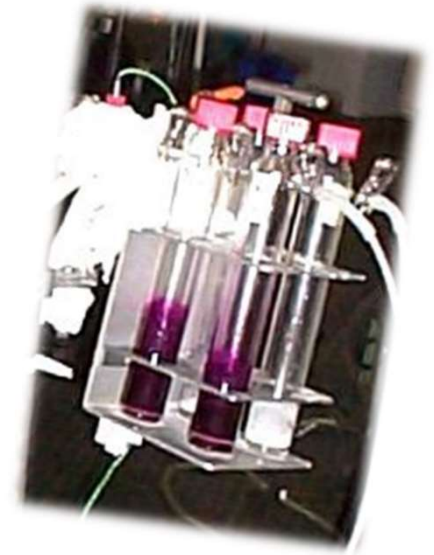
Allgemeine Anforderungen an manuelle Messverfahren

- Einsatz von Standardreferenzmessverfahren (SRM)
- Stand der Messtechnik (5.3.2.3 TA Luft)
- Nachweisgrenze des Verfahrens $< 10\%$ als der zu überwachende Emissionsgrenzwert (i.d.R. TMW)
- Definition Nachweisgrenze:
Grenze bis zu der eine Messgröße qualitativ bestimmbar ist (ja/nein).
- Definition Bestimmungsgrenze:
Kleinste Konzentration einer Messgröße, die quantitativ bestimmbar ist.
- Finden Anwendung bei:
 - Messung zur Feststellung der Emissionen
 - Vergleichs- und Kalibriermessungen von automatischen Emissionsmeseinrichtungen

Rechtssichere Bestimmung von Emissionen

Manuelles Messverfahren zur Bestimmung von Quecksilberemissionen

- Manuelle Quecksilbermessung mittels Standardreferenzmessverfahren
- DIN EN 13211:2001
- Validierter Anwendungsbereich zwischen $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $0,5 \text{ mg}/\text{m}^3$
- Isokinetische Probenahme mit Abscheidung des partikelförmigen Quecksilbers
- Adsorption des filtergängigen Quecksilbers in Waschflaschen (Voll- oder Teilstromprobenahme) in
 - Kaliumpermanganat – Schwefelsäure-Lösung ($\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$ – Lösung)
 - Kaliumdichromat – Salpersäurelösung ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{HNO}_3$ – Lösung)
- Nachweisgrenze ($\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$ – Lösung) $2,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- Nachweisgrenze bei einem TMW von $0,03 \text{ mg}/\text{m}^3$ muss **$< 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$**



Rechtssichere Bestimmung von Emissionen

Manuelles Messverfahren zur Bestimmung von Quecksilberemissionen

- Geforderte Nachweisgrenzen bei verschärften Emissionsgrenzwerten
 - Anlagen der TA Luft $\leq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$
 - Anlagen der 13. BImSchV $\leq 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$
 - Anlagen der (aktuellen) 17. BImSchV $\leq 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$
 - Anlagen der (novellierten) 17. BImSchV $\leq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$
 - Anlagen der 44. BImSchV $\leq 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- Die im Standardreferenzmessverfahren (SRM) ausgewiesene NWG erfüllt an einigen Anlagenarten nur sehr knapp die Anforderungen an die NWG
- Erforderliche Neubewertung des SRM nach DIN EN 13211 aufgrund von verschärften Grenzwerten

Rechtssichere Bestimmung von Emissionen

Anforderungen an automatische Messverfahren

- Automatische (kontinuierliche) Messung mit QAL1 zertifizierten Emissionsmeseinrichtungen
- Zur behördlichen Emissionsüberwachung muss eine Messeinrichtung:
 - nach Richtlinienreihe DIN EN 15267 Teil 1 bis 4 eignungsgeprüft und zertifiziert sein
 - Bekanntgabe im Bundesanzeiger und veröffentlicht unter www.qal1.de
- Anforderungen an die Gesamtmessunsicherheit
 - IED Richtlinie (2010/75/EU) 40% (bezogen auf den TMW)
 - 13. und 17. BImSchV 40% (bezogen auf den TMW)
 - DIN EN 15267 **max. 75%** des Budgets der einschlägigen Verordnungen
- Bestimmung der Gesamtunsicherheit der Messeinrichtung im Rahmen der Zertifizierung

Rechtssichere Bestimmung von Emissionen

Anforderungen an automatische Messverfahren

Anlagenspezifische Anforderungen am Beispiel von bestehenden Anlagen der novellierten 17. BImSchV

- Für den Parameter:

TA Luft	Grenzwert sinkt von 50 µg/m ³ auf 10 µg/m ³	→ Reduktion 80 %
13. BImSchV	Grenzwert sinkt von 30 µg/m ³ auf 20 µg/m ³	→ Reduktion 33 %
17. BImSchV	Grenzwert sinkt von 30 µg/m ³ auf 10 µg/m ³	→ Reduktion 67 %

- Beispiel Hg an Anlagen der 17. BImSchV:

- Aktuelle 17. BImSchV: $40\% \times 75\% \times 0,03 \text{ mg/m}^3 = 0,009 \text{ mg/m}^3$
- Entwurf der novellierten 17. BImSchV: $40\% \times 75\% \times 0,01 \text{ mg/m}^3 = 0,003 \text{ mg/m}^3$

- Quecksilbermesseinrichtungen sind bereits verfügbar, die einen entsprechenden Zertifizierungsbereich besitzen, der für die Überwachung von verschärften Grenzwerten geeignet ist.
- Möglicher Austausch der vorhandenen Hg Messeinrichtungen erforderlich, falls Anforderungen der AST und QAL2 nicht erfüllt werden.

Aktuelle Normungsaktivitäten

VDI-EE 3868 Blatt 2 (August 2022)

- Manuelles Verfahren zur Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration nach DIN EN 13211
- Expertenempfehlung: Möglichkeiten der Leistungssteigerung des Verfahrens

DIN EN 14884 (Februar 2023)

- Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration:
Automatische Messeinrichtungen
- Durchführung von qualitätssichernden Maßnahmen bei der kontinuierlichen Bestimmung der Gesamtquecksilberkonzentration

DIN CEN/TS 17286 (Juli 2019)

- Emissionen aus stationären Quellen – Quecksilbermonitoring mit Sorptionsfallen
- Alternativverfahren zur DIN EN 13211

Aktuelle Normungsaktivitäten

VDI-EE 3868 Blatt 2 (August 2022)

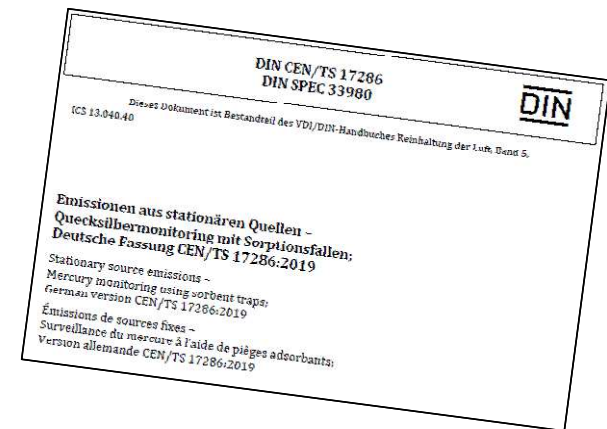
- Weiterentwicklung des Stand der Technik / Messtechnik
- Notwendige Überarbeitung der DIN EN 13211 durch CEN/TC 264 (Air Quality/WG8) erforderlich
- Überblick über den derzeitigen Stand der Leistungsfähigkeit des Verfahrens nach DIN EN 13211
- Möglichkeiten der Leistungssteigerung durch Anwendung der VDI-EE
- Erreichbare Leistungskenngrößen durch Anwendung der VDI-EE:

Probenahme nach DIN EN 13211	Probenahmenvolumen in l	Nachweisgrenze in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Bestimmungsgrenze in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Teilstromverfahren	60	0,34	1,0
Vollstromverfahren	600	0,01	0,03

Quecksilbermessung mit Sorbent-Traps nach CEN/TS 17286

CEN/TS 17286:2019

- Quecksilbermessung mit Sorptionsfallen (Sorbent-Traps)
- weitgehend identisch mit US EPA Methode 30B
- Bestimmung der Summe von elementarem (Hg^0) und oxidiertem Quecksilber (Hg^{2+})
- Anwendungsbereich:
 - 0,1 bis 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg
 - geringe Partikelkonzentrationen bis $< 100 \text{ mg}/\text{m}^3$
 - Kurz- (periodisch) und Langzeitmessungen (kontinuierlich)
- Validierung des Verfahrens steht noch aus
- **Ziel:** Alternativverfahren zur DIN EN 13211



Quecksilbermessung mit Sorbent-Traps nach CEN/TS 17286

CEN/TS 17286:2019

- Teilstromentnahme und Sammlung auf zwei parallel angeordneten Adsorptionsröhrchen
- Anordnung der Adsorptionsröhrchen im Rauchgasstrom
- beheizte Probenahmesonde zur Vermeidung von Kondensatbildung in den Sorptionsfallen
- Probenahme erfolgt immer als Doppelbestimmung
- Durchflussraten zwischen 0,1 bis 2,0 l/min
- nicht isokinetische Probenahme

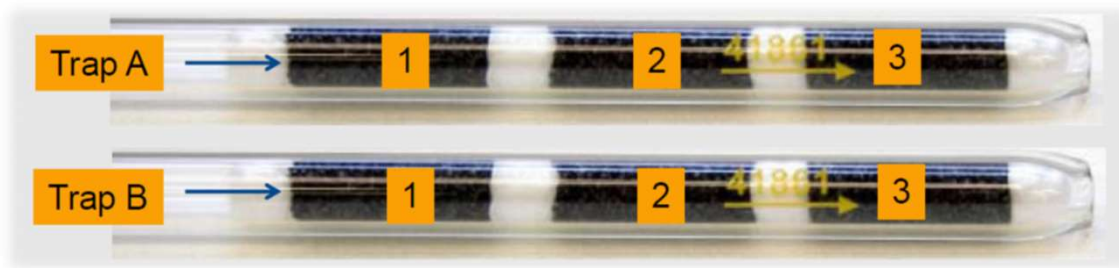


Quelle: <https://www.paulgothe.com/Quecksilber-MTP-Sonde>

Quecksilbermessung mit Sorbent-Traps nach CEN/TS 17286

Qualitätssicherung nach CEN/TS 17286:2019

- Adsorptionsröhrchen bestehen aus drei Sektionen
 - Schicht 1: Probenahme-Sektion
 - Schicht 2: Durchbruch-Sektion
 - Schicht 3: Spike-Sektion

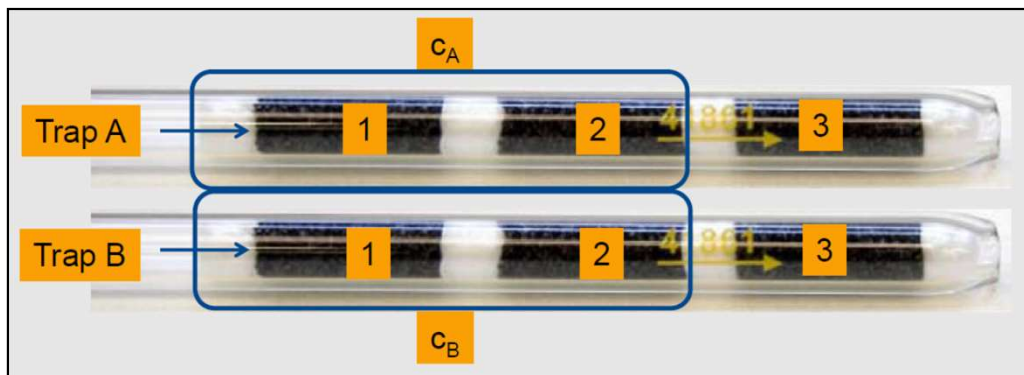


- Mehrstufiges Verfahren zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle nach CEN/TS 17286:2019

Quecksilbermessung mit Sorbent-Traps nach CEN/TS 17286

Qualitätssicherung nach CEN/TS 17286:2019

- Folgende Kriterien für die Doppelbestimmung müssen erfüllt werden:
 - *rel. Abw. (RD) ≤ 10% bei Hg-Konzentrationen > 1 µg/m³*
 - *rel. Abw. (RD) ≤ 20% bei Hg-Konzentrationen ≤ 1 µg/m³*
 - *oder wenn Differenz $|c_A - c_B| ≤ 0,03 \text{ µg/m}^3$*

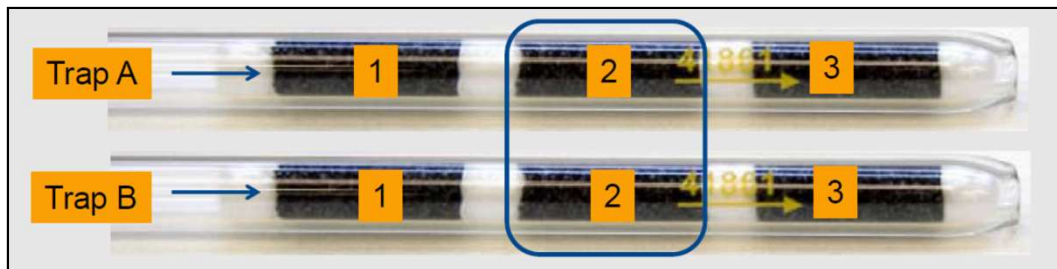


Quecksilbermessung mit Sorbent-Traps nach CEN/TS 17286

Qualitätssicherung nach CEN/TS 17286:2019

- Folgende Kriterien für den Durchbruch müssen erfüllt werden:

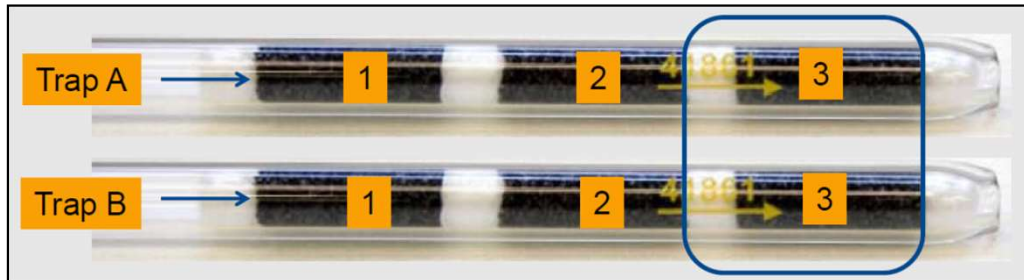
- $Durchbruch = \frac{m_2}{m_1} * 100\% \leq 10\%$ bei Hg-Konzentrationen $> 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- $Durchbruch = \frac{m_2}{m_1} * 100\% \leq 20\%$ bei Hg-Konzentrationen $\leq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- $Durchbruch = \frac{m_2}{m_1} * 100\% \leq 50\%$ bei Hg-Konzentrationen $\leq 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- *Kein Kriterium für Hg-Konzentrationen $\leq 0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$*



Quecksilbermessung mit Sorbent-Traps nach CEN/TS 17286

Qualitätssicherung nach CEN/TS 17286:2019

- Folgendes Kriterium für die Wiederfindungsrate muss erfüllt sein:
 - *Die Wiederfindung der vorgegebenen Hg-Konzentration in der 3. Schicht beträgt zwischen 75 und 125%*



Quecksilbermessung mit Sorbent-Traps nach CEN/TS 17286

CEN/TS 17286:2019

- Analyseverfahren ist nicht vorgeschrieben
 - Extraktion und Analyse mittels Kaltdampf-AAS *oder*
 - thermische Desorption
- Beispiel für die thermische Desorption mittels DMA-80 evo mit Autosamplern für bis zu 40 Proben



Quelle: Milestone SRL

Erste Erfahrungen im Rahmen eines UBA-Projektes

UBA Forschungsvorhaben

- Messen geringer Quecksilberkonzentrationen im Abgas von industriellen Prozessen
- Grundlage zur Überwachung zukünftig geringerer Emissionsgrenzwerte für Quecksilber
- Ziel des Forschungsvorhabens:
 - Ermittlung neuer Verfahrenskenngrößen für das Standardreferenzmessverfahren nach EN 13211
 - Prüfung hinsichtlich der Eignung des Alternativverfahrens nach CEN/TS 17286 (periodische Einzelmessungen und Kalibrierung von Emissionsmeseinrichtungen)
 - Ermittlung von Verfahrenskenngrößen für das Alternativverfahren
 - Vergleich der Ergebnisse beider Methoden und Bewertung der Gleichwertigkeit der Verfahren

Erste Erfahrungen im Rahmen eines UBA-Projektes

UBA Forschungsvorhaben

- Ringversuch mit drei bekannt gegebenen Messstellen nach § 29b BImSchG
- Auswahl von vier unterschiedlichen Industrieanlagen
 - Hg Konzentration im Bereich $< 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bis $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$
 - Anlagen mit unterschiedlicher Abgasmatrix (Feuchte und Temperatur)
 - Anforderungen der DIN EN 15259 werden erfüllt (Homogenität des Rauchgases)
 - Ausreichende Anzahl von Probenahmeöffnungen
- Ausgewählt wurden ein Zementwerk, ein Biomasseheizkraftwerk, eine Abfallverbrennungsanlage und ggf. ein Steinkohlekraftwerk
- 1. Messkampagne in 2022, 2.+3. Messkampagne in 2023 und 4. Messkampagne in 2024 geplant

Erste Erfahrungen im Rahmen eines UBA-Projektes

UBA Forschungsvorhaben

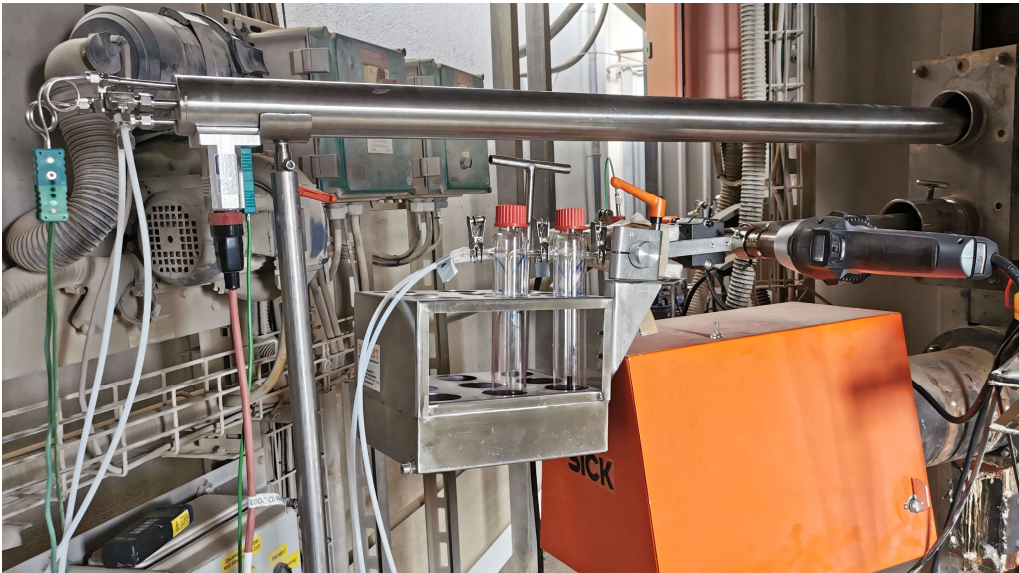
- je Anlage sind drei Messtage vorgesehen
- zeitgleiche Quecksilbermessung nach DIN EN 13211 und CEN/TS 17286
- je Messtag und Messinstitut werden mit jedem Verfahren 6 Messungen über 30 Minuten durchgeführt
- DIN EN 13211 (einfach) und CEN/TS 17286 (Doppelbestimmungen)
- Einmal pro Messtag (Messung Nr. 7) erfolgt eine Doppelbestimmung nach DIN EN 13211

Anlagenart	Anzahl der teilnehmenden § 29b BImSchG Messstellen	Anzahl der Messtage	Anzahl der Halbstundenmittelwerte pro Messtage	Anzahl der Halbstundenmittelwerte nach DIN EN 13211	Anzahl der Halbstundenmittelwerte nach CEN/TS 17286
1 (Zementwerk)	3	3	6	54 + 9	432
2 (Biomasseheizkraftwerk)	3	3	6	54 + 9	432
3 (Abfallverbrennungsanlage)	3	3	6	54 + 9	432
4 (ggf. Steinkohlekraftwerk)	3	3	6	54 + 9	432

Erste Erfahrungen im Rahmen eines UBA-Projektes

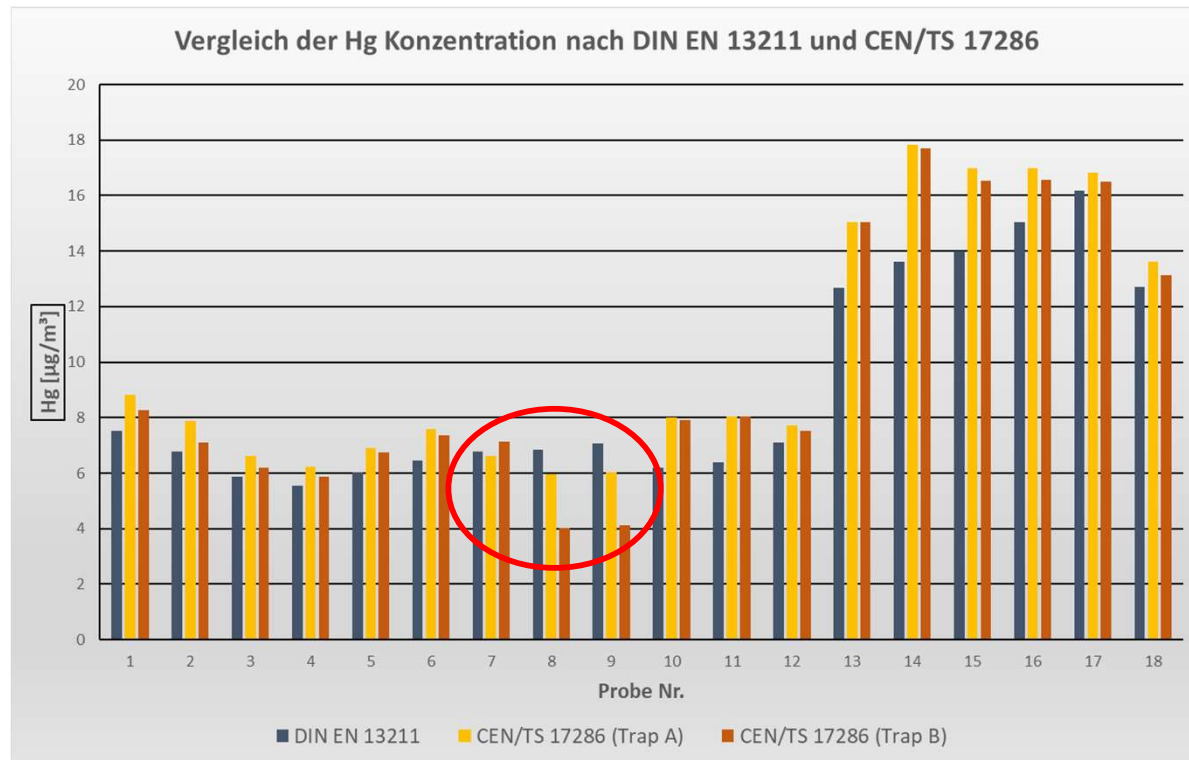
UBA Forschungsvorhaben

- 1. Messkampagne an einem Zementwerk in 09/2022
- Konzentrationsbereich zwischen 6 und 18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bei zwei unterschiedlichen Betriebszuständen (Verbund- und Direktbetrieb)



Erste Erfahrungen im Rahmen eines UBA-Projektes

UBA Forschungsvorhaben



- Untersuchte Betriebszustände: Verbundbetrieb (Tag 1+2) & Direktbetrieb (Tag 3)
- Konzentrationsbereich zwischen 6 und 18 µg/m³ (Norm, trocken)
- Messung Nr. 7, 8 und 9 wurden ausgeschlossen, da die Wiederfindungsrate zu gering war
- Verbrauch des Katalysatormaterial des Analysators
- Mögliche Ursache: iodierter Aktivkohle

Erste Erfahrungen im Rahmen eines UBA-Projektes

Vergleich der Verfahren nach DIN EN 13211 und CEN/TS 17286

DIN EN 13211

- geringere Materialkosten ↑
- 1 Analyse pro Probe ↑
- Zusätzliche Filteranalytik ↓
- umständlicheres Probenhandling ↓
- Probenaufbereitung vor Ort notwendig ↓
(Spülen, Entfärben und Umfüllen)

CEN/TS 17286

- Fehlende Routine und Erfahrung mit der Anwendung des Verfahrens ↓
- hohe Anschaffungskosten der Traps ↓
- 6 Einzelmessungen pro Probe ↓
- hoher Analyseaufwand ↓
- Keine zusätzliche Filteranalytik ↑
- keine Probenaufbereitung vor Ort notwendig ↑
- simples Handling bei der Probenahme ↑

Messung von Quecksilber in geringen Konzentrationen – *Aktuelle Entwicklungen und Praxisbeispiele*



Zusammenfassung und Ausblick

- Handlungsbedarf aufgrund von abgesenkten Emissionsgrenzwerten und deren rechtssichere Überwachung
- Ermittlung von neuen Verfahrenskenngrößen
- Notwendigkeit der Validierung der DIN EN 13211 in geringen Konzentrationsbereichen
- Verschärfte Anforderungen hinsichtlich der zulässigen Messunsicherheit bei der Zertifizierung von Emissionsmesseinrichtungen
- Alternatives Verfahren nach CEN/TS 17286 zur Überwachung von Quecksilberemissionen

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Thorsten Noll

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

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

