

Aktuelle Entwicklungen bei Messung und Minderung von Quecksilberemissionen in der Zementindustrie

Martin Oerter und Ute Zunzer

1.	Verhalten des Quecksilbers im Klinkerbrennprozess	537
2.	Grundlagen der Quecksilbermesstechnik	539
3.	Erfahrungen in der Zementindustrie	539
4.	Minderungstechniken in der Zementindustrie	541
5.	Quecksilberemissionen bei der Zementherstellung	542
6.	Zukünftige Entwicklungen und Herausforderungen	543
7.	Literaturverzeichnis	545

Quecksilber ist ein Spurenelement, dem aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit eine besondere Bedeutung im Immissionsschutz zukommt. Speziell im Klinkerbrennprozess wird Quecksilber besonders über die Rohmaterialien sowie über die Brennstoffe eingetragen. Den deutschen Zementherstellern ist es in den vergangenen Jahren gelungen, effiziente Techniken zur Kontrolle und zur Verminderung der Quecksilberemissionen zu entwickeln. Hinzu kommt, dass Deutschland das erste Land ist, in dem auch industrielle Mitverbrennungsanlagen verpflichtet sind, die Quecksilberemissionen kontinuierlich zu messen.

1. Verhalten des Quecksilbers im Klinkerbrennprozess

Das Klinkerbrennen stellt den wesentlichen verfahrenstechnischen Prozess bei der Zementherstellung dar. Dabei werden die feingemahlten Rohstoffe (Kalkstein, Ton, Kalkmergel) in Drehrohröfen bis zum Sintern erhitzt. Aus den Ausgangsstoffen bilden sich dann die sogenannten Klinkerphasen, die dem Produkt Zement seine charakteristischen Eigenschaften der hydraulischen Erhärtung verleihen. Bild 1 zeigt schematisch den Aufbau einer modernen Drehofenanlage zur Klinkerherstellung.

Klinkerbrennen ist ein Stoffumwandlungsprozess, weshalb neben den Brennstoffen auch Rohstoffe dem System zugeführt werden. Die spezifische Zusammensetzung der Abgase wird von daher nicht nur durch den Verbrennungsprozess sondern auch durch möglicherweise in den Rohmaterialien enthaltene flüchtige Bestandteile bestimmt. Von daher kann das Abgas eines Klinkerdrehofens eine deutlich andere Zusammensetzung aufweisen, als dies von herkömmlichen Verbrennungsprozessen bekannt ist.

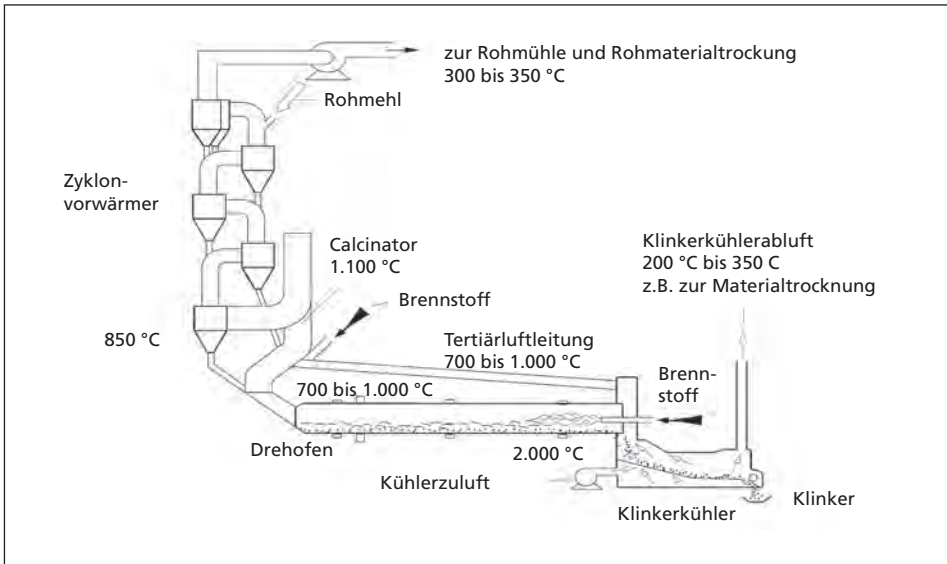


Bild 1: Schematischer Aufbau einer Anlage zum Brennen von Zementklinker

Der Eintrag von Quecksilber in die Drehrohröfen hängt von den Quecksilbergehalten in den Rohmaterialien und den Brennstoffen ab. Da das Verhältnis zwischen Rohmaterialien und Brennstoffen in einer Größenordnung von 10:1 liegt, wird der Quecksilbereintrag in das System im Wesentlichen durch die entsprechenden Gehalte in den Rohmaterialien bestimmt. In den Klinkeröfen steht dem Quecksilber in unterschiedlichen Temperaturbereichen eine Vielzahl von chemischen Reaktionspartnern zur Verfügung. Dies führt dazu, dass das Quecksilber im Abgas einer Drehofenanlage in verschiedenen Bindungsformen und Oxidationsstufen vorliegen kann (Bild 2).

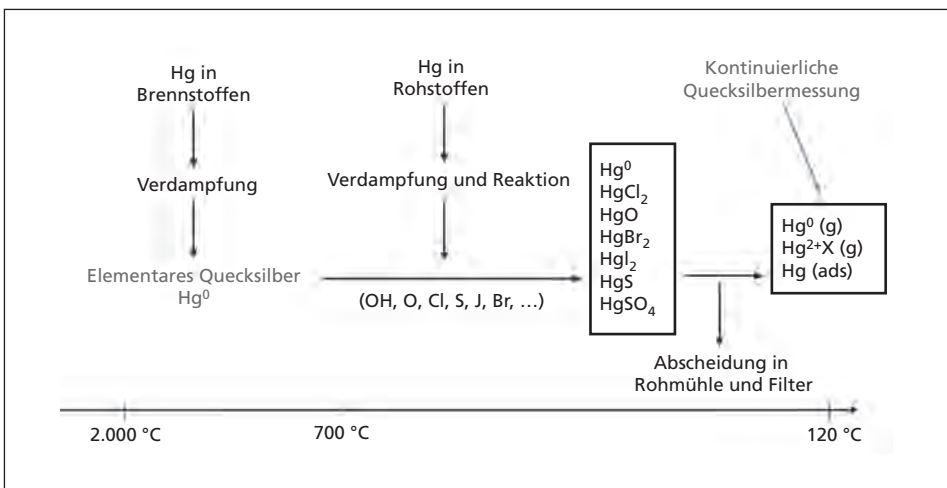


Bild 2: Verhalten des Quecksilbers während des Klinkerbrennprozesses

2. Grundlagen der Quecksilbermesstechnik

Die Standardreferenzmethode zur manuellen Bestimmung von Quecksilberemissionen ist in der europäischen Norm DIN EN 13211 festgelegt [1]. Weiterhin besteht für Zementwerke, die Ersatzbrennstoffe energetisch verwerten, auf Grundlage der 17. BImSchV (17. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes) die Verpflichtung, die Quecksilberemissionen kontinuierlich zu ermitteln. Für die kontinuierliche Messung von Quecksilberemissionen sind in Deutschland gegenwärtig sechs eignungsgeprüfte Geräte unterschiedlicher Hersteller auf dem Markt verfügbar. Bei einem dieser Geräte beschränken sich das Messprinzip und damit die Eignungsprüfung ausschließlich auf den Nachweis von elementarem Quecksilber. Eine Erfassung von ionischen Quecksilberkomponenten ist mit diesem insitu-Messgerät nicht möglich.

Die übrigen eignungsgeprüften Messgeräte arbeiten extraktiv. In dem aus dem Abgas entnommenen Teilgasvolumenstrom müssen vor der Analyse zunächst sämtliche Quecksilberverbindungen vollständig reduziert werden. Hierzu wenden die Hersteller unterschiedliche Verfahren an. So ist ein Gerät erhältlich, das über eine nasschemische Reduktionsstufe verfügt; weitere am Markt verfügbare Analysatoren setzen zur Reduktion feste Thermokatalysatoren ein. In einem neu entwickelten Gerätetyp erfolgt die Umwandlung in einer auf 1.000 °C erhitzten Quarzzone. Im Anschluss an die vollständige Reduktion der ionischen Quecksilberspezies und eine gerätespezifische unterschiedliche Gasaufbereitung wird die Quecksilberkonzentration bei allen extraktiv arbeitenden Geräten mit Hilfe eines Kaltdampfphotometers ermittelt. Wesentliche Voraussetzung für die vollständige Erfassung des Quecksilbers ist die Reduktion sämtlicher Quecksilberverbindungen vor dem Photometer.

3. Erfahrungen in der Zementindustrie

Die deutschen Zementhersteller haben seit Inkrafttreten der Messverpflichtung für Mitverbrennungsanlagen erhebliche Anstrengungen unternommen, um eine zuverlässige kontinuierliche Messung der Quecksilberemissionen zu gewährleisten. Trotz der bei allen Geräten vorliegenden Eignungsprüfung gab es am Anfang erhebliche Probleme bei der kontinuierlichen Bestimmung der Quecksilberemissionen. Neben physikalischen Querempfindlichkeiten (zum Beispiel durch SO_2) ist auch eine Vielzahl von chemischen Störeffekten aufgetreten. Diese haben dazu geführt, dass bei etlichen Geräten Modifikationen, zum Beispiel in Form von kontinuierlichen Spüleinrichtungen für Messgasleitungen, installiert werden mussten. Weiterhin hat sich herausgestellt, dass die ursprünglich von den Herstellern angesetzten Wartungsintervalle für einen zuverlässigen Betrieb der Analysatoren deutlich verkürzt werden mussten. In der Zwischenzeit sind von sämtlichen Herstellern überarbeitete Wartungshandbücher erstellt worden, die diesem Umstand Rechnung tragen.

Eine weitere Herausforderung beim Betrieb dieser Analysatoren besteht in der ordnungsgemäßen Kalibrierung und Funktionsprüfung gemäß dem europäischen Standard EN 14181 [2]. Im Vergleich zu anderen kontinuierlich arbeitenden Emissionsmessgeräten, wie zum Beispiel für Staub oder NO_x , muss im Falle der Quecksilber-Analysatoren ein

deutlich höherer Aufwand betrieben werden. Dies liegt im Wesentlichen darin begründet, dass es nach wie vor keine stabilen Prüfstandards gibt. Das ist auch der Grund, warum die meisten Betreiber von Zementwerken die gesetzlich geforderten internen Prüfungen ebenfalls von qualifizierten externen Laboren durchführen lassen. Bild 3

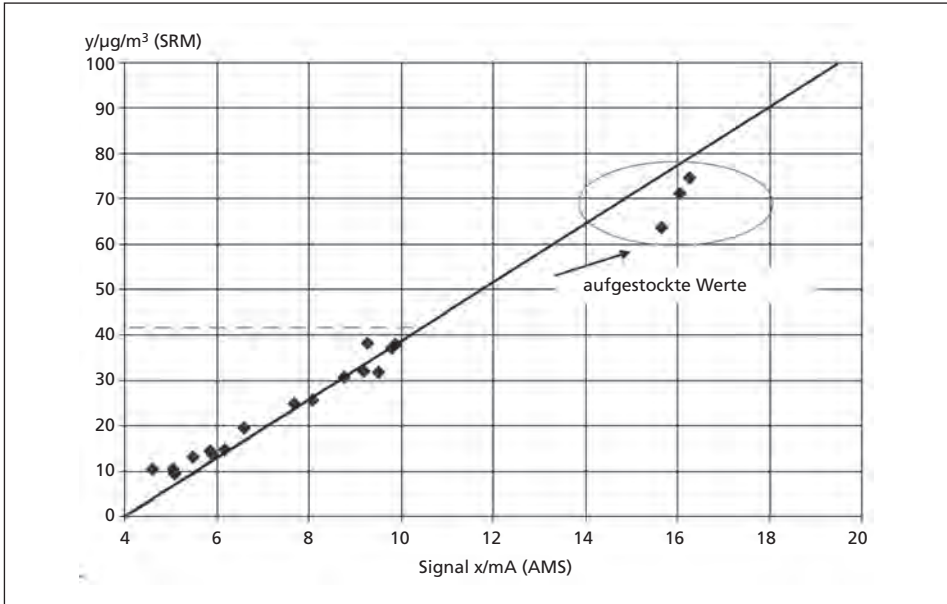


Bild 3: Beispiel für eine gelungene Kalibrierung

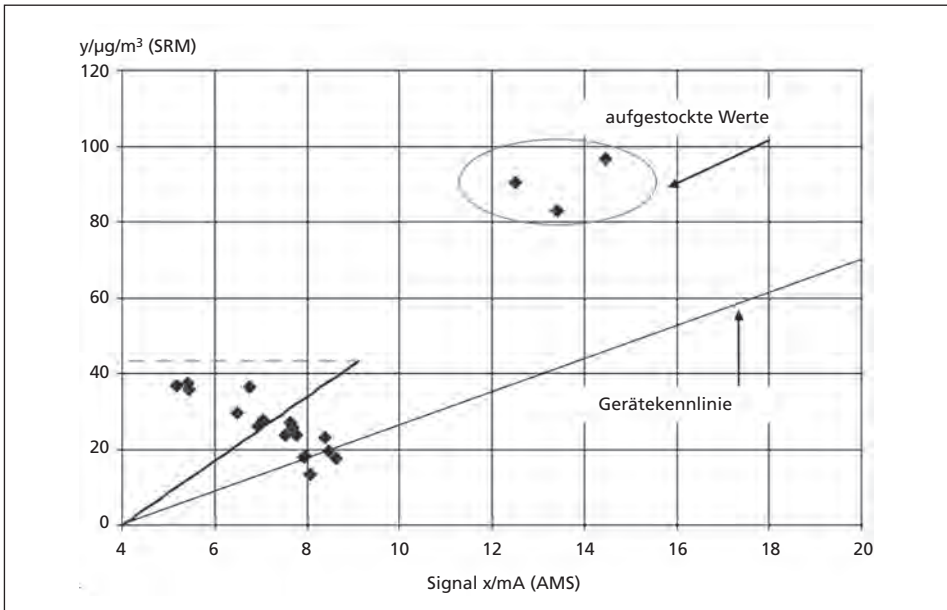


Bild 4: Beispiel für eine nicht durchführbare Kalibrierung

zeigt das Beispiel für eine gelungene Kalibrierung. In diesem Fall konnten Quecksilberemissionen an der Anlage über eine größere Bandbreite generiert werden. Zudem lassen sich die mit dem Standardreferenzmessverfahren erhaltenen Werte sehr gut mit einer Kalibrierfunktion beschreiben. Demgegenüber zeigt Bild 4 eine Situation, in der eine Kalibrierung des Messgerätes in dem vorliegenden Zustand nicht möglich war. Die während der Vergleichsmessung erhaltenen Ergebnisse weichen deutlich von der Gerätekenlinie ab. In einem solchen Fall ist es ohne vorherige Prüfung des Gerätes nicht sinnvoll, eine zuverlässige Kalibrierfunktion zu erstellen.

Qualifizierte Prüfinstitute, die über entsprechende Erfahrungen speziell im Bereich der Zement- und Kalkindustrie verfügen, sind oftmals in der Lage, gemeinsam mit Betreibern und Behörden Lösungen auch in solchen Fällen anzubieten, in denen zunächst eine Kalibrierung nicht möglich erscheint.

4. Minderungstechniken in der Zementindustrie

Aufgrund der hohen Flüchtigkeit werden Quecksilber und seine Verbindungen im Ofen-/Vorwärmersystem praktisch nicht zurückgehalten. Tatsächlich kondensieren Quecksilberverbindungen auf ihrem Weg durch den Vorwärmer in den oberen kälteren Zonen und können sich dann an Partikeln anlagern. Dieser Anteil des Quecksilbers kann dann in den nachgeschalteten Filtereinrichtungen (Elektrofilter oder Gewebefilter) abgeschieden werden. Wenn dieser abgeschiedene Staub vollständig dem Ofen-/Vorwärmersystem wieder zugeführt wird, führt dies zur Ausbildung von Quecksilberkreisläufen. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit des Quecksilbers bilden sich diese im Allgemeinen zwischen den obersten Stufen des Zyklonvorwärmers und der Rohmühle aus. In diesen Fällen spricht man von äußeren Kreisläufen.

Das Ofenmehlsilo stellt dann einen Puffer dar, von dem in Abhängigkeit von der Produktionsleistung der Quecksilberstrom mit einem gewissen zeitlichen Verzug wieder in das Ofen-/Vorwärmersystem gegeben wird. Um die Emissionen sicher auf dem gesetzlich geforderten niedrigen Niveau zu halten, ist es erforderlich, das Niveau dieses äußeren Quecksilberkreislaufes abzusenken. Dies kann beispielsweise durch ein regelmäßiges Ausschleusen von Stäuben aus dem Ofen-/Vorwärmersystem im Betrieb geschehen. Dieser ausgeschleuste Staub kann dann als Rohmaterial direkt in die Zementmühlen gegeben werden.

Bild 5 zeigt eine typische Eintrags- und Austragsituation für Quecksilber an einem Drehofen. An dieser Bild wird auch noch einmal deutlich, dass der Hauptquecksilbereintrag in das System von den Rohmaterialien herrührt. Durch das periodische Ausschleusen von Staub ist es möglich, das Niveau des Quecksilberkreislaufes und somit letztlich die Quecksilberemissionen zu kontrollieren.

Während mehrerer Langzeittests an unterschiedlichen Drehofenanlagen konnte gezeigt werden, dass die Abscheideeffizienz für Quecksilber bei einer Staubausschleusung im Direktbetrieb (Rohmühle nicht in Betrieb) höher ist als im Verbundbetrieb. Außerdem konnte gezeigt werden, dass auch die Abgastemperatur einen wesentlichen

Einfluss auf die Abscheidung von Quecksilber hat. Aus diesen Erkenntnissen heraus ist in der Zwischenzeit auch ein Computerprogramm entwickelt worden, auf dessen Grundlage es möglich ist, das Niveau von Quecksilberkreisläufen beziehungsweise das Abscheideverhalten unter verschiedenen Betriebsbedingungen abzubilden. Solche Modellrechnungen haben sich als sehr nützlich bei der Entwicklung von individuellen Minderungszenarien für verschiedene Drehofenanlagen erwiesen.

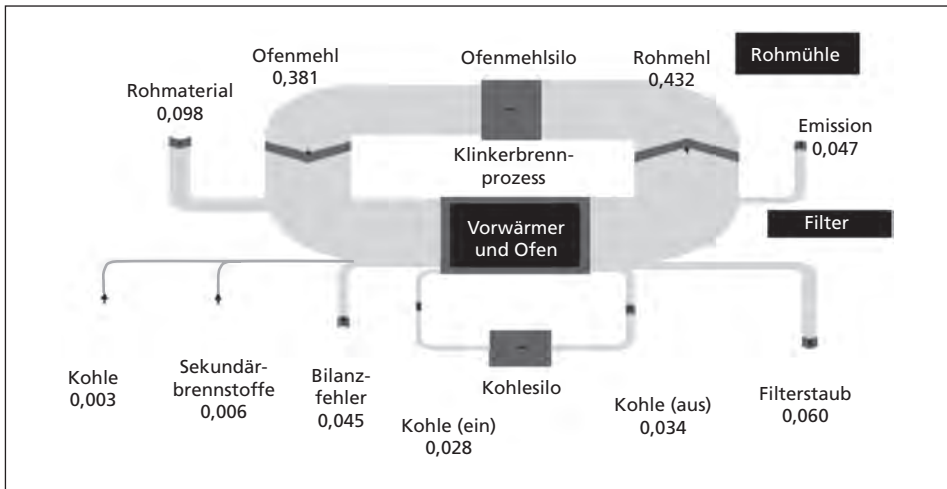


Bild 5: Hg-Kreislauf mit Staubausschleusung (Wertangaben g/t Klinker)

5. Quecksilberemissionen bei der Zementherstellung

Die Emissionen der in Deutschland betriebenen Drehofenanlagen liegen im Jahresmittel bei etwa $0,02 \text{ mg/m}^3$. Ein solches Niveau ist nur zu erreichen, wenn die Anlagen dem Stand der Technik (BAT) entsprechend betrieben werden. In dem gerade erst novellierten europäischen BAT-Referenzdokument (BREF) zum Stand der Technik [3], wird für Drehofenanlagen ein Emissionswert für Quecksilber von $< 0,05 \text{ mg/m}^3$ genannt. Für Drehofenanlagen der Zementindustrie werden hierzu im BREF die folgenden Angaben gemacht:

- soweit möglich, sorgfältige Auswahl der einzusetzenden Materialien
- qualitätsgesicherte Überwachung von abfallstämmigen Stoffen
- gegebenenfalls Limitierung des Quecksilbereintrags in das Ofensystem
- Staubabschleusung zur Entlastung von Kreisläufen

Die in Deutschland betriebenen Anlagen haben diese Vorgaben in vollem Umfang umgesetzt (siehe auch den vorgehenden Abschnitt dieser Veröffentlichung). Nur so ist es möglich, die strengen nationalen Vorgaben bezüglich der Überwachung und Limitierung der Quecksilberemissionen zu erfüllen.

In einer Studie der belgischen Universität von Liège von April 2010 wurden Ergebnisse von mehr als 1.600 Quecksilberemissionsmessungen an Drehofenanlagen der Zementindustrie aus 62 verschiedenen Ländern zusammengetragen und ausgewertet [4]. Anhand dieser umfassenden Datensammlung konnte von den Autoren gezeigt werden, dass die durchschnittlichen Quecksilberemissionen im Abgas der Drehrohröfen etwa $0,02 \text{ mg/m}^3$ betragen. Dies entspricht einem durchschnittlichen Emissionsfaktor von etwa $0,035 \text{ g}$ pro Tonne Zement (Bild 6).

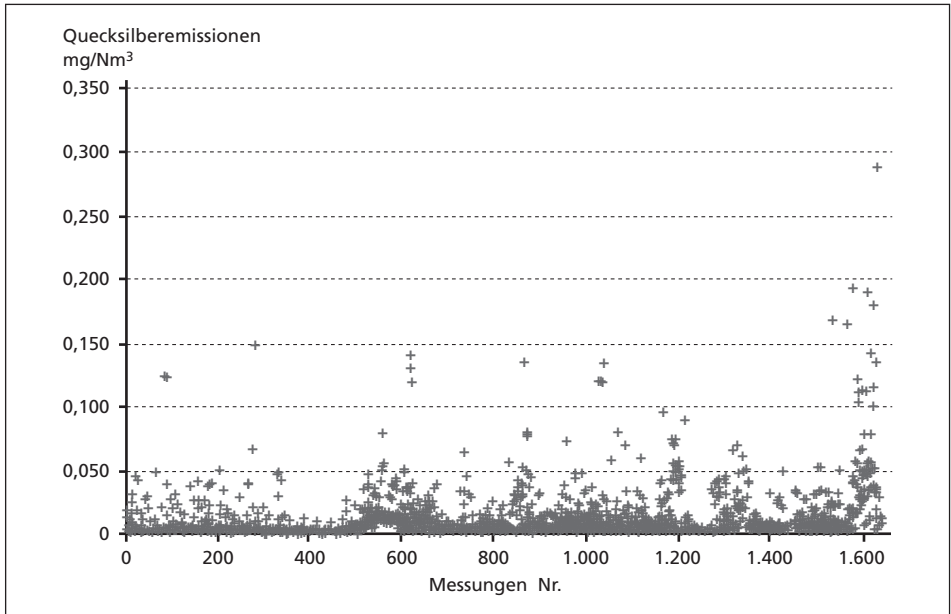


Bild 6: Quecksilberemissionen von Zementwerken

Quelle: Renzoni, Ullrich, Bellboom, Germaine, Mercury in the Cement Industrie, University of Liège, Industrial Chemistry, April 2010

6. Zukünftige Entwicklungen und Herausforderungen

Aus den obigen Ausführungen wird deutlich, dass ein ursprünglich vom BMU im Zusammenhang mit der Novelle der IED geplanter Quecksilberemissionsgrenzwert von $0,02 \text{ mg/m}^3$ im Tagesmittel auch bei einer Anwendung des aktuellen Standes der Technik nicht sicher eingehalten werden könnte. Hinzu kommt, dass das derzeit in Europa verbindlich anzuwendende Standardreferenzverfahren zur Messung von Quecksilberemissionen [1] selbst bei exakter Anwendung eine Messunsicherheit von $0,001$ bis $0,005 \text{ mg/m}^3$ aufweist. Somit wäre auch die messtechnische Überwachung solch niedriger Quecksilberemissionen bei Verwendung des gesetzlich vorgeschriebenen Messverfahrens nicht mit einer erforderlichen Genauigkeit durchzuführen. Von daher erscheint es sinnvoll, dass das Bundeskabinett offensichtlich beabsichtigt, die im Vergleich zum europäischen Regelwerk ohnehin schon strengen nationalen Vorschriften für Tages- und Halbstundenmittelwerte nicht noch weiter (und über den Stand der Mess- und Minderungstechnik hinaus) zu verschärfen.

Unabhängig von der Art des betrachteten industriellen Prozesses stehen Behörden, Industrie, Messgerätehersteller und Prüfinstitute im Zusammenhang mit der Messung und Minderung von Quecksilberemissionen sowohl im Bereich der Messtechnik als auch bei der Prozessentwicklung vor Herausforderungen.

Neben der Verbesserung der Nachweisgrenze des Standardreferenzverfahren (hier ist gegebenenfalls sogar die Entwicklung eines vollständig neuen Verfahrens erforderlich) ist es messtechnisch sicherlich von Bedeutung, die Methoden zur Spezifizierung der emittierten Quecksilberverbindungen (elementar beziehungsweise oxidisch) weiter zu verbessern. Die Bindungsform des emittierten Quecksilbers wirkt sich maßgeblich auf das Abscheideverhalten und damit die Effizienz von Minderungstechniken aus. Durch die Optimierung der vorhandenen Verfahren besteht dann auch die Möglichkeit, die wechselseitigen Beeinflussungen unterschiedlicher Minderungsmaßnahmen zu quantifizieren. So ist aus der Kraftwerkstechnik bekannt, dass SCR-Katalysatoren zur Reduktion von Stickoxiden gleichzeitig auch Auswirkungen auf die Bindungsform des emittierten Quecksilbers haben können.

Die Geräte zur kontinuierlichen Messung von Quecksilber sind ebenfalls weiter zu entwickeln. Es ist nach wie vor so, dass der ordnungsgemäße Betrieb der am Markt verfügbaren Analysatoren trotz vorhandener Eignungsprüfung für die Betreiber mit einem erheblichen Aufwand verbunden ist. Angesichts der Tatsache dass über die Novelle der 17. BImSchV auch die Vorgaben zur kontinuierlichen Messung von Quecksilberemissionen verschärft werden sollen, besteht an dieser Stelle sicherlich auch Handlungsbedarf.

Auch in Bezug auf die anzuwendenden Minderungstechniken wird es in Zukunft weitere Entwicklungen geben. Neben allgemeinen Prozessverbesserungen (zum Beispiel optimierte Führung der Abgastemperatur bei gleichzeitiger Staubabschleusung) kommt sicherlich der gezielten Beeinflussung der Bindungsformen des Quecksilbers eine besondere Bedeutung zu. Elementares Quecksilber ist aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit adsorptiv – sei es an Stäuben oder zusätzlich aufgegebenen Adsorbentien – nur in sehr geringem Umfang einzubinden. Demgegenüber sind Quecksilberverbindungen wesentlich effizienter über adsorptive Verfahren abzuscheiden. In diesem Zusammenhang kommt es wesentlich darauf an, die Kosten solcher neuen Minderungstechniken zu ermitteln. Auch die Verfügbarkeit der Techniken wird eine wichtige Rolle dabei spielen, ob sich bestimmte Verfahren durchsetzen können.

Angesichts des ohnehin in Europa aber speziell auch in Deutschland bereits erreichten hohen Niveaus beim Umweltschutz wird die Festlegung neuer immissionsschutzrechtlicher Grenzwerte zukünftig vermehrt auch unter dem Aspekt von Zielkonflikten zu prüfen sein. So führen Grenzwertverschärfungen oftmals zu einem erhöhten Energieverbrauch der Anlagen. Das ist beispielsweise der Fall wenn nachgeschaltete Reinigungsaggregate zu einer Erhöhung des Druckverlustes in der Anlage und damit zu einem erhöhten Energiebedarf der Abgasventilatoren führen.

Da aktuell aber auch die Energieeffizienz industrieller Prozess eine immer größere Rolle spielt, ist an dieser Stelle insbesondere von Seiten der Behörden verstärkt abzuwägen.

Das gilt auch im Zusammenhang mit den möglichen Auswirkungen eines erhöhten Energiebedarfs auf die zusätzliche Entstehung von Treibhausgasen. Durch diese neuen Herausforderungen wird nicht nur der Betrieb von Industrieanlagen sowie dessen ordnungsgemäß Überwachung immer komplexer.

Zusätzlich stehen auch die zuständigen Behörden vor der Aufgabe, Grenzwerte nicht monokausal und linear festzulegen. Vielmehr sind vor einer Grenzwertverschärfung neben dem Stand der verfügbaren Techniken zukünftig auch die möglichen Auswirkungen auf andere Bereiche (zum Beispiel Energieverbrauch) stärker zu berücksichtigen.

7. Literaturverzeichnis

- [1] DIN EN 13211 Manuelles Verfahren zur Bestimmung der Gesamtquecksilber-Konzentration. Deutsche Fassung EN 13211:2001, Juni 2001
- [2] DIN EN 14181 Emissionen aus stationären Quellen - Qualitätssicherung für automatische Messseinrichtungen. Deutsche Fassung EN 14181:2004, September 2004
- [3] Reference Document on Best Available Techniques in the Cement, Lime and Magnesium Oxides Industry. European Commission, May 2010
- [4] Renzoni, Ullrich, Bellboom, Germaine, Mercury in the Cement Industrie, University of Liège, Industrial Chemistry, April 2010

