

Messung und Minderung von Quecksilberemissionen bei der thermischen Abfallbehandlung

H.-R. Paur, H. Büchele, Ch. Schrader, ITC; P. Bolin, Götaverken Miljö AB, Göteborg;
W. Winkler, Seefelder Messtechnik, Seefeld; W. Berkahn, Analysentechnik Salem

Einleitung

Unter den toxischen Schwermetallen ist Quecksilber eines der gefährlichsten Umweltgifte, das ernste Gesundheitsprobleme hervorruft. Der Gebrauch und die Emission von Quecksilber und seiner Verbindungen wird daher durch zahlreiche Gesetze begrenzt. In den letzten Jahren wurde Quecksilber aus vielen Produkten des täglichen Lebens entfernt [1]. Trotz intensiver Bemühungen, das Problemelement Quecksilber im Abfall zu vermeiden oder quecksilberbelastete Produkte getrennt durch Sammlungen zu erfassen, ist die Einhaltung der Grenzwerte für Quecksilber und die Messung von Quecksilber an Abfallverbrennungsanlagen weiterhin ein aktuelles und teilweise schwierig zu lösendes Problem. In zunehmendem Maß werden auch quecksilberhaltige Abfälle (z.B. Klärschlämme) durch sogenannte Mitverbrennung in Kohlekraftwerken entsorgt, deren Abgasreinigung nicht für die Rückhaltung von Quecksilber ausgelegt ist. Ein weiteres Problemfeld ist die Entsorgung quecksilberbelasteter Sonderabfälle (Altlasten, Rückstände), die meist durch untertägige Ablagerung erfolgt. Somit ergeben sich zahlreiche neue Fragestellungen im Bereich der Abgasreinigung und der Emissionsmesstechnik.

Quecksilber wird bei der Verbrennung von Abfällen nahezu vollständig in die Gasphase überführt, da die Quecksilberverbindungen bei den Temperaturen im Feuerraum zerfallen. Die Umsetzung des Elements mit Rauch-

gasinhaltsstoffen wie z.B. Chlorwasserstoff, erfolgt erst bei der Abkühlung des Rauchgases im Kessel und in den Filteranlagen. Bei der Verbrennung von Abfällen werden daher gasförmige Quecksilberverbindungen (z.B. HgCl_2) und elementares Quecksilber (Hg°) emittiert. Auf Grund der hohen HCl-Konzentration überwiegt im Rauchgas der Hausmüllverbrennung das zweiwertige Quecksilber. Bei der Verbrennung von Klärschlamm fällt dagegen mehr elementares Quecksilber an, da dort die HCl-Konzentration im Rauchgas niedrig ist. Bei der thermischen Behandlung quecksilberkontaminierter Böden entstehen Abgase, die sehr hohe Konzentrationen des Elements aufweisen.

Während das zweiwertige Quecksilber in üblichen Rauchgaswäschern weitgehend ausgewaschen wird, kann das Element wegen seiner schlechten Löslichkeit in wässrigen Lösungen nicht zurückgehalten werden. Ein weiteres Problem stellen die für Quecksilberemissionen typischen Spitzenkonzentrationen dar, die von Rauchgasreinigungssystemen nur unzureichend abgeschieden werden. Höhere Hg° -Konzentrationen oder kurzfristige Emissionsspitzen können zur Überschreitung der Emissionsgrenzwerte der 17. BImSchV (Abfallverbrennungsanlagen-Verordnung) führen, die Hg-Emissionen auf einen Halbstundenmittelwert von $50 \mu\text{g m}^{-3}$ begrenzt. Zusätzliche Minderungsmaßnahmen für Hg° werden daher eingesetzt wie z.B. Adsorptionsverfahren auf Aktivkohlebasis. Hierbei entstehen erneut Rückstände, die mit

Quecksilber verunreinigt sind [2]. Diese Rückstände werden meist als Sonderabfall endgelagert. Bei dieser Vorgehensweise bleibt einzuwenden, daß hiermit das Problem verlagert und damit nur teilweise gelöst wird. Eine andere Möglichkeit ist die erneute Verbrennung der kontaminierten Kohle, allerdings entsteht das Problem der Abscheidung des elementaren Quecksilbers erneut. Vorteilhafter wäre es, das Rauchgasreinigungssystem so auszurüsten, daß Quecksilber in rezyklierbarer Form anfällt oder nur eine geringe Abfallmenge einer endlagerfähigen Hg-Verbindung entsteht.

Im folgenden beschreiben wir die Entwicklung und die industrielle Umsetzung unserer Verfahren zur Messung und Abscheidung von Quecksilber bei der thermischen Abfallbehandlung.

Messung der Hg-Konzentration in Rauchgasen

Um die Quecksilberemission vollständig zu erfassen muss sowohl das zweiwertige als auch das elementare Quecksilber bestimmt werden. Da die Konzentrationen meist im ppb-Bereich ($\mu\text{g/m}_N^3$) liegen muß besonders auf die mögliche Verfälschung der Messwerte durch Adsorptionseffekte geachtet werden. Als Materialien empfehlen sich vor allem beheizte Teflonschläuche bzw. Glasrohre. Die Quecksilberchloridkonzentration kann außerdem leicht durch reduzierende Stoffe (z.B. Rauchgaskondensat) verfälscht werden. Auch hier schafft eine konsequente Beheizung der Messleitungen Abhilfe.

Zur Bestimmung der Gesamtkonzentration von Hg in Rauchgasen werden nach der VDI Richtlinie 3868 Waschflaschen mit schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung verwendet [3]. Alternativ ist die trockene Adsorptionsmethode [4] zu empfehlen. Durch Hintereinanderschalten eines HCl-impregnierten DOWEX-1x8-Iontauschers für HgCl_2 und von jodierter Aktivkohle für Hg° kann die Speziation leicht durchgeführt werden (Abb. 1). Nach erfolgter Probenahme werden die Adsorbentien getrennt aufgeschlossen und der Quecksilbergehalt durch Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bestimmt. Mit Hilfe dieser Methode wurden hinter dem Abgasreinigungssystem an der Müllverbrennungsanlage TAMARA und an einer Klärschlammverbrennungsanlage die Quecksilberkonzentrationen bestimmt:

Da bei der Hausmüllverbrennung (Abb. 2 links) vor allem zweiwertiges Quecksilber vorliegt, kann dieses gut im saueren Wäscher der TAMARA-Anlage ausgewa-

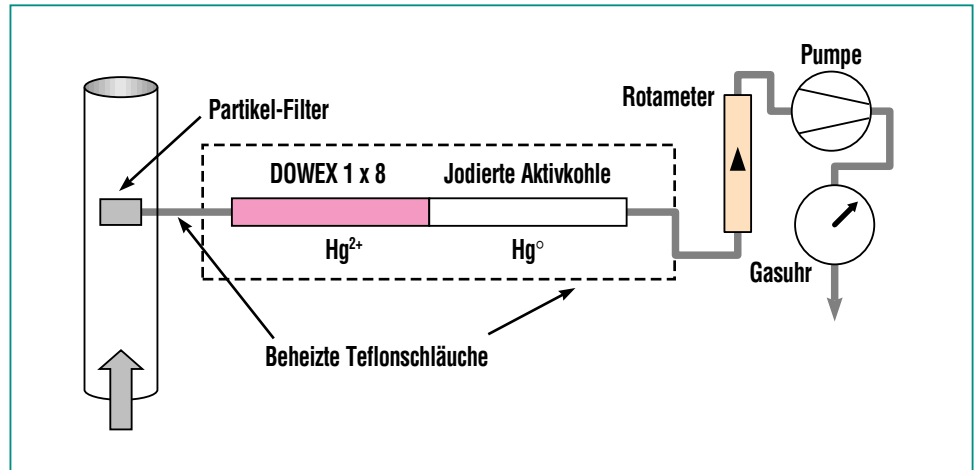


Abb. 1: Adsorptionsmethode zur Speziation von zweiwertigem und elementarem Quecksilber [4].

schen werden. Bei der Klärschlammverbrennung (Abb. 2 rechts) werden deutlich erhöhte Hg° -Werte gemessen, da das Element in der Waschstufe der Anlage nicht zurückgehalten wird.

Gemäß der 17. BImSchV müssen Anlagenbetreiber die Einhaltung der Hg-Grenzwerte von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Halbstundenmittelwert) und $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tagesmittelwert) in regelmäßigen Abständen nach-

weisen. Die kürzlich erfolgte Änderung der 17. BImSchV [5] fordert die Installation kontinuierlicher Hg-Messeinrichtungen bereits bei Überschreitung von 20% eines Grenzwertes. Zur Messung der Quecksilberemissionen von Verbrennungsanlagen stehen am Markt mehrere kontinuierliche Messgeräte zur Verfügung, unter anderem das früher im Forschungszentrum entwickelte Hg-Mat-2-System [6],[7]. Im Rahmen der gesetzlichen und wirtschaftli-

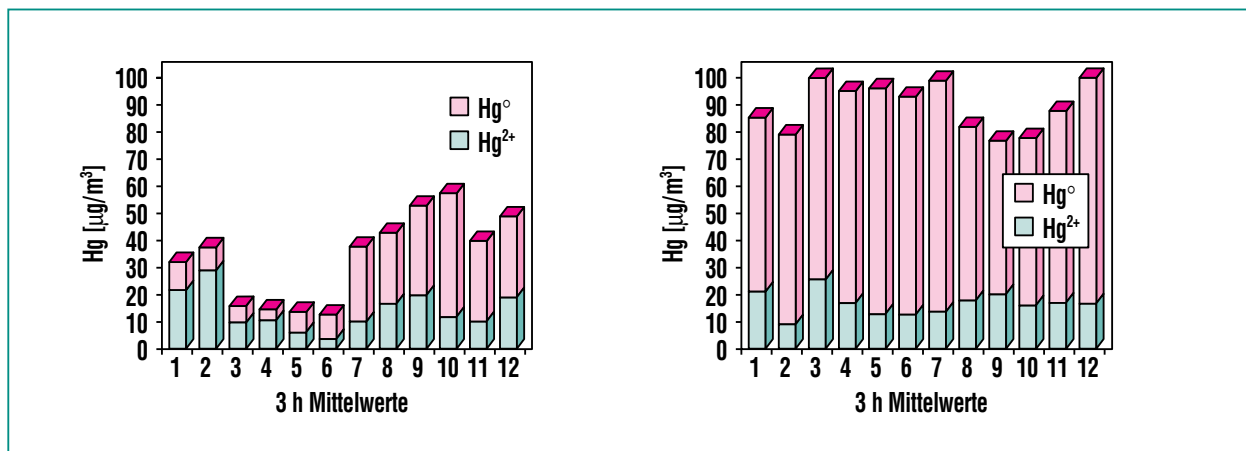


Abb. 2: Quecksilberemission einer Hausmüllverbrennungsanlage (links) und einer Klärschlammverbrennungsanlage (rechts). Es wurden jeweils 3-h-Proben hinter den zweistufigen Rauchgaswaschanlagen genommen und analysiert.

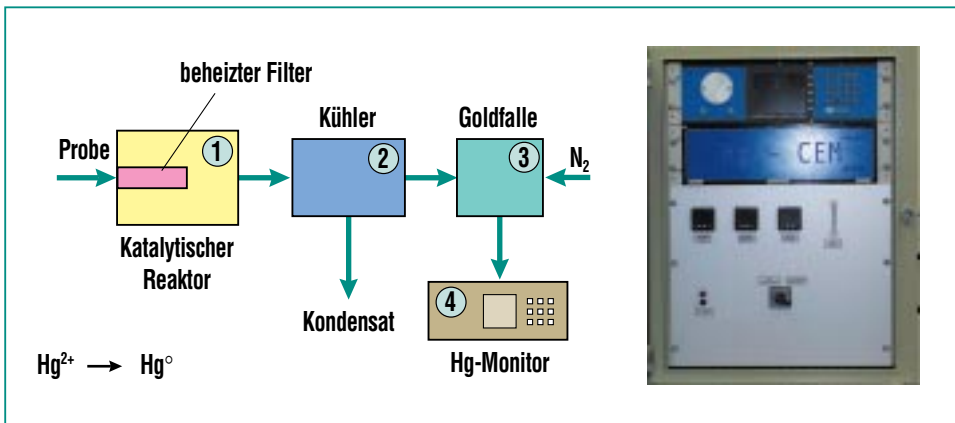


Abb. 3: Hg-CEM Messgerät zur kontinuierlichen Bestimmung der Hg-Konzentration in Rauchgasen.

chen Anforderungen dürfte in den nächsten Jahren die Mitverbrennung quecksilberhaltiger Abfälle wie z.B. Klärschlämme in Kohlekraftwerken und anderen Hochtemperatur-Prozessen (Stahlwerk, Zementindustrie) an Bedeutung gewinnen. Daher ist ein gesteigener Bedarf für die Überwachung der Hg-Emission aus Abfallverbrennungsanlagen sowie aus Kohlekraftwerken und der Zementindustrie erkennbar.

Zur Überwachung dieser Anlagen werden Messgeräte mit deutlich höherer Empfindlichkeit als der des Hg-Mat-2 benötigt. Außerdem sollen bei der Anwendung in SO₂-haltigen Gasen Querempfindlichkeiten vermieden werden. Schließlich wird ein weitgehend wartungsfreier Betrieb angestrebt, der auf die Nutzung der früher verwendeten Reduktionschemikalien verzichtet.

Diese Forderungen werden von dem gemeinsam mit einem Industriepartner neuentwickelten Hg-CEM erfüllt, dessen Schaltskizze in Abb. 3 gezeigt ist. Hier wird das Rauchgas zunächst über einen Katalysator (1) geleitet, der das zweiwertige Quecksilber in Hg⁰ umwandelt. Dann wird das Rauchgas schockartig abgekühlt (2), um die Neubildung von zweiwertigem Quecksilber zu vermeiden und um Wasserdampf und saure Bestandteile zu kondensieren. Das so gereinigte Gas durchströmt eine Goldfalle (3), in der das elementare Hg durch Amalgambildung gebunden wird. In etwa zweiminütigen Abständen wird die Falle elektrisch aufgeheizt und das Hg in einen Stickstoffstrom desorbiert. Die Hg-Konzentration im Stickstoff wird mittels Atomabsorption bei 254 nm gemessen (4) und bei bekanntem Durchsatz auf die Rauchgaskonzentration umgerechnet.

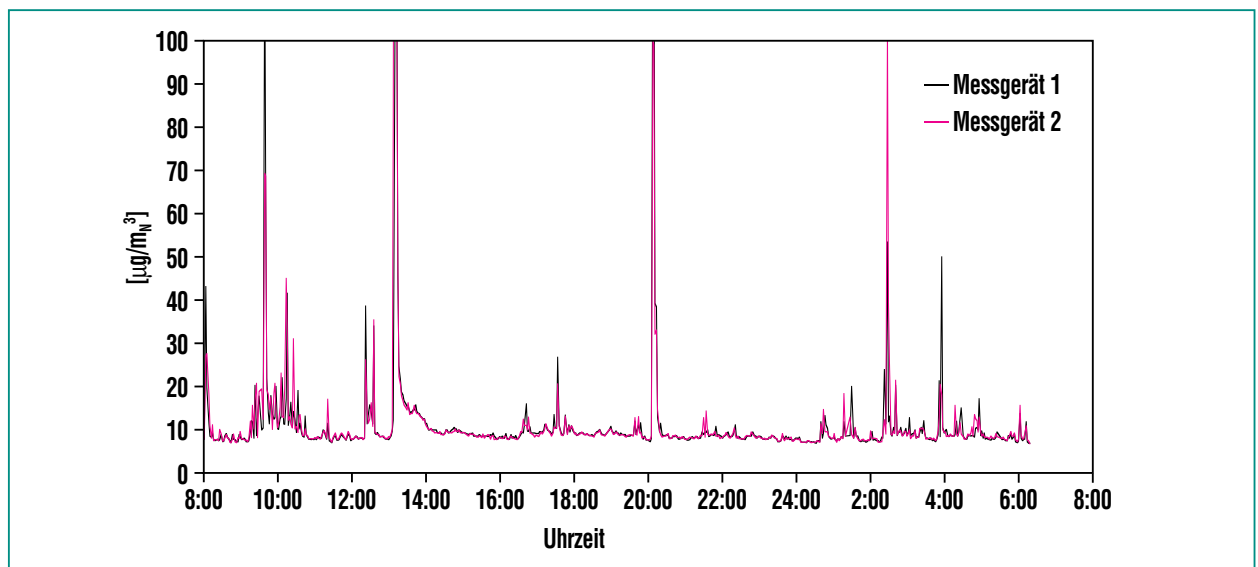


Abb. 4: Kontinuierliche Messung der Emissionskonzentration (in $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$) von Quecksilber mit dem Hg-CEM an einer Hausmüllverbrennungsanlage (2 parallel laufende Messgeräte).

Das Gerät wurde an einer Hausmüllverbrennungsanlage im Dauerbetrieb getestet und optimiert. Die Abb. 4 zeigt eine typische Messkurve über 24 Stunden, die am Abgas hinter dem Rauchgasreinigungssystem mit zwei unabhängig von einander arbeitenden Geräten erhalten wurde. Hierbei fällt auf, dass kontinuierlich eine untere Hg-Konzentration emittiert wird, die offenbar nicht unterschritten wird, die offenbar nicht unterschritten wird. Zusätzlich zeigen die Emissionsspitzen, dass bei der Verbrennung Hg-haltiger Abfälle kurzzeitig Hg-Emissionen auftreten, die vom Rauchgasreinigungssystem nicht zurückgehalten werden. Da die Emissionsspitzen nur von kurzer Dauer sind, werden die Tagesmittelwerte nicht überschritten. In nächster Zeit soll das Messgerät auch für die Hg-Messung im Rauchgas von Zementwerken und von Großkraftwerken erprobt werden.

Abscheidung von Quecksilber durch das MercOx-Verfahren

Um die Emission von elementarem Quecksilber und die Entstehung Hg-verunreinigter Abfälle zu verringern, wurde der MercOx-

Prozess entwickelt (Abb. 5a). Beim MercOx-Prozess wird Wasserstoffperoxid verwendet, um elementares Quecksilber im Rauchgas zu oxidieren. Das oxidierte Quecksilber kann ebenso wie das schon im Rauchgas vorhandene zweiwertige Quecksilber leicht in der nachfolgenden salzsauerem Rauchgaswaschstufe gelöst werden. Hierdurch fällt das Quecksilber im Abwasser in konzentrierter Form an und kann durch übliche Fällungsverfahren leicht in endlagerfähiger Form gewonnen werden.

Das Verfahren wurde zunächst in einem Pilotversuch an der Klärschlammverbrennungsanlage in Neureut bei Karlsruhe getestet (Abb. 5b). Hierbei wurde eine Pilotanlage für einen Volumenstrom von $350 \text{ m}_N^3 \text{ h}^{-1}$ hinter dem Elektrofilter installiert. Nach der Optimierung wurde das Verfahren schließlich im Dauerbetrieb über 120 h gefahren (Abb. 6). Es konnte gezeigt werden, daß die gesetzlichen Grenzwerte für Quecksilber gut eingehalten wurden und eine deutliche Kostenersparnis gegenüber den konventionellen Verfahrenskombinationen erzielt wird [8].

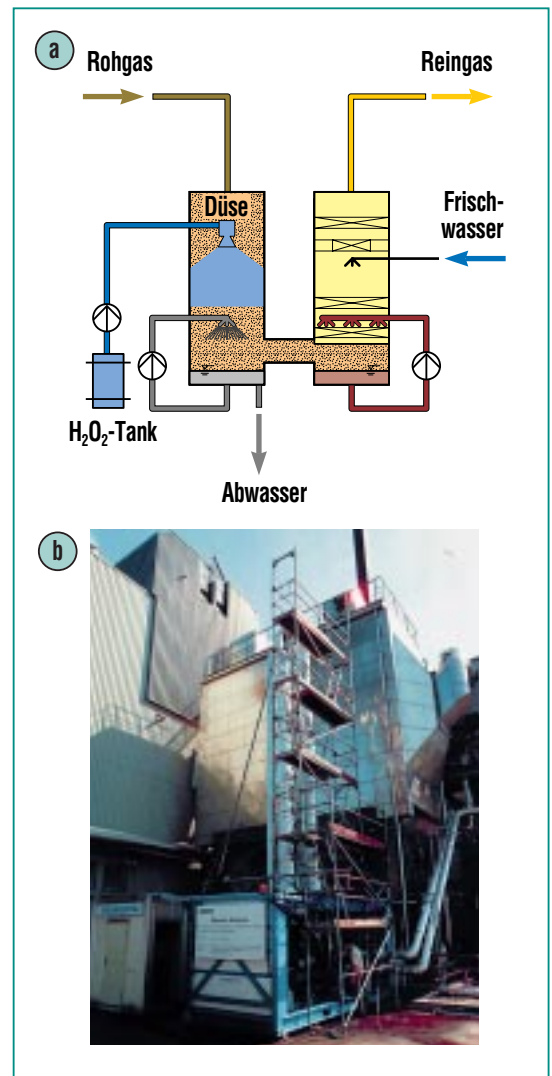


Abb. 5: (a) Vereinfachtes Schema des MercOx-Verfahrens zur Abscheidung von elementarem Hg aus Rauchgasen. (b) Versuchsanlage zum MercOx-Verfahren an der Klärschlammverbrennung in Neureut bei Karlsruhe.

Abb. 6: Dauerbetrieb des MercOx-Verfahrens an einer Klärschlammverbrennung (Durchsatz $350 \text{ m}_N^3/\text{h}$; durchgezogene Linien: automatische Messung der Quecksilberemission auf der Rohgasseite (rote Linie) und auf der Reingasseite (blaue Linie); Δ, \circ manuelle Probenahme über je 3 Stunden, zur Kontrolle der automatischen Messgeräte).

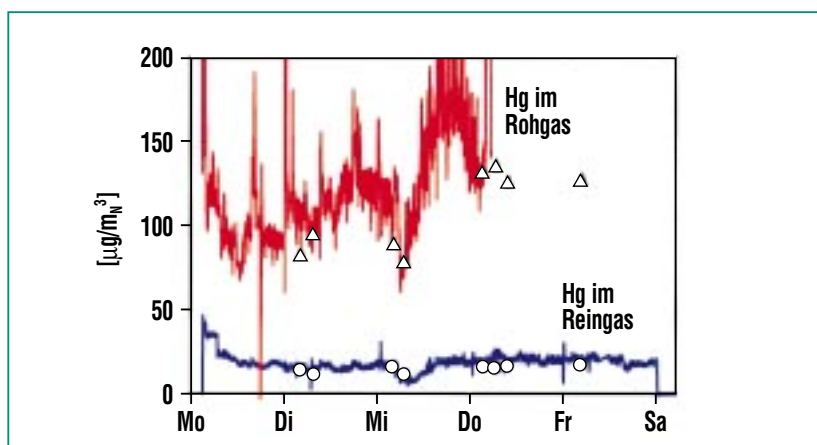




Abb. 7: MercOx-Verfahren als Endstufe der Rauchgasreinigung einer Sonderabfallverbrennungsanlage.

Industrielle MercOx-Anlagen

Wie oben bereits erwähnt besteht ein Problem der Quecksilberemission in der kurzzeitigen Überschreitung der gesetzlichen Grenzwerte, falls die vorhandene Rauchgasreinigungsanlage Spitzenbelastungen nicht abpuffert. Hier kann das MercOx-Verfahren vorteilhaft als zusätzliche Reinigungsstufe eingesetzt werden.

Die Abb. 7 zeigt die Installation einer MercOx-Anlage an einer Sonderabfallverbrennungsanlage. Durch Installation einer MercOx-Anlage werden vor allem Emissionsspitzen bei der Verbrennung von Hg-haltigen Sonderabfällen abgefangen. Die Anlage hat einen Volumenstrom von 100.000 m³/h und ist im Jahr 2000 in Betrieb gegangen.

Eine weitere industrielle Anwendung des MercOx-Verfahren ist die thermische Behandlung quecksilberbelasteter Böden. Derartige Sanierungsfälle sind vor allem in der chemischen Industrie (Chloralkalielektrolyse) anzutreffen. Bei der Verbrennung des Erdreichs im Drehrohrfen

entstehen Rauchgase, deren Quecksilberkonzentration im Bereich von 100.000 µg/m³ liegt.

Die Abb. 8 zeigt das Verfahren, mit dem hohe Konzentrationen von Quecksilber aus dem Rauchgas entfernt werden sollen. Das Rauchgas wird in einer Quenche auf 210 °C abgekühlt und mittels Schlauchfilter entstaubt. In einem Kühler wird das Rauchgas sodann auf 25 °C abgekühlt. Hierbei kondensiert elementares Quecksilber, das der Wiederverwertung zugeführt wird. Das kalte Rauchgas, das noch 20.000 µg/m³ Quecksilber enthält, wird in einer MercOx-Stufe auf geringe Restkonzentrationen von Quecksilber und Schwefeldioxid gereinigt. Bei dem Verfahren wird elementares und zweiwertiges Quecksilber in einer Stufe ausgewaschen. Aus der Lösung kann Quecksilber wiedergewonnen werden oder als stabiler Niederschlag der Endlagerung zugeführt werden. Diese Anlage wird derzeit im Rahmen eines EU-Projektes bei einer schwedischen Chemiefirma errichtet. Das anschließende Ent-

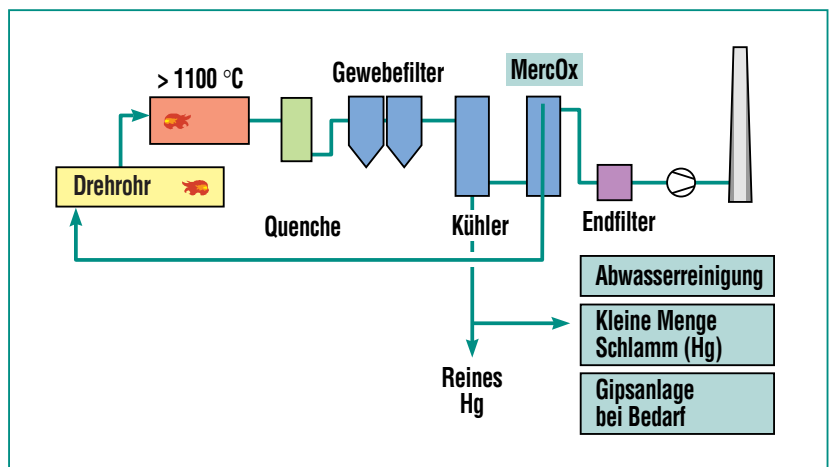


Abb. 8: Verfahrensschema für die thermische Behandlung quecksilberbelasteter Böden.

wicklungsvorhaben konzentriert sich auf die Prozessoptimierung, die Wiedergewinnung des Quecksilbers und die Abscheidung weiterer Schadstoffe.

Zusammenfassung

Bei der Verbrennung quecksilberhaltiger Abfälle werden elementares und zweiwertiges Quecksilber mit den Rauchgasen emittiert. Ein neuartiger Quecksilbermonitor wurde entwickelt, der bei kommunalen Müllverbrennungsanlagen wie auch bei Industrieanlagen, die Abfälle als Sekundärbrennstoff nutzen, eingesetzt wird. Das MercOx-Verfahren zur Abscheidung von Quecksilber wurde für die Anwendung bei der Klärschlammverbrennung, der Sonderabfallverbrennung und der thermischen Bodensanierung

untersucht und für die industrielle Anwendung optimiert. Durch das MercOx-Verfahren können elementares und zweiwertiges Quecksilber sowie saure Schadgase gleichzeitig abgeschieden werden. Somit ergeben sich deutliche Kostenvorteile gegenüber der bisher üblichen mehrstufigen Rauchgasreinigung.

Danksagung

Die Autoren danken Herrn Rieber, Herrn Woletz und Herrn Kuck für ihre engagierte technische Mitarbeit sowie den Herrn Andersson und Andreason (GMAB) für ihre aktive Projektarbeit im Rahmen des SAKAB-Vorhabens. Wir bedanken uns bei Herrn Pepper (Klärwerk Karlsruhe) und bei Dr. Druckenbrodt (GML Abfallwirtschaft mbH) für die Unterstüt-

zung unserer Feldmessungen an der Klärschlammverbrennungsanlage in Neureut sowie an der Müllverbrennungsanlage in Ludwigshafen. Wir bedanken uns bei der Stabsabteilung Technologietransfer und Marketing für die Förderung der Projekte und für die Unterstützung bei der Vermarktung des Hg-CEM und des MercOx-Verfahrens. Die Entwicklung des MercOx-Verfahrens wird im Rahmen des EU-Projektes No. LIFE 99ENV/S/000626 gefördert.

Literatur

- [1] A. Rauhut, *Metall*, 51. Jahrgang, Nr. 7-8/97, 377–382 (1997).
- [2] J. Furrer, S. Kreis, J. Stöhr, H. Hunsinger, „Verfahren zur Restreinigung von Abgasen“ in: „Symposium 25 Jahre LIT, 5 Jahre TAMARA, Forschung und Entwicklung im Kernforschungszentrum Karlsruhe zur Hausmüllverbrennung“ 7./8. April 1992, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 5000 (März 1992).
- [3] VDI 3868, Blatt 2 (1995) : „Bestimmung der Gesamtemission von Metallen, Halbmetallen und ihren Verbindungen; Messen von Quecksilber; Atomabsorptionsspektrometrie mit Kaltdampftechnik“; VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4; Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf.
- [4] M. Metzger, H. Braun, *Chemosphere* 16, S. 821–32 (1987).
- [5] Verordnung zur Änderung der Siebzehnten, der Neunten und der Vierten Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes vom 23. Februar 1999 (Bundesgesetzblatt I S. 186)
- [6] H. Braun, A. Gerig, *Abfallwirtschaftsjournal* 2 S. 819–826 (1990).
- [7] Firmenschrift der Fa. Seefelder Messtechnik: „Hg-Mat 2 – Messsystem zur kontinuierlichen Überwachung von Quecksilber – Emission Measuring System for Mercury Monitoring“
- [8] H.-R. Paur, H. Büchele, S. Andreason, R. Wilms, *Chem. Eng. Technol.* 21., P. 161–164 (1998).