

Peter Gebhardt, Schulstr. 15, 35 457 Salzböden

Tel: 06406 9094 70; Fax: 06406 9094 51

mobil: 0178 760 33 99

e.mail: gebhardt.p@t-online.de

Quecksilberemissionen durch die Müllverbrennung

Im Auftrag der

Bürgerinitiative gegen die Erweiterung der Müllverbrennungsanlage Stapelfeld e.V.,
Bürgerinitiative SALUT (Saubere Luft an Hundem und Lenne“ e.V.) sowie
der Bürgerinitiative gegen Müllverbrennung in Salzbergen e.V.

in Kooperation mit

dem Umweltverband DAS BESSERE MÜLLKONZEPT
Landesverband Schleswig-Holstein e.V. / Klaus Koch und
Dr. Hermann Kruse, Institut für Toxikologie der Universität Kiel

Autor:

Dipl. Ing. Peter Gebhardt

Salzböden, den 12. September 2005

Inhaltsverzeichnis

1	Vorwort	1
2	Zusammenfassung	3
3	Veranlassung	6
4	Verhalten von Quecksilber in Rauchgasreinigungsanlagen von Abfallverbrennungsanlagen	10
4.1	Feuerungsraum und Kessel	10
4.2	Rauchgasreinigung	11
4.3	Verhalten bei erhöhten Quecksilbereinträgen	14
5	Zur Toxikologie von Quecksilber	17
6	Recherche von erhöhten Quecksilberemissionen bei Abfallverbrennungsanlagen	19
6.1	Schleswig-Holstein	20
6.2	Hamburg	20
6.3	Bremen	22
6.4	Berlin	22
6.5	Sachsen	23
6.6	Niedersachsen	23
6.7	Nordrhein-Westfalen	24
6.8	Hessen	30
6.9	Saarland	34
6.10	Rheinland Pfalz	34
6.11	Baden-Württemberg	34
6.12	Bayern	34
6.13	Fazit	35

7	Quecksilberimmissionen im Umfeld von Abfallverbrennungsanlagen	39
7.1	Stapelfeld	39
7.2	Neunkirchen	41
8	Erfahrungen mit der kontinuierlichen Messung von Quecksilberemissionen.....	42
8.1	Anbieter	42
8.2	Funktionsweise kontinuierlich arbeitender Hg-Messgeräte	43
8.3	Funktionsstörungen an eignungsgeprüften Messgeräten	45
9	Weitergehende Maßnahmen zur verfahrenstechnischen Verminderung von erhöhten Quecksilberemissionen bei MVA	48
9.1	Bromgestützte Quecksilberminderungsmaßnahmen	48
9.2	Hg- Abscheidung nach dem Gold-Amalgamverfahren	49
9.3	Selenfilter	51
9.4	Wärmekammern.....	52
10	Quellen erhöhter Quecksilbereinträge in Abfallverbrennungsanlagen.....	53
10.1	Elektrotechnische Bauteile.....	53
10.2	Leuchtstoffröhren	54
10.3	Messgeräte	54
10.4	Farben	55
10.5	Industrielle und gewerbliche Produktionsverfahren.....	55
10.6	Fazit	56
11	Literatur.....	57
12	Glossar	63

1 Vorwort

Wir, die Auftraggeber dieser Studie, waren alarmiert von Meldungen, dass immer wieder ungewöhnlich hohe Mengen von Quecksilber in der Luft bei und in den Abgasen von verschiedenen Müllverbrennungsanlagen gemessen wurden, ohne dass man die Ursachen aufklären konnte. Quecksilber gehört zu den Schwermetallen und ist ein starkes Gift, das sich im Gehirn anreichert. Das Kapitel 5 „Zur Toxikologie von Quecksilber“, verfasst von Dr. Kruse vom Institut für Toxikologie der Universität Kiel, informiert nach dem heutigen Stand des Wissens über die Wirkungen von Quecksilber auf Mensch und Natur..

Quecksilber wird zur globalen Bedrohung, weil sich das giftige Metall durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen und von Müll, sowie durch Gold- und Silberbergbau in der Luft, im Boden und in Gewässern verbreitet. Auch die Vereinten Nationen haben sich mit dem Thema befasst und die Reduzierung von Quecksilber in ihr Programm aufgenommen.

Die Bundesrepublik Deutschland hat wichtige Schritte unternommen, um uns vor den Gefahren durch Quecksilber zu schützen. Unter anderem hat sie erst vor kurzem in der 17. Bundes-Immissionsschutz-Verordnung (17. BImSchV) strengere Grenzwerte für Quecksilber und dessen kontinuierliche Messung im Abgas von Müllverbrennungsanlagen vorgeschrieben.

Wir begrüßen diese neuen Vorschriften und wollen vor Ort durch Aufklärung der Bevölkerung und Einflussnahme auf die verantwortlichen Politiker dazu beitragen, dass sie durchgeführt werden. Leider wird die neue Verordnung durch eine Ausnahmeregelung so stark aufgeweicht, dass 40 % der Müllverbrennungsanlagen in Deutschland diese für sich in Anspruch nehmen und Quecksilber nicht kontinuierlich messen. Damit wird es uns Bürgerinitiativen und Umweltverbänden vor Ort jedoch sehr schwer gemacht uns bei den zuständigen Politikern und Behörden für die Durchführung der verschärften Vorschriften einzusetzen.

Als Anwohner von Müllverbrennungsanlagen fühlen wir uns von Umweltgiften besonders bedroht.

Wenn immer wieder Quecksilberabfälle illegal in Hausmüllverbrennungsanlagen angeliefert werden und man die Urheber dieser kriminellen Machenschaften in keinem Fall fassen konnte und wenn in 40% der MVA Quecksilber nur einmal im Jahr gemessen wird und daher überhöhte Quecksilbermengen im Abgas noch nicht einmal aufgedeckt werden können, dann muss man daraus schließen:

Die Überwachung von Quecksilberemissionen in Müllverbrennungsanlagen funktioniert nicht !

Wenn außerdem überall in der Bundesrepublik sogenannte Bypässe in Müllverbrennungsanlagen eingebaut wurden, wodurch man das Abgas ungefiltert in

die Luft blasen kann, wenn bei möglichen Störfällen stundenlang ungefilterte Abgase aus Müllverbrennungsanlagen in die Luft geblasen werden dürfen, wie es in der 17.BImSchV geregelt ist, statt die Anlage abzuschalten und wenn bei einem Störfall, der tatsächlich stattgefunden hat, die Behörde mit geradezu kriminalistischer Forschung den Nachweis erbringen musste, dass eine Müllverbrennungsanlage die Ursache für den Störfall war, so dass die Betreiber der MVA diesen nicht mehr leugnen konnten - wie jüngst in der MVA Hannover-Lahe geschehen - zeigt dies alles zusammengenommen:

Müllverbrennung in Deutschland weist auch heute noch erhebliche Sicherheitslücken auf.

Vorstellbar ist außerdem, dass MVA, die Quecksilber nicht kontinuierlich messen, bevorzugt von Anlieferern illegalen Mülls angefahren werden.

Um die in dieser Studie nachgewiesenen Sicherheitslücken bei der Quecksilberüberwachung zu schließen, fordern wir die Bundesregierung auf, eine konsequente Kontrolle einzurichten.

Wir fordern im Einzelnen

- **kontinuierliche Messungen von Quecksilber in allen MVA ohne Ausnahmen,**
- **bessere Tauglichkeitsprüfungen für Messanlagen,**
- **kurze Wartungsintervalle für Messanlagen in Betrieb,**
- **stichprobenartige Inputkontrollen des Mülls in allen MVA u. a. nach dem Vorbild von Berlin,**
- **Abschaffung der Bypässe in allen Abfallverbrennungsanlagen.**

Bürgerinitiative gegen die Erweiterung der MVA Stapelfeld e.V.,

Bürgerinitiative SALUT („Saubere Luft an Hundem und Lenne" e.V.)

Bürgerinitiative gegen Müllverbrennung in Salzbergen e.V.

2 Zusammenfassung

Obwohl die Emissionskonzentrationen von Quecksilber bei Hausmüllverbrennungsanlagen in den vergangenen Jahren deutlich gesenkt wurden, tragen diese im Regelbetrieb immer noch einen erheblichen Anteil zu den Gesamtquecksilberemissionen der Industrie in Deutschland bei. Ein großes zusätzliches Problem ergibt sich dadurch, dass immer wieder erhebliche Mengen an Quecksilber in Hausmüllverbrennungsanlagen z.B. über illegale Abfallentsorgungen eingebracht werden, ohne dass die Betreiber davon Kenntnis haben. Für derartige Ereignisse sind die installierten Rauchgasreinigungen nicht ausgelegt, so dass es in Folge solcher Einträge in den vergangenen Jahren zu teilweise massiven Grenzwertüberschreitungen kam, bei denen bis zu mehreren Kilogramm Quecksilber über den Schornstein in die Umwelt freigesetzt wurden.

Der bislang größte Störfall trat an der MVA Weisweiler im Jahr 2001 auf. Nach überschlägigen Berechnungen wurde dabei bis zu einer Tonne Quecksilber in die Anlage eingebracht und demzufolge wahrscheinlich ca. 35 kg Quecksilber in der Umgebung der Anlage freigesetzt. Verglichen mit den Gesamtquecksilberemissionen der Anlage im Regelbetrieb von ca. 8 kg/a, ist eine solche Menge als dramatisch zu bezeichnen.

Die vorliegende Studie hatte zum Ziel, zu untersuchen, inwieweit der Störfall in der MVA Weisweiler ein Einzelfall war oder ob es vergleichbare Vorfälle auch an anderen Anlagen gab. Hierzu wurden insbesondere die für die Anlagenüberwachung zuständigen Behörden angefragt sowie die einzelnen Anlagenbetreiber angeschrieben. Darüber hinaus wurde die aktuelle Literatur ausgewertet.

Dieses Ziel konnte nur zum Teil erreicht werden, da nach wie vor ca. 40% der in Deutschland betriebenen Abfallverbrennungsanlagen keine kontinuierliche Quecksilbererfassung aufweisen. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass an solchen Anlagen, die bislang nicht kontinuierlich Quecksilber messen, ähnliche Vorfälle auftraten, die nur deshalb nicht bekannt wurden, weil sie weder auf der Emissionsseite noch auf der Immissionsseite messtechnisch erfasst wurden.

Die vorliegenden Messdaten an den Anlagen, die kontinuierlich überwacht wurden, zeigen zwar, dass ein Störfall in der Größenordnung von Weisweiler an keiner dieser Anlagen beobachtet werden konnte, doch gab es in der Vergangenheit verschiedene Vorfälle, bei denen bis zu knapp 100 kg in die Anlagen eingebracht wurden, was dann zu erheblichen Grenzwertüberschreitungen über Zeiträume von z.T. mehreren Tagen führte.

Bei mehr als der Hälfte der Anlagen mit kontinuierlicher Quecksilberüberwachung konnten in den vergangenen Jahren Grenzwertüberschreitungen, die auf erhöhte Quecksilbereinträge über den Abfallinput zurückzuführen waren, festgestellt werden.

Die Untersuchung zeigte aber auch, dass Maßnahmen, die nach beobachteten mehrmaligen Grenzwertüberschreitungen eingeleitet wurden, wie z.B. Information der Abfallanlieferer über die Überwachungstätigkeiten an den Anlagen, Inputkontrollen etc., in den meisten Fällen Wirkung zeigten und die Anzahl und Höhe der Grenzwertüberschreitungen danach deutlich zurückging. Einige Anlagenbetreiber gehen mit der Problematik offen und progressiv um. Andere wehren sich dagegen weiterhin massiv gegen die kontinuierliche Überwachung. Beispielsweise widersetzten sich in Nordrhein-Westfalen die Betreiber verschiedener Anlagen gegen eine Verfügung des Umweltministeriums zur Einführung kontinuierlich arbeitender Messgeräte.

Werden regional oder punktförmig hohe Quecksilberimmissionen im Umfeld von Industrie- oder Gewerbeanlagen festgestellt, so erfolgt dies meist zufällig, z.B. im Rahmen von Immissionsmessungen für immissionsschutzrechtliche Genehmigungsverfahren. In der Studie werden verschiedene solcher Fälle im Umfeld von Abfallverbrennungsanlagen dokumentiert. In keinem Fall konnte jedoch die Abfallverbrennungsanlage als Verursacher ermittelt werden aber auch ein eindeutiger Beweis für die „Unschuld“ der MVA war im Normalfall nicht möglich.

Bei den kontinuierlich arbeitenden Quecksilbermessgeräten wurden in der Vergangenheit eine Reihe von Mängeln beobachtet. Die wesentlichen Probleme traten dabei durch Quecksilberniederschläge in der Probenahmeleitung, Verdünnung der Reduktionslösung bei nasschemischen Verfahren, Quecksilberablagerungen im Katalysator bei Verfahren mit katalytischer Reduktion sowie durch Ablagerungen in den Schläuchen und Armaturen zwischen Reduktionsstufe und Photometer auf.

Diese Funktionsstörungen können sowohl zu Über- als auch zu Unterbefunden führen. Für eine ausreichende Funktionsfähigkeit der Messgeräte ist daher ein relativ hoher Wartungsaufwand erforderlich. Dabei sind die Wartungsintervalle an die einzelnen Messgeräte spezifisch anzupassen. Funktionsprüfungen sollten regelmäßig nach Ablauf der Wartungsintervalle durchgeführt werden und nicht, wie bislang oft geschehen, direkt nach der Wartung. Die einschlägigen Vorgaben zur Durchführung der Funktionsprüfungen sind diesen Erfordernissen entsprechend anzugleichen.

Über die bislang in der Praxis üblichen Verfahren zur Quecksilberabscheidung, wie z.B. Einsatz von Aktivkohle bzw. -koks hinaus, wurden verschiedene Minderungsverfahren für Quecksilberemissionen entwickelt. Mit dem sogenannten Goldamalgameverfahren lassen sich Quecksilberspitzen im gereinigten Rauchgas wirkungsvoll minimieren. Das Verfahren weist allerdings relativ hohe Kosten auf. Bei einem anderen Verfahren wird Brom zur Oxidation von Restkonzentrationen von elementarem Quecksilber im Rauchgas in den Kessel zugegeben, um hierdurch die Abscheidung im Wäscher bzw. in der Trockensorption zu optimieren. Durch die diskontinuierliche Zugabe von Brom lassen sich Quecksilberspitzen in Abfallverbrennungsanlagen aber nur teilweise vermindern, da ein Teil des Quecksilbers die

Rauchgasreinigung schon passiert hat, bis Quecksilberspitzen erkannt werden können und das Brom zugegeben wird.

Zwar ging in den letzten Jahren der Einsatz von Quecksilber in nahezu allen industriellen, gewerblichen und privaten Einsatzbereichen erheblich zurück, doch ist nach wie vor im Abfall, der sich auch aus den Altlasten der vergangenen Jahre und Jahrzehnte zusammensetzt, mit erheblichen Quecksilbermengen zu rechnen. Als potentielle Eintragsquellen größerer Mengen an Quecksilber kommen insbesondere ausgediente elektrische und elektronischen Bauteile, quecksilberhaltige Messgeräte im industriellen, medizinischen und analytischen Bereich, alte Vakuumpumpen sowie quecksilberhaltige Laborchemikalien und ausgediente nicht entleerte Nachfüllpackungen für Geräte, die vom Anwender mit Quecksilber zu befüllen sind, in Betracht. Auch quecksilberhaltige Filterstäube von Elektronikschrott-Aufbereitungsanlagen stellen potenzielle Eintragquellen dar.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die von der Bundesregierung eingeführte Pflicht zur kontinuierlichen Quecksilbermessung an Abfallverbrennungsanlagen sinnvoll und notwendig ist. Dies betrifft insbesondere die Überwachung illegaler Quecksilbereinträge über den Abfallinput, die an vielen Anlagen regelmäßig zu Emissionsspitzen und mehr oder weniger längeren Grenzwertüberschreitungen führen. Im Regelbetrieb ohne erhöhte Quecksilbereinträge können die Anlagen dagegen die Grenzwerte problemlos einhalten.

Die Ausnahmeregelung nach § 11 Abs. 2 der 17. BImSchV bietet aber den Anlagenbetreibern nach wie vor eine Möglichkeit, sich diesen Vorgaben zu entziehen. Jährliche diskontinuierliche Quecksilbermessungen sind als Instrument zur Überwachung illegaler Quecksilbereinträge in die Anlagen ungeeignet. **Die Ausnahmeregelung der 17. BImSchV sollte daher ersatzlos gestrichen werden.**

Um die Quecksilbereinträge in den Abfall weiter zu senken, sollte die Verwendung von Quecksilber in elektrischen/elektronischen Geräten, in Messgeräten, in Farben sowie der Verkauf von Quecksilber etc. auf die Anwendungszwecke beschränkt werden, für die es keine Alternativen gibt. Die Entsorgungs- und Verwertungswege von quecksilberhaltigen Abfällen sollten einer besseren Kontrolle unterzogen werden. Die Anlieferer von gewerblichen Abfällen an MVA, SVA und andere Abfallentsorgungsanlagen sollten besser darüber informiert werden, zu welchen Auswirkungen konzentrierte Einträge von Quecksilber in solchen Anlagen führen können und welche Anlagen für die Annahme solcher Abfälle geeignet und zugelassen sind.

Die Nachrüstung von sonstigen, insbesondere thermischen Anlagen, in denen Abfälle mit verbrannt werden (Zementwerke, Kohlekraftwerke etc.) mit geeigneten Rauchgasreinigungsverfahren zur gezielten Abscheidung von Quecksilber sollte daher ebenfalls umgehend vom Gesetzgeber vorgeschrieben werden.

3 Veranlassung

Mit der Verabschiedung der 17. BImSchV im Jahr 1990 wurden für die Quecksilberemissionen der Abfallverbrennung besonders strenge Grenzwerte festgelegt. Der bis dahin gültige Grenzwert der TA-Luft von $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ wurde auf $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ verschärft. Im Jahr 2000 erfolgte dann eine weitere Verschärfung des Grenzwertes auf $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als Tagesmittelwert und gleichzeitig die Pflicht zur Durchführung kontinuierlich arbeitender Quecksilbermessungen. Die Verordnung enthält aber in § 11 Abs. 2 eine Ausnahmeregelung, die besagt, dass auf die kontinuierlichen Messungen verzichtet werden kann, wenn zuverlässig nachgewiesen ist, dass die Emissionsgrenzwerte zu weniger als 20 % in Anspruch genommen werden¹ [17. BImSchV 2003].

Aufgrund der durch die verschärften Anforderungen an die Reingasqualität von Abfallverbrennungsanlagen deutlich verbesserten Abgasbehandlungsanlagen sanken im Laufe der Jahre die Durchschnittsemissionen von Müllverbrennungsanlagen bei Quecksilber auf einen Wert von $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Jahr 2000 [Öko-Institut 2002]. Im Regelbetrieb, d.h. wenn Abfall in eine Abfallverbrennungsanlage mit durchschnittlichen Quecksilberkonzentrationen eingebracht wird, können die allermeisten Anlagen heute die Grenzwerte sicher einhalten.

Bei einer verbrannten Abfallmenge von derzeit ca. 16 Mio. t [LAGA 2003] und einem Rauchgasvolumenstrom von schätzungsweise $5.500 \text{ Nm}^3/\text{t}$ leistet die Abfallverbrennung somit einen Beitrag zu den deutschen Gesamtemissionen an Quecksilber von ca. 350 kg/a. Legt man die Gesamtemissionsdaten der Industrie für Quecksilber in Deutschland nach Tabelle 3.1 zugrunde, liegt der Anteil der Müllverbrennung bei ca. 5%. Zu den Daten in Tabelle 3.1 ist zu erwähnen, dass die Angaben zu den Quecksilberemissionen für die Beseitigung von ungefährlichen Abfällen unplausibel sind. Allein die MVA Krefeld emittiert ca. 5 kg Quecksilber pro Jahr (siehe Abbildung 4.2).

Die Mitverbrennung von aufbereiteten Abfällen gewinnt zunehmend an Bedeutung. Aus dem Hausmüllbereich stammen die Abfälle insbesondere aus mechanisch biologischen Anlagen, deren hochkalorische Leichtfraktion gemäß den Vorgaben der 30. BImSchV einer thermischen Verwertung zuzuführen ist. Nach einer Prognose der LAGA (Länder Arbeitsgemeinschaft Abfall) werden für das Jahr 2005 ca. 1,1 Mio. t hochkalorischer Leichtfraktion aus mechanisch-biologischen Anlagen für die Mitverbrennung anfallen. Für die Mitverbrennung kommen insbesondere Kohlekraftwerke und Zementwerke in Betracht. Während in der Rauchgasreinigung von Abfall

¹ Die Passage der 17.BImSchV im Wortlaut: Für Quecksilber und seine Verbindungen, angegeben als Quecksilber, soll die zuständige Behörde auf Antrag auf die kontinuierliche Messung verzichten, wenn zu verlässig nachgewiesen ist, dass die Emissionsgrenzwerte nach § 5 Abs. 1 Nr. 1 Buchstabe g und Nr. 2 Buchstabe g oder nach Nummer II.1.1, II.1.2, II.2.5, II 3.1 und II 3.2 gemäß Anhang II nur zu weniger als 20 vom Hundert in Anspruch genommen werden.

Tabelle 3.1 Beiträge einzelner Industriezweige zu den Quecksilberemissionen in Deutschland Quelle:
[EPER 2005]

Industriezweig	Hg-Emissionen Luft [kg(a)]
Verbrennungsanlagen* > 50 MW	3965,9
Raffinerien	10,8
Metallindustrie, Röst- und Sinteranlagen	327,4
Zementwerke	781,2
Herstellung organischer chemischer Grundstoffe	994
Herstellung anorganischer chemischer Grundstoffe und Düngemittel	1060,5
Entsorgung gefährlicher Abfälle	111
Beseitigung ungefährlicher Abfälle**	17,8
Summe	7268,6

* mit Verbrennungsanlagen sind Kraftwerke gemeint (Anm. Verf.)

** die Angaben zur Abfallverbrennung sind nicht plausibel

verbrennungsanlagen mehr als 95% des über den Abfall eingebrachten Quecksilbers über die Reststoffe ausgetragen werden, beträgt der Abscheidegrad bei Kohlekraftwerken nur ca. 50 bis 70% [Renz 1996]. Bei Zementwerken wird nahezu das gesamte in die Anlage eingebrachte Quecksilber über das Rauchgas emittiert [Öko-Institut 1997].

Wird im Rahmen einer überschlägigen Bilanz davon ausgegangen, dass 50% des in einen Anlagenmix aus Zement- und Kohlekraftwerken eingetragenen Quecksilbers über das Rauchgas ausgetragen werden; ergibt sich bei einem Quecksilbergehalt von 0,4 g/t Trockensubstanz eine durch die Mitverbrennung zusätzlich emittierte Quecksilbermenge von ca. 150 kg/a². Die Quecksilberemissionen der Verbrennung von Abfall ohne besonders überwachungsbedürftigen Abfall³ dürften damit bundesweit in einer Größenordnung von 500 kg/a liegen. Dies entspricht ca. 7% der durch die Industrie verursachten Quecksilberemissionen in Deutschland. In diese Bilanz noch nicht eingerechnet sind heizwertreiche Gewerbeabfälle, die nicht über mechanisch-biologische Behandlungsanlagen aufbereitet werden. Ihre Menge wird durch die neue Gewerbeabfallverordnung zukünftig noch erheblich steigen.

Eine weitere wesentliche Quelle für Quecksilberemissionen stellen Krematorien dar. Als Quecksilberquelle sind dabei insbesondere Zahnplomben zu berücksichtigen. Die Emissionen von Krematorien werden in der 27. BImSchV geregelt, für Quecksilber existiert aber kein Grenzwert [27. BImSchV]. Da auch keine Grenzwerte für saure

² Annahme: Trockensubstanz in der heizwertreichen Fraktion: 70%

³ Auch in vielen Hausmüllverbrennungsanlagen werden besonders überwachungsbedürftige Abfälle verbrannt. Der allergrößte Teil wird jedoch in Sonderabfallverbrennungsanlagen beseitigt. Im Vergleich zur Menge an Hausmüll und hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen sind daher die in MVA verbrannten Mengen an Sonderabfällen relativ gering.

Schadstoffe vorliegen, weisen Krematorien i.d.R. keine Maßnahmen, wie z.B. eine Schadstoffabscheidung mit Hilfe von Kalk oder einem Wäscher auf, die auch zu einer effektiven Quecksilberabscheidung beitragen. Verlässliche Angaben über die emittierten Quecksilbermengen durch Krematorien sind aufgrund fehlender Messwerte derzeit nicht möglich.

Waren bis zum Jahre 2000 nur einige wenige Hausmüllverbrennungsanlagen mit der ersten Generation kontinuierlich arbeitender Hg-Messgeräte ausgerüstet, nahm in der Folgezeit die kontinuierliche Überwachung von Quecksilber durch die Einführung zur Pflicht der kontinuierlichen Messung in der Abfallverbrennung immer mehr zu. Hierdurch war es nun aber auch möglich, erhöhte Quecksilbereinträge, für die die Technik der Rauchgasreinigung dieser Anlagen nicht ausgelegt ist, zu erkennen. Wie das nachfolgende Beispiel zeigt, reicht schon eine relativ geringe Menge an Quecksilber aus, um die Grenzwerte zu überschreiten.

Quecksilbersulfid ist ein wesentlicher Bestandteil von Zinnoberrot, einer Farbe, die in der bildenden Kunst häufig verwendet und über einschlägige Fachgeschäfte vertrieben wird. Eine gängige Tube mit 134 g Farbinhalt enthält ca. 54 g reines Quecksilber. Wird eine solche Tube über den Hausmüll entsorgt und geht man davon aus, dass der Inhalt der Tube innerhalb einer halben Stunde vollständig verbrennt, führt dies in einer Abfallverbrennungsanlage mit einem jährlichen Durchsatz von 100.000 t zu einer durchschnittlichen Quecksilberkonzentration von ca. $55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (angenommener Hg-Abscheidegrad der Anlage: 96,5%). Damit wäre der Halbstundenmittelwert von $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ deutlich überschritten.

Das Beispiel zeigt, das kurzzeitige Quecksilberspitzen bei der Verbrennung von Hausmüll in jeder Anlage zu erwarten sind. Wesentlich verschärft wird das Problem bei der Verbrennung von Gewerbeabfällen. In einzelnen Chargen können hier wesentlich größere Mengen an Quecksilber enthalten sein. Im März 2001 kam es in der MVA Weisweiler bei Aachen zu einem folgenschweren Störfall, bei dem schätzungsweise 35 kg Quecksilber über den Schornstein in die Umgebung freigesetzt wurden. Diese Menge entspricht ca. 10 % der in Deutschland jährlich insgesamt über Müllverbrennungsanlagen freigesetzten Quecksilberemissionen.

Dieser Vorfall war der Anlass für die Bürgerinitiative gegen die Erweiterung der Müllverbrennungsanlage Stapelfeld e.V. (Schleswig-Holstein), die Bürgerinitiative gegen Müllverbrennung in Salzbergen e.V. (Niedersachsen) sowie die Bürgerinitiative SALUT (Saubere Luft an Hundem und Lenne e.V.) (NRW) das Ingenieurbüro für Umweltschutztechnik in Kooperation mit dem Umweltverband DAS BESSERE MÜLLKONZEPT Landesverband Schleswig-Holstein mit einer Untersuchung zu beauftragen, inwieweit die Vorfälle in Weisweiler einen Einzelfall darstellen oder ob es noch andere vergleichbare Ereignisse in den vergangenen Jahren gegeben hat.

Im Laufe der Bearbeitung kristallisierte sich heraus, dass ein Großteil der in Deutschland betriebenen Abfallverbrennungsanlagen überhaupt keine kontinuierliche Quecksilbermessung aufweist und eine Ausnahmegenehmigung nach § 11 der 17. BImSchV beantragt hat oder schon in Anspruch nimmt. Der Bearbeitungsrahmen der Studie wurde daraufhin ausgedehnt. Es sollte nun auch untersucht werden, um welche Anlagen es sich dabei konkret handelt und wie sinnvoll die Ausnahmeregelung der 17. BImSchV für Abfallverbrennungsanlagen ist.

In dieser Studie werden auch Probleme beim Betrieb kontinuierlich arbeitender Quecksilbermessgeräte sowie die wichtige Frage nach den Quellen erhöhter Quecksilbereinträge in Abfallverbrennungsanlagen diskutiert.

Das Kap. 5 enthält Informationen zur Toxikologie des Quecksilbers. Das Kapitel wurde dankenswerterweise von Herrn Dr. Kruse vom Institut für Toxikologie der Universität Kiel verfasst.

4.2 Rauchgasreinigung

In Abfallverbrennungsanlagen werden in Deutschland sowohl trockene als auch nasse Verfahren (Wäscher) zur Abscheidung von Quecksilber eingesetzt. Die überwiegende Anzahl der Rauchgasreinigungsanlagen ist mit einem Wäscher ausgerüstet. Allerdings dominieren bei neueren Anlagen trockene Systeme. Im Zuge von Nachrüstmaßnahmen nach Verabschiedung der 17. BImSchV in den 90er Jahren wurden Anlagen, die bis dahin mit einer Wäscherstufe ausgerüstet waren, zusätzlich noch mit einer Aktivkohle- bzw. Herdofenkoksfilterung (HOK) zumeist unter Einsatz des so genannten Flugstromverfahrens⁴ nachgerüstet. Hierdurch lassen sich auch Restspuren von Quecksilber aus dem Rauchgas entfernen. Das Verfahren ist für die Abscheidung von PCDD/F und Schwermetallen gleichermaßen geeignet.

In der Praxis liegen die Abscheidgrade für Quecksilber bei Flugstromverfahren deutlich über 95%. Beispielsweise ergab eine Quecksilberbilanzierung an der MVA Krefeld, die mit einem Rauchgaswäscher und einem als Polzeifilter fungierenden Flugstromadsorber ausgerüstet ist, einen Wirkungsgrad von ca. 96,5% (siehe Abbildung 4.2).

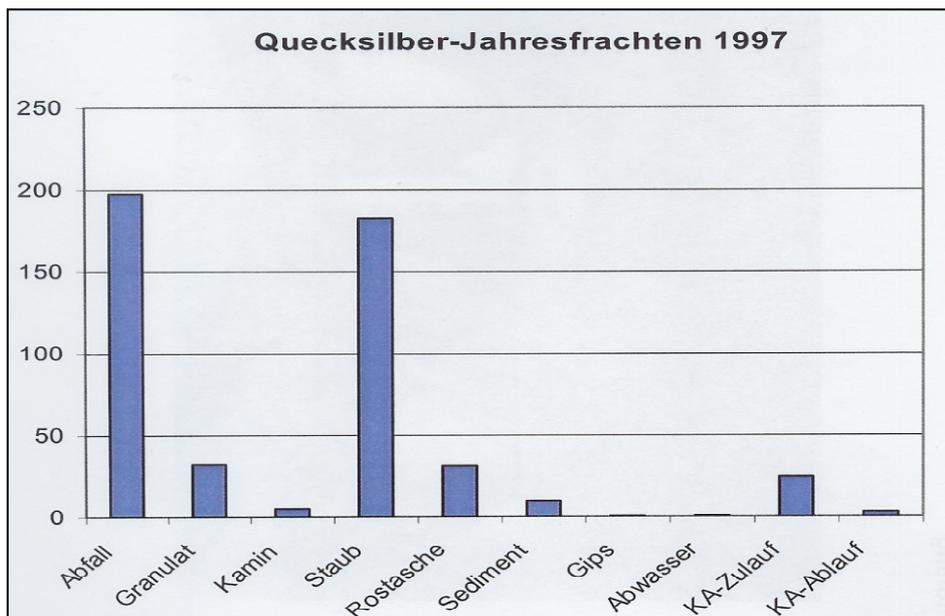


Abbildung 4.2 Quecksilberbilanz der MVA Krefeld, Angaben in kg/Jahr Quelle: [MKVA Krefeld 2004]

⁴ Beim Flugstromverfahren werden die Sorbentien in den Rauchgasstrom eingedüst und mit Hilfe eines Gewebefilters zusammen mit den abgeschiedenen Schadstoffen wieder ausgeschleust

4.2.1 Nasse Verfahren

Die Rauchgase von Abfallverbrennungsanlagen sind durch hohe HCl- und geringe SO₂-gehalte gekennzeichnet. Nach einer Entstaubung erfolgt die Abscheidung dieser Komponenten in der Regel in einem zweistufigen Wäscher. Die erste Wäscherstufe wird üblicherweise mit einem pH-Wert von 1 (stark sauer) gefahren. Hier werden vor allem Halogenwasserstoffe (z.B. HCl, HF) abgeschieden. Da sich SO₂ bei hohen Säuregehalten nur schlecht in Wasser löst, wird die zweite Stufe zur Abscheidung dieses Schadgases durch die Zugabe von Hilfschemikalien neutral (pH 7) eingestellt [Hein 2000].

Das ionische Quecksilber ist im Gegensatz zum elementaren wesentlich besser wasserlöslich. Es lässt sich daher im Wäscher sehr gut abscheiden. Im sauren Wäscherwasser wird das gelöste HgCl₂ durch reversible Komplexierung dem Ab-/Desorptionsgleichgewicht entzogen. Es bilden sich so genannte Trichloro- und Tetrachlorokomplexe. Mit steigender Halogenid-Konzentration im Waschwasser, z.B. durch Zugabe von Chlor in den Verbrennungsprozess, verringert sich im Waschwasser infolge der Komplexierung der Anteil am noch unkomplexierten HgCl₂ und damit die Konzentration im Wäscherwasser an verfügbarem HgCl₂. Hierdurch verringert sich auch die HgCl₂-Konzentration im Reingas. Ähnliches gilt auch für die Komplexierung von gelösten HgBr₂ [Vosteen 2004].

Der Abscheidegrad von HgCl₂ wird beeinflusst von Temperatur, pH-Wert und der Hg-Konzentration im Wäschersumpf. Niedrigere Temperaturen tragen zu einer Verbesserung der Hg-Abscheidung bei. Außerdem sollte die Hg-Konzentration im Wäschersumpf so gering wie möglich gehalten werden, um ein Austreiben von größeren Mengen bereits gelöstem Hg durch unerwünschte Reduktionsreaktionen zu vermeiden [Hein 2000].

Die Abtrennung von im Waschwasser gelösten Schwermetallen erfolgt in der Abwasseraufbereitung durch Neutralisation der Rauchgaswaschwässer und einer nachfolgenden Fällung. Zur vollständigen Abtrennung von Quecksilber können Fällungshilfsmittel, i.d.R. Organosulfide, wie z.B. TMT 15⁵ zugegeben werden. TMT 15 reagiert mit Schwermetallen wie z.B. Blei, Cadmium, Kupfer und Quecksilber zu nahezu unlöslichen Schwermetall-TMT-Verbindungen. Die Zugabe des Abscheidematerials erfolgt in der alkalischen Wäscherstufe. Die so erreichten Schwermetall-TMT-Verbindungen sind temperaturstabil, so dass die Waschwässer im Sprühtrockner verdampft werden können [Degussa 2005].

In Deutschland arbeiten mehrere MVA mit diesen Reagenzmaterialien, so beispielsweise die Anlagen in Offenbach und Mainz. Auch in der MVA Bonn wurden nach Quecksilberspitzen Versuche zur Verbesserung der Quecksilberabscheidung mit TMT 15 durchgeführt. Der Erfolg war allerdings nicht

⁵ Eigennahme der Degussa AG

sehr zufrieden stellend [Heidrich 2004]. Von mäßigen Erfolgen wurde auch aus Offenbach berichtet [MHKW Offenbach 2005].

Die nasse Abscheidetechnik erreicht bei Hausmüllverbrennungsanlagen Abscheidegrade für Quecksilber von 80 bis 90% [Hein 2000].

4.2.2 Trockene Verfahren

Als „trockene“ Rauchgasreinigungsverfahren werden alle Verfahren bezeichnet, bei denen die Schadstoffe mit Hilfe trocken zugeführter Additive abgeschieden und die abreagierten Sorbentien in trockenem Zustand, meist über ein Gewebefilter ausgeschleust werden. Als Additive werden Kalk, z.B. als $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Kohlenstoff (Aktivkohle, HOK) eingesetzt.

Aufgrund des hohen Brand- und Explosionsrisikos erfolgt die Zugabe von Kohlenstoff bei Flugstromverfahren immer in Kombination mit Kalkprodukten, die häufig schon vorgemischt angeliefert werden. Dies hat den Vorteil, dass ein Explosionsrisiko im Vorratssilo deutlich gemindert wird. Der Verbrauch an Frischadsorbens beim Flugstromverfahren liegt bei 0,7 bis 10 g/Nm^3 Rauchgas [Sindram 2003].

An Aktivkohle bzw. HOK wird Quecksilber rein physikalisch als Gas an der Oberfläche im Mikroporenbereich adsorbiert. Eine vorherige Ansäuerung bzw. Imprägnierung durch Aufsprühen einer Art „Schwefelmilch“ und anschließender Trocknung bei höherer Temperatur erhöht die Beladungskapazität der Aktivkohlen erheblich. Die Ansäuerung kann auch im Rauchgaskanal durch Rauchgas- SO_2 oder $-\text{HCl}$ erfolgen indem sich in den Poren mit der Feuchtigkeit des Rauchgases Schwefelsäure bzw. Salzsäure bildet. Elementares Quecksilber wird dann durch die Schwefelsäure als Quecksilbersulfat an das Adsorbens gebunden. Dieser Effekt wird bei der Rezirkulation von Sorbentien ausgenutzt. Untersuchungen haben gezeigt, dass die Abscheidegrade nach der Rezirkulation deutlich steigen. Durch den Einsatz von säureimprägnierter Aktivkohle können Abscheidegrade für Gesamtquecksilber von mehr als 98% erreicht werden [Hein 2000].

Außer dem Flugstromverfahren werden zur Abscheidung von organischen Schadstoffen und Quecksilber aus Rauchgasen mit kohlenstoffhaltigen Adsorbentien auch Filterbettadsorber eingesetzt. Diese werden als Wanderbettadsorber sowohl in Querstrom- als auch in Gleichstromtechnik und auch als Festbettadsorber ausgeführt.

Liegt CaO im Überschuss in der Rauchgasreinigung vor, erfolgt eine Quecksilberabscheidung auch über den Kalk. Diese ist aber stark temperaturabhängig. Bei 150°C wird etwa 40% des gesamten gasförmigen Quecksilbers von CaO sorbiert. Ab einer Temperatur von 300°C findet keine Sorption mehr statt [Hein 2000].

Neben Aktivkohle und Herdofenkoks kommen in den trockenen Stufen der Rauchgasreinigung zur Schwermetallabscheidung auch kohlenstofffreie Produkte zum Einsatz. Es handelt sich dabei um sulfidisch dotierte Tonmineralien, die ähnlich wie Aktivkohle bzw. –koks adsorptiv wirken. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber kohlenstoffhaltigen Produkten ist das entfallende Restrisiko im Brand- und Explosionsschutzbereich [Walhalla 2005].

4.3 Verhalten bei erhöhten Quecksilbereinträgen

Im Regelbetrieb sind die Rauchgasreinigungen von Abfallverbrennungsanlagen problemlos in der Lage, Quecksilber so weit abzuscheiden, dass die Grenzwerte der 17. BImSchV eingehalten werden können.

Größere Mengen an eingebrachtem Quecksilber lassen sich aber mit den derzeit eingesetzten Techniken nicht beherrschen. Ereignisse mit erhöhtem Ein- und Austrag von Quecksilber wurden beispielsweise in der MVA Borsigstraße in Hamburg Ende der 90er Jahre oder bei dem Störfall an der MVA Weisweiler im Frühjahr 2001 beobachtet (siehe auch Kap. 6.2). Die Anlage in Hamburg weist eine Flugstromadsorption auf, der eine Wäscherstufe nachgeschaltet ist. Ein Teil des eingebrachten Quecksilbers wurde über den Herdofenkoks (HOK) im Gewebefilter abgeschieden. Im Gegensatz zum Normalbetrieb wurde jedoch der Hauptteil der Fracht im Wäscher zurückgehalten. Der Grund für diese Verschiebung lag im nur begrenzten Aufnahmeverhalten des Adsorptionsmaterials (eingedüster HOK). Werden jedoch mehrere Kilo Quecksilber in die Anlage eingebracht, so ist die HOK-Menge nicht mehr in der Lage, das Quecksilber abzuscheiden. Versuche, zu Beginn des Ereignisses durch eine kurzfristige HOK-Eindüsung eine verbesserte Abscheideleistung im Gewebefilter zu erzielen, brachten jedoch nicht den gewünschten Erfolg. Auch aus Gründen des Brandschutzes lässt sich die HOK-Menge nicht beliebig erhöhen [Seiffert/Lüder 2002].

Bei Anlagen, denen eine katalytische Entstickung der Rauchgasreinigung nachgeschaltet ist („end of tail Entstickung“) wurden Retentionsprozesse im Katalysator beobachtet, die verstärkt auftraten, wenn metallisches Quecksilber aufgrund hoher Einträge in die Anlage durch die Rauchgasreinigung durchbrach.

Im Jahr 2000 wurden hierzu umfangreiche Versuche an der Sonderabfallverbrennungsanlage der Fa. Bayer in Leverkusen durchgeführt. Hierzu wurde ein „Quecksilberkamm“ durch den Einwurf von mehreren Hg-Bomben mit jeweils 26 g Hg in den Feuerungsraum erzeugt, der nach der Wäsche zu Hg_{ges}-Peaks in der Größenordnung von 2.500 µg/m³ führte. Da nicht genügend Cl₂ im Rohgas vorlag, konnte keine ausreichende Oxiadition zu HgCl₂ im Rauchgasstrom stattfinden. Wie Messungen ergaben, lag das durchgeschlagene Quecksilber ausschließlich in seiner metallischen Form vor. Es wurde anschließend im Katalysatorbett adsorbiert und mit

dem entstickten Reingas nach und nach wieder ausgetragen. Das Quecksilber lag dann nahezu vollständig in seiner ionischen Form vor (siehe Abbildung 4.3).

Zu erklären ist dies damit, dass im Katalysator durch eingebrachtes HCl oder Cl₂ eine Chlor-Deacon Reaktion abläuft, die Spuren an freiem Chlor bereitstellt, das zur Oxidation des metallischen Quecksilbers zur Verfügung steht. Das ionische Quecksilber wird dann aus dem Katalysator abgetrieben [Vosteen 2003a].

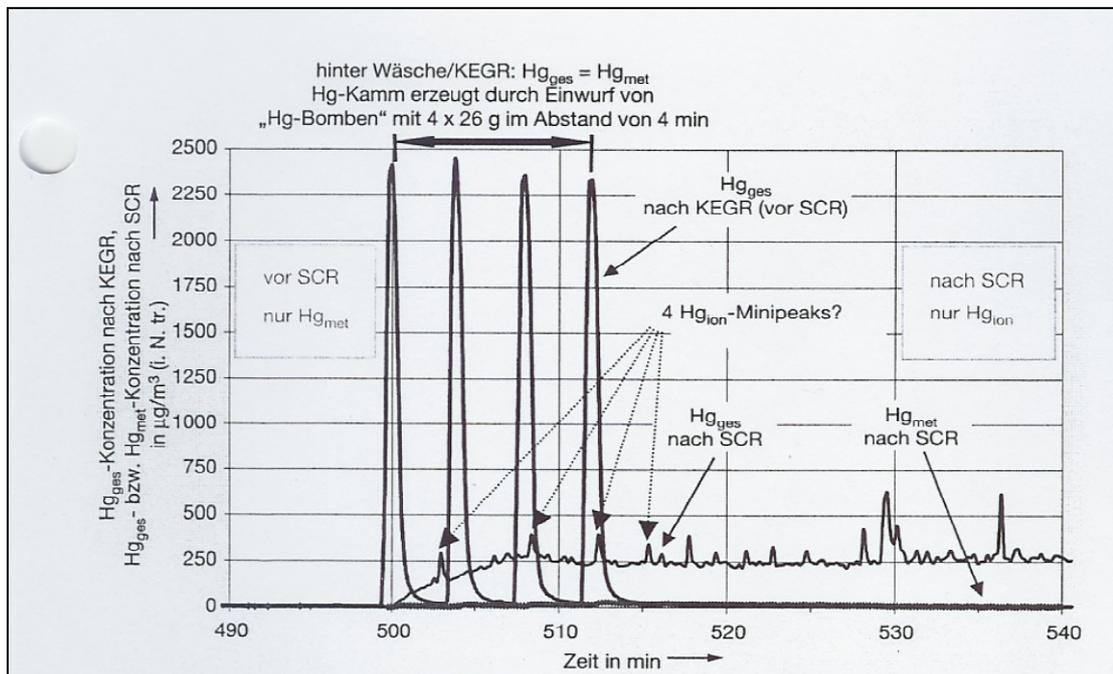


Abbildung 4.3 Versuch an der SAV der Fa. Bayer in Leverkusen mit einem gezielt erzeugten Hg-Bomben-Kamm zum Nachweis der Hg-Retention in der Tail-end-SCR
Quelle: [Vosteen 2003a]

Retentionsvorgänge von Quecksilber konnten nicht nur im Katalysator sondern auch in Wäschern, im Sprühadsorber und anderen Anlagenteilen der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen beispielsweise durch Amalgamierungseffekte beobachtet werden.

So traten bei einem Anfahrprozess der Sonderabfallverbrennungsanlage Schwabach am 21.3.2003 erhöhte Quecksilberemissionen auf, für die der Wäscher als eindeutige Quelle identifiziert werden konnte. Anhand von weiteren Untersuchungen konnte ermittelt werden, dass insbesondere die Ausmauerung des Wäscherkopfes und die Wäscher-Gummierung als Quecksilberspeicher in Frage kamen. Die Freisetzung wurde durch hohe SO₂-Gehalte beim Anfahrvorgang bedingt durch Heizöl als Brennstoff, die starke Verdunstung von Waschwasser durch die trockenen Rauch-

gase und die mechanische Formänderung der Wäscherkomponenten durch die Erwärmung begünstigt [Knoblauch 2003].

Ähnliche Vorgänge wurden auch für PCDD/F bei Anfahrvorgängen beobachtet. Auch hier konnten im Wäscher Retentionsvorgänge festgestellt werden. Die erhöhten PCDD/F-Emissionen wurden allerdings noch verstärkt durch Rußablagerungen im Kessel, die zur Neubildung von PCDD/F im Rauchgas in erheblichem Maße beitrugen [Gass 2002].

Bei dem Störfall in der MVA Weisweiler (siehe Kap. 6.7) zeigte sich, dass sich Quecksilber in nahezu allen Teilen der Rauchgasreinigung ansammeln kann, um dann mit der Zeit aus der Anlage freigesetzt zu werden. Retentionsvorgänge wurden bei der Anlage in folgenden Bereichen festgestellt: Sprühadsorber, Wäscher, Tröpfchenabscheider zwischen den beiden Wäscherstufen, Katalysator sowie metallische Teile der Rauchgasreinigung durch Amalgamierungseffekte.

5 Zur Toxikologie von Quecksilber

Quecksilber kommt im Oberboden mit ca. 0,2 mg/kg Trockensubstanz natürlich vor. In der Luft ländlicher Regionen werden 1 - 3 ng/m³ nachgewiesen. In Ballungsgebieten liegen die Belastungen mit bis über 10 ng/m³ deutlich höher. Die Belastung des Organismus erfolgt im wesentlichen durch ausgasendes Quecksilber aus Amalgamfüllungen, das unmittelbar in die Lunge gelangt. Über die menschliche Nahrung wird Quecksilber vorwiegend durch den Fischverzehr aufgenommen.

Quecksilber wird insbesondere durch Verbrennungsprozesse aber auch über Klärschlamm in die Umwelt eingetragen. Bei Verbrennungsprozessen wird sowohl anorganisches als auch metallisches Quecksilber frei. In den Rauchgasreinigungsanlagen kann insbesondere das anorganische Quecksilber zurückgehalten werden, während das metallische Quecksilber größtenteils emittiert wird.

Das Umweltprogramm der Vereinten Nationen (UNEP) kritisiert in einer neuen Studie, dass nach wie vor insbesondere durch Verbrennungsprozesse zu viel Quecksilber in die Umwelt gelangt. Auch die Europäische Kommission sieht in den Quecksilberbelastungen eine Gefahr für die menschliche Gesundheit. Sie hat daher zu Beginn des Jahres 2005 ein umfassendes Programm zur Minderung der globalen Quecksilberemissionen vorgestellt

Quecksilber und seine Verbindungen können aufgrund ihrer unterschiedlichen Toxizität für den Menschen in drei Gruppen eingeteilt werden: Elementares Quecksilber, anorganische Quecksilber (I)- und (II)-Salze sowie Organoquecksilberverbindungen.

Besonders toxisch ist die inhalative Aufnahme von Quecksilber, das zu über 80 % vom Organismus resorbiert wird. Elementares Quecksilber ist einatomig oder zu mehreren Atomen aggregiert und gelangt deshalb beim Einatmen größtenteils in die Alveolen. Methylquecksilber entsteht in Ökosystemen aus elementarem Quecksilber durch mikrobielle Aktivität und hat eine besonders hohe Resorptionsrate. Anorganisch gebundenes Quecksilber wird bei oraler Aufnahme zu 5-10 % resorbiert.

Bei der toxikologischen Bewertung kommt dem inhalativ aufgenommenen Quecksilber deshalb eine besondere Bedeutung zu, da es auf kurzem Weg (first pass-Effekt) an die Gehirnschranke gelangt und diese im Unterschied zu geladenem Quecksilber durchdringen kann. Im Gehirn erfolgt eine Bindung an schwefelhaltige Aminosäuren. Die biologische Halbwertszeit des im Gehirn gespeicherten Quecksilbers wird auf 18 Jahre! geschätzt.

Symptome einer chronischen Vergiftung mit Quecksilberdampf sind u.a. Konzentrationsschwäche, Schlaflosigkeit, Defizite im Kurzzeitgedächtnis, Tremor an den Fingern, Augenlidern und Lippen, Überregbarkeit, Depressionen und Schäden am zentralen Nervensystem. Belastungen mit organischen Quecksilberverbindungen

führen primär zu Schäden des Nervensystems. Organisches und metallisches Quecksilber können die Plazentaschranke durchdringen und sich im Foetus anreichern. Ebenso können anorganische wie auch organische Quecksilberverbindungen in die Muttermilch gelangen. Sehr hohe Werte wurden in der ersten Stillwoche beobachtet. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden. Die teratogene Wirkung von organischem und metallischem Quecksilber ist nachgewiesen. Die Folgen sind eine verzögerte geistige Entwicklung und visuelle Störungen in der Jugend. Versuche mit Pflanzen und Tieren lassen vermuten, dass Quecksilber Chromosomenbrüche und Bruchstückverluste induzieren kann. Nach Auffassung der WHO gibt es auch Hinweise auf die krebserregende Wirkung des Quecksilbers beim Menschen.

Als Schwellenwert im Tierexperiment für erste Gesundheitsstörungen werden in der Literatur 2,5 µg/kg Körpergewicht genannt. Diese Effektdosis muss wegen der noch unsicheren Datenlage zur Kanzerogenität um den Faktor 100 unterschritten werden. Hieraus resultiert eine täglich duldbare Aufnahme von 25 ng/kg Körpergewicht bzw. 1,75 µg/Mensch und Tag. Diese Dosis darf nur zu 10 % über den Luftpfad ausgeschöpft werden, d.h. die tägliche inhalative Belastung muss unter 175 µg liegen, was einer Konzentration von 9 ng/m³ Luft entspricht.

Aus Vorsorgegründen sollte der Toleranzwert von 9 ng/m³ nur maximal zu einem Prozent durch MVA-Emissionen ausgeschöpft werden dürfen. Um dies zu gewährleisten, müssen die nach 17. BImSchV zulässigen 30 µg Hg/m³ deutlich unterschritten werden. Besonders kritisch zu bewerten sind Hg-Emissionsspitzen, die durch unerlaubte Quecksilbereinträge in die Verbrennungsanlagen hervorgerufen werden. Dies zu vermeiden ist die Aufgabe sorgfältiger Input-Kontrollen bzw. kontinuierlicher Hg-Emissionsmessungen, damit nach Erkennen zu hoher Hg-Emissionen sofort emissionsenkende Maßnahmen ergriffen werden können.

6 Recherche von erhöhten Quecksilberemissionen bei Abfallverbrennungsanlagen

Eines der Hauptziele der Studie bestand darin, zu untersuchen, inwieweit es sich bei den Vorfällen in der MVA Weisweiler um einen Einzelfall oder vielmehr um die Spitze eines Eisberges handelt und ähnliche Fälle beobachtet werden konnten.

Um erhöhte Quecksilberemissionen bei Abfallverbrennungsanlagen zu ermitteln wurden folgende Quellen ausgewertet:

- Es wurden alle derzeit in Deutschland in Betrieb befindlichen Anlagen zur Verbrennung von Hausmüll oder hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen angeschrieben. Mit den Betreibern verschiedener Anlagen wurden darüber hinaus persönliche Gespräche geführt.
- Die Vertreter von Grünen Kreisverbänden sowie Bürgerinitiativen im Umfeld von Abfallverbrennungsanlagen wurden im Rahmen einer E-Mail-Aktion angeschrieben.
- Bei den derzeit für die einzelnen Anlagen zuständigen Überwachungsbehörden wurden telefonisch Auskünfte eingeholt.
- Im Internet und in der aktuellen Literatur wurde zu dem Thema recherchiert.

Der Rücklauf der Mailing-Aktion gestaltete sich ausgesprochen schlecht. Von den angeschriebenen Bürgerinitiativen und Grünen Kreisverbänden gingen insgesamt nur drei Antworten ein, von denen nur eine verwertbare Informationen enthielt. In dieser war ein Hinweis auf erhöhte Quecksilberemissionen im Umfeld der Müllverbrennungsanlage Neunkirchen im Saarland enthalten (siehe Kap. 7).

Auch von den angeschriebenen MVA war der Rücklauf schlecht. Es meldeten sich ca. 10 Anlagenbetreiber, die für den Betrieb von insgesamt 13 Anlagen zuständig sind.

Eine ganze Reihe von Informationen ergab sich durch eine Vielzahl von Gesprächen mit Überwachungs- und Genehmigungsbehörden. Die Überwachung von Abfallverbrennungsanlagen ist in den einzelnen Bundesländern unterschiedlich organisiert. In Schleswig-Holstein und in Nordrhein-Westfalen obliegt diese den Staatlichen Umweltämtern. In Niedersachsen wurde das Landesamt für Ökologie zum 31.12.2004 aufgelöst. Die Überwachung erfolgt jetzt über die einzelnen Gewerbeaufsichtsämter. In Hessen und Baden-Württemberg läuft die Überwachung über die Regierungspräsidien. Eine zentrale Erfassung der Daten bei Grenzwertüberschreitungen erfolgt in den meisten Bundesländern nicht.

Verschiedene Gespräche mit einzelnen, direkt angesprochenen Anlagenbetreibern erbrachten wertvolle und weiterführende Erkenntnisse.

Die Ergebnisse der Recherche werden im Folgenden bundeslandspezifisch dargestellt. Dabei werden auch die bereits zu Beginn der Studie bekannten Vorkommnisse in Hamburg und Weisweiler anhand zusätzlich ausgewerteter Quellen berücksichtigt.

6.1 Schleswig-Holstein

Hg wird in allen vier Anlagen in Schleswig Holstein kontinuierlich gemessen, wobei die Messungen an der MVA Stapelfeld, Kreis Stormarn nur an einer von 2 vorhandenen Linien (Kessellinie 2) seit Februar 2002 erfolgen [Hasenklever 2005]. An der anderen Linie wird nach wie vor diskontinuierlich 1 x pro Jahr gemessen.

Für die Anlage in Tornesch, Kr. Pinneberg, nordwestlich von Hamburg liegen Messdaten für den Zeitraum 2001 bis 2003 vor. Insbesondere im Jahr 2001 hatte die Anlage erhebliche Schwierigkeiten durch mehrere Quecksilber-Grenzwertüberschreitungen. In diesem Jahr gab es insgesamt 140 Überschreitungen des Halbstundenmittelwertes und 9 Überschreitungen des Tagesmittelwertes. In den Jahren 2002 und 2003 gingen die Überschreitungen deutlich zurück. Der Tagesmittelwert wurde nicht mehr überschritten, der Halbstundenmittelwert im Jahr 2002 insgesamt 6 mal sowie 10 mal im Jahr 2003 [Elmshorner Nachrichten 2002; Pinneberger Tagblatt 2003; Pinneberger Tagblatt 2004].

An der Stapelfelder Anlage wurden bei den Messungen an Kessellinie 2 keine Überschreitungen der Tagesmittelwerte für Quecksilber festgestellt [Hamburger Wochenblatt 2004].

Auch in den Anlagen Kiel und Neustadt gab es in den vergangenen Jahren nach Auskunft des Staatlichen Umweltamtes Kiel keine gemeldeten Grenzwertüberschreitungen. In den Anlagen wird überwiegend Hausmüll verbrannt. Der Anteil an Gewerbeabfällen ist relativ gering [Brinkkötter 2005].

6.2 Hamburg

In Hamburg werden insgesamt 3 Abfallverbrennungsanlagen betrieben. Alle drei weisen eine Einrichtung zur kontinuierlichen Messung von Quecksilber auf. Die Anlagen Borsigstraße und Rugenberger Damm verbrennen aufgrund vertraglicher Vereinbarungen einen relativ hohen Anteil an Gewerbeabfällen.

MVA Borsigstraße

Das kontinuierliche Messgerät in der Anlage Borsigstraße ist bereits seit dem Jahr 1994 im Einsatz und zählt damit zu den ersten Überwachungseinrichtungen ihrer Art. Eingesetzt wird ein Gerät der Fa. OPSIS, das elementares Quecksilber direkt im Rauchgasstrom misst. Das Gerät hat allerdings keine Zulassung nach 17. BImSchV.

Die Verbrennungsanlage Borsigstraße weist ein Gewebefilter mit vorgeschalteter Aktivkokseindüsung und einen nachfolgenden zweistufigen Wäscher auf. Die Entstickung erfolgt über das SNCR-Verfahren. In der Anlage kam es in den Jahren 1996 bis 2001 wiederholt zu gravierenden Einträgen von Quecksilber über den Abfallpfad und daraus folgenden Grenzwertüberschreitungen. Die sich aus den Vorfällen ergebenden Erkenntnisse wurden ausführlich dokumentiert [Seiffert, Lüder 2002] und werden im Folgenden kurz dargestellt.

Die Häufigkeit des Auftretens massiver Quecksilbereinträge schwankte zwischen einmal pro Woche bis hin zu mehrmonatigen Abständen. Meist traten sie phasenweise im Frühjahr und Herbst im Zweiwochenrhythmus auf.

Überschlägige Bilanzierungen über alle Reststoffe und das Reingas ergaben Inputmengen von einigen Kilogramm bis hin zu 40 kg. In einem Fall erreichte der Eintrag sogar eine Menge von 90 kg, gerechnet als reines Quecksilber. Die jeweiligen Mengen gelangten innerhalb weniger Stunden über den Müll in die Verbrennung und wurden meist schlagartig über das Rauchgas freigesetzt.

Bei dem Ereignis, bei dem ca. 90 kg in die Anlage eingebracht wurden, ergaben sich Spitzenkonzentrationen von Hg im Rauchgas von $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Eine Bilanzierung des Quecksilberausstoßes über die Quecksilbergehalte aller Outputströme in der Rauchgasreinigung ergab einen Wirkungsgrad der Quecksilberabscheidung von 96,2% bezogen auf das Rohgas [Seiffert, Lüder2002].

Anhand dieser Daten und einem Transferfaktor in die Rauchgasreinigung von 85%, wie dieser analog einer Quecksilberbilanz der MVA in Krefeld zu entnehmen ist [MKVA Krefeld 2004], lässt sich für die eingetragene Menge von 90 kg eine über das Rauchgas in die Umgebungsluft emittierte Quecksilbermenge von ca. 2,9 kg bilanzieren.

Nach Seiffert und Lüder muss das Quecksilber in konzentrierter Form im Abfall vorgelegen haben, da häufig mit einem einzigen Greiferinhalt das Ereignis ausgelöst wurde. Gelegentlich seien auch Sprünge in den Anstiegen der Hg-Konzentration im Reingas zu erkennen gewesen, die auf eine Aufteilung des Hg-Inputs auf zwei bis drei Greiferinhalte (jeweils 8 Tonnen) schließen lassen. Die Autoren schließen daraus, dass das Quecksilber in elementarer Form und zumindest in einem oder wenigen Gebinden mit dem Abfall in die Anlage gelangt sein muss. Ein weiteres Indiz dafür sei, dass oft nur eine Verbrennungslinie von dem Ereignis betroffen war. Da in diesen Fällen beide Linien mit dem gleichen gemischten Abfall beschickt wurden, konnte das Quecksilber nicht in loser Form vorgelegen haben.

Insbesondere zum Schutze der für die industrielle Wiederverwertung bestimmten Reststoffe aus der Rauchgasreinigung wurde ab einer Reingaskonzentration von $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Quecksilber über eine Zeitdauer von mindestens 1 Stunde die Salzsäureausschleusung der/des betroffenen Wäschers in einen leer gehaltenen Speichertank

umgefüllt. Bei Überschreiten eines Schwellenwertes wurde dieser entsorgt. Der mit Quecksilber beladene Gips wurde ebenfalls einer Entsorgung zugeführt.

Die Suche nach dem Verursacher gestaltet sich äußerst problematisch. Es wurde eine unbewusste oder vorsätzliche Entsorgung aus dem Gewerbe vermutet, für die einer oder mehrere wenige Verursacher verantwortlich waren. Durch gezieltes Vorkippen und Durchsuchen des Abfalls wurde versucht, auf die Verursacher stoßen. Zwar konnte hierdurch sowie auch in Zusammenarbeit mit der Hamburger Behörde für Umwelt und Gesundheit der Kreis der Verursacher deutlich eingeschränkt werden, letztendlich blieb die Suche aber auch nach Monaten erfolglos. Seit dem Jahr 2001 konnten jedoch keine weiteren Quecksilbereinträge mehr festgestellt werden. Es wird gemutmaßt, dass der Verursacher von den Nachforschungen erfahren hatte und die Quecksilberentsorgung nun andere Wege geht oder die Quecksilberquelle versiegt ist [Seiffert/Lüder 2002, Lüder 2005].

MVA Stelling Moor

In der Abfallverbrennungsanlage Stelling Moor gab es in den letzten Jahren nach Auskunft des Betreibers keine erheblichen Probleme mit erhöhten Quecksilberemissionen. Überschreitungen des Halbstundenmittelwertes wurden im vergangenen Jahr nicht beobachtet. Auch beim Tagesmittelwert gab es keine Überschreitungen, allerdings wurde dieser mehrmals fast erreicht [Freiberg 2005].

MVA Rugenberger Damm

Die Anlage weist eine mehrstufige Rauchgasreinigung mit einem Gewebefilter auf, dem eine Sorbenseindüsung vorgeschaltet ist, einem nachgeschalteten dreistufigen Nasswäscher und einem zweiten Gewebefilter, dem ebenfalls eine Sorbenseindüsung vorangeschaltet ist. Das kontinuierlich arbeitende Quecksilbermessgerät ist nach dem ersten Gewebefilter installiert, d.h. es werden damit nicht die Reingasemissionen, sondern die Rauchgaskonzentrationen nach der ersten Abscheidestufe erfasst. Nach Auskunft des Anlagenbetreibers lagen die Messwerte in den vergangenen Jahren in einem Bereich, der keine Grenzwertüberschreitungen im Reingas vermuten lässt [Steinmeister 2005].

6.3 Bremen

Quecksilber wird in der Bremer Anlage nicht kontinuierlich gemessen. Bei den diskontinuierlichen Messungen gab es laut Gewerbeaufsichtsamt Bremen bislang keine Auffälligkeiten [Teutsch 2005].

6.4 Berlin

Quecksilber wird in der Anlage in Berlin-Ruhleben nicht kontinuierlich gemessen. Es werden jedoch wöchentlich 6 Einzelmessungen durchgeführt. Im Jahr 2004 gab es eine wesentliche Überschreitung des Grenzwertes für Quecksilber, bei der ein Wert

von $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ermittelt wurde. Der hierfür verantwortliche Abfallanlieferer konnte nicht ermittelt werden.

In der Regel liegen die Hg-Emissionen der Anlage im Bereich von $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ausreißer nach oben gibt es mehrmals im Jahr. In der Regel wird der Grenzwert aber nicht überschritten.

Eine Eingangskontrolle erfolgt in der MVA Ruhleben dahingehend, dass jede 40. Abfallanlieferung unabhängig von der Herkunft einer optischen Kontrolle unterzogen wird. Der Hausmüll wird dabei jedoch keiner genaueren Sortierung unterzogen, sondern weiterhin direkt in den Bunker abgekippt. Gewerbeabfälle hingegen werden auf einer separat ausgewiesenen Fläche abgekippt und kontrolliert. Sortieranalysen werden in der Regel nicht durchgeführt. Die Kontrolle beschränkt sich auf organoleptische Untersuchungen (Geruch und Optik). Nach Einführung dieser Kontrollen und deren Bekanntmachung gingen die ermittelten Quecksilberemissionen im Rauchgas deutlich zurück.

Aufgrund der Grenzwertüberschreitung wurde bereits im Jahr 2004 über einen Zeitraum von mehreren Monaten eine kontinuierliche Quecksilbermessung durchgeführt, die die Ergebnisse der Einzelmessungen weitgehend bestätigten. Für die Zukunft ist eine kontinuierliche Hg-Messung vorgesehen [Rose 2005].

6.5 Sachsen

Die erst vor kurzem in Betrieb gegangene MVA Lauta ist die einzige derzeit in Sachsen in Betrieb befindliche Abfallverbrennungsanlage. Quecksilber wird kontinuierlich gemessen. Bislang zeigten sich keine Auffälligkeiten.

6.6 Niedersachsen

In den Anlagen Buschhaus, Hameln und Salzbergen wird Hg kontinuierlich gemessen. Dem Gewerbeaufsichtsamt Osnabrück, das für die Überwachung der Anlage in Salzbergen zuständig ist, liegen derzeit noch keine Erfahrungswerte zu den Quecksilberemissionen der erst seit kurzem in Betrieb befindlichen Anlage vor [Lume 2005]. Nach Auskunft der Betreibergesellschaft, die für den Betrieb der MVA Hameln zuständig ist (E.ON), wurden in der Anlage in Hameln im Jahr 2004 keine Grenzwertüberschreitungen festgestellt. Auskünfte über voran gegangene Jahre konnten nicht erteilt werden [Wohlwendt 2005].

Bei der Anlage in Helmstedt, die derzeit von 350.000 auf 530.000 Tonnen erweitert werden soll, wurden im Jahr 2004 mehrere Überschreitungen des Halbstundenmittelwertes registriert. Als Verursacher konnten Lieferanten aus dem gewerblichen Bereich ermittelt werden. Es handelte sich um Abfallsammler, so dass laut Anlagenbetreiber die genaue Herkunft der Abfälle nicht mehr nachvollziehbar war.

Nachdem die betroffenen Anlieferer ausgeschlossen wurden, waren keine Grenzwertüberschreitungen mehr zu beobachten [Borras 2005; Würzberg 2005].

In der Anlage in Bremerhaven wird nicht kontinuierlich gemessen. Grenzwertüberschreitungen bei Hg konnten bislang nicht festgestellt werden [Henkel 2005].

6.7 Nordrhein–Westfalen

Der bislang größte bekannte Störfall durch den Eintrag von Quecksilber über den Abfall in eine Abfallverbrennungsanlage trat im März 2001 an der MVA Weisweiler auf. Als Konsequenz aus dem Störfall in der MVA Weisweiler gab das Umweltministerium in Nordrhein-Westfalen einen Erlass bekannt, nachdem alle in Nordrhein-Westfalen betriebenen Abfallverbrennungsanlagen mit einer kontinuierlichen Quecksilberüberwachung auszurüsten sind. Aufgrund dieses Erlasses wurden Anträge auf eine Ausnahmegenehmigung nach § 11 Abs. 2 der 17. BImSchV von den zuständigen Behörden abgelehnt. Gegen diese Bescheide haben die Anlagen in Oberhausen, Essen, Herten, Wuppertal, Düsseldorf, Köln und Leverkusen Widerspruch eingelegt [Luthe 2005, Schuski 2005, Grosseg 2005]. Die Widersprüche sind noch nicht beschieden. Alle übrigen Anlagen in Nordrhein-Westfalen weisen eine kontinuierliche Quecksilberüberwachung auf.

MVA Weisweiler

Die MVA Weisweiler weist eine Rauchgasreinigung mit

- einem Sprühtrockner,
- einer Zugabe eines Kalk/HOK-Gemisches mit anschließender Abscheidung im Gewebefilter,
- einem zweistufigen Wäscher mit zwischengeschaltetem Tropfenabscheider (erste Wäscherstufe sauer zur HCl-Abscheidung, 2. Stufe neutral zur SO₂-Abscheidung) und
- einer katalytischen Entstickung (SCR-Verfahren) auf.

Im Jahr 2001 wurden im Reingas der MVA Weisweiler massive Quecksilberemissionen beobachtet, die erst nach mehrmaligem Abfahren der Anlage und damit verbundenen Reinigungsarbeiten sowie einem längeren Betrieb mit Ausnahmegenehmigung langsam wieder zurückgingen. Zu den Ereignissen in der Anlage und den sich daraus ergebenden Konsequenzen wurde vom Anlagenbetreiber ein umfangreicher Abschlussbericht der zuständigen Überwachungsbehörde, dem StUA Aachen vorgelegt [Weisweiler 2001].

Der Störfall begann in den Abendstunden des 11. März 2001. Zwischen 22.00 und 23.00 wurden 2 Überschreitungen des Halbstundenmittelwertes an Linie 3 beobachtet, woraufhin vom Anlagenbetreiber verschiedene Kontrollmaßnahmen, wie z.B. die Überprüfung der HOK-Zudosierung durchgeführt wurden.

Im weiteren Verlauf stellten sich wieder normale Reingaswerte ein. Am Nachmittag des 12. März wurde vom kontinuierlichen Quecksilbermessgerät wieder Alarm gegeben. Allerdings lagen alle Messwerte unterhalb des Grenzwertes. Eine Überprüfung des Gerätes ergab, dass erneut Grenzwertüberschreitungen auftraten und die Emissionswerte außerhalb des abgesicherten und funktionsgeprüften Messbereiches von max. $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lagen. In den Folgestunden wurden verschiedene Gegenmaßnahmen, wie z.B. Stoßdosierung des Hg-Fällungsmittels TMT 15, zusätzliche Abreinigung der Gewebefilterschläuche, Absenken der Wäscher-suspension im HCl-Wäscher auf pH 0,5 etc. durchgeführt, ohne dass sich die Emissionen dauerhaft senken ließen. Als auch eine ausschließliche Beschickung der Anlage mit frisch angeliefertem Abfall kein besseres Ergebnis brachte und auch der Betrieb mit Gasfeuer ohne Abfallzugabe nichts nützte, wurde die Linie 3 am 14. März, 2,5 Tage nach dem Auftreten der ersten Grenzwertüberschreitung abgefahren.

Filtratwasseranalysen der HCL- und SO_2 -Wäscher, die am 14.3. vorlagen, ergaben eine sehr hohe Quecksilbergesamtfracht in den Wäscherflüssigkeiten. Da die Waschwässer aller drei Linien gemeinsam aufbereitet und über die 3 Sprühadsorber verdampft werden, wurden nun auch die Linien 1 und 2 schrittweise abgefahren um alle drei Liniensysteme sowie alle linienunabhängigen Komponenten umfassend reinigen zu können.

Nach Abschluss der Reinigungsarbeiten wurde am 16.3. der gesamte Rauchgasweg mittels eines mobilen Hg-Messgerätes zusätzlich beprobt. Nachdem vor allem im Bereich des Tropfenabscheiders zwischen dem HCL- und dem SO_2 -Wäscher in der Umgebungsluft hohe Hg-Werte ermittelt wurden, wurde der Tropfenabscheider ausgetauscht. Am 17. und 18. März wurden die drei Linien wieder hochgefahren. Allerdings stellte sich heraus, dass auch der Austausch des Tropfenabscheiders und weiteren Reinigungsarbeiten nicht den gewünschten Erfolg brachten. Ab dem 18.3. lagen die Reingaswerte an Linie 3 wieder über dem Messbereich des Hg-Messgerätes. Die Linie 3 wurde daraufhin am 22.3. erneut außer Betrieb genommen.

Bei anschließenden Reinigungsarbeiten und Betriebsversuchen mit begleitenden Messungen vom 22.3. bis zum 25.3. wurde festgestellt, dass trotz der Reinigungsarbeiten verschiedene Anlagenkomponenten massiv mit Quecksilber kontaminiert waren. Beispielsweise konnten in den Anbackungen im Sprühtrockner hohe Hg-Konzentrationen festgestellt werden. Auch im Katalysator konnten Rückhaltevorgänge beobachtet werden. Insgesamt konnte zweifelsfrei nachgewiesen werden, dass Quecksilber in hohem Maße aus verschiedenen Komponenten der Rauchgasreinigung freigesetzt wurde.

Am 26.3. ergaben Analysen des Waschwassers an den Linien 1 und 2 sehr hohe Quecksilberfrachten. Da an dem voran gegangenen Wochenende wie gewöhnlich keine Abfallanlieferung erfolgt war, war Altmüll aus dem Bunker verbrannt worden, der noch erhebliche Mengen Quecksilber enthielt, was zur Folge hatte, dass nun auch alle Rauchgasreinigungskomponenten der Linien 1 und 2 kontaminiert waren.

Daraufhin wurden auch die Linien 2 und 3 erneut heruntergefahren. In den beiden darauf folgenden Tagen wurden die Sprühtrockner der Linien 1 und 2 gereinigt und die beiden Linien wieder hochgefahren.

Messungen im Abfallbunker ergaben keine erhöhten Quecksilberemissionen. Es wurde daher vermutet, dass das Quecksilber in geschlossenen Behältnissen angeliefert wurde. Eine Sichtung des im Bunker noch vorhandenen Altabfalls ergab keine weiter führenden Erkenntnisse.

In den folgenden Wochen wurde die Anlage mit einer Ausnahmegenehmigung betrieben. Dabei wurde das Reingas zusätzlich zu den kontinuierlichen Messungen diskontinuierlich im 2h-Intervall beprobt (siehe auch Abbildung 6.1) [Schröder 2002]. Die diskontinuierlichen Begleitmessungen wurden am 17.4. eingestellt, da bis zu diesem Zeitpunkt die Anlage wieder in der Lage war, die Grenzwerte einzuhalten.

Genaue Angaben über die insgesamt in die Anlage eingebrachten Quecksilbermengen liegen nicht vor. Eine Hochrechnung der Laborergebnisse der Filtratwasseranalysen der HCL- und SO₂-Wäscher vom 14.3.2001 ergab eine Quecksilbergesamtfracht allein in den Wäscherflüssigkeiten von ca. 350 kg. Diese Abwässer wurden nicht wieder im Abgas verdampft, sondern extern entsorgt. Offensichtlich war zu diesem Zeitpunkt die gesamte Rauchgasreinigung mit Quecksilber kontaminiert, worauf Quecksilberablagerungen z.B. im Sprühadsorber, im Tropfenabscheider und im Katalysator schließen lassen, so dass bis zu diesem Zeitpunkt insgesamt noch erheblich mehr Quecksilber in die Anlage eingebracht sein musste.

Durch den Betrieb der Linien 1 und 2 mit Altmüll, der ebenfalls noch mit Quecksilber kontaminiert war, gelangten erneut erhebliche Quecksilbermengen in die Anlage und damit in die Rauchgasreinigung, was zu einem erneuten Abfahren der Linien 1 und 2 und weiteren Reinigungsarbeiten führte. Hierzu liegen jedoch keine Bilanzen vor.

Für die Zeit des Ausnahmebetriebes vom 30. 3.2001 bis zum 17.4.2001 konnte eine Quecksilbermenge in den angefallenen Schlämmen, Waschwässern und Filterstäuben von insgesamt 454 kg nachgewiesen werden. Wird berücksichtigt, dass die Rauchgasreinigung der Anlage im Vorfeld des Ausnahmebetriebes mehrmals gereinigt wurde und damit ein großer Teil des über die Verbrennung freigesetzten Quecksilbers schon aus der Anlage ausgetragen wurde, ist die verbliebene Menge als sehr hoch zu bewerten. Über den Luftpfad wurden allein in dieser Zeit ca. 4 kg Quecksilber emittiert. [Schröder 2002].

Insgesamt ergibt sich eine messtechnisch in der Anlage sicher nachgewiesene Quecksilbermenge von 808 kg. Aufgrund zusätzlicher Quecksilbermengen, die durch verschiedene Reinigungsprozesse, z.B. an den Sprühadsorbern durch den kompletten Austausch von Aggregaten, wie z.B. den Tropfenabscheider oder durch die

Emissionen im Reingas in der Zeit vom 11. bis zum 29.3 ausgetragen wurden, ist eine in die Anlage eingebrachte Quecksilbermenge im Bereich von 1.000 kg durchaus realitätsnah. Es ist aber auch nicht auszuschließen, dass es sich um noch deutlich größere Mengen gehandelt haben kann.

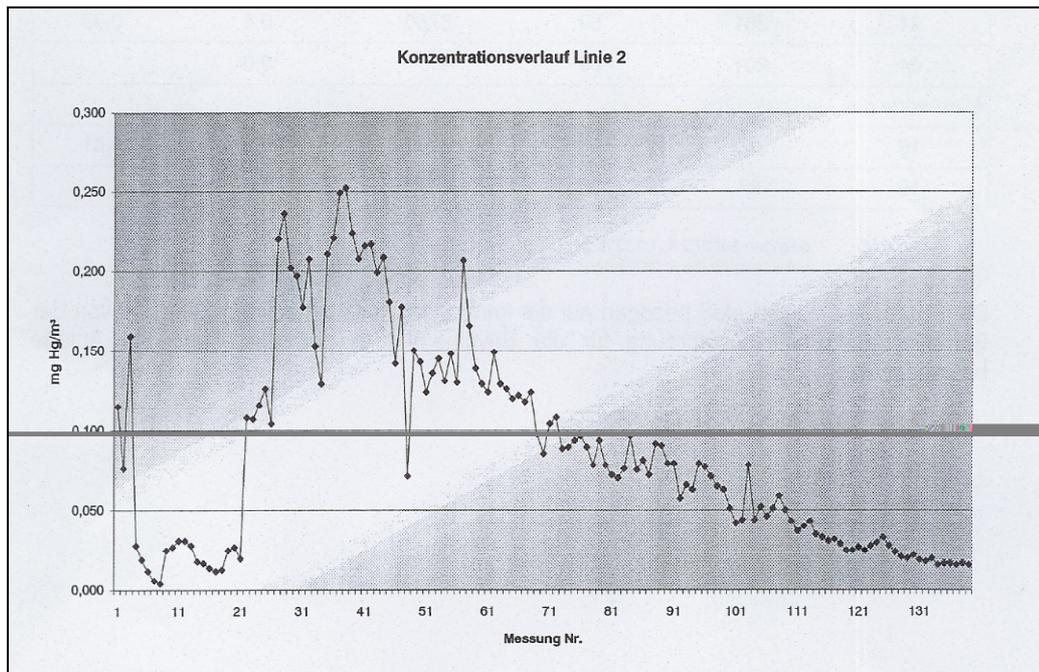


Abbildung 6.1 Konzentrationsverlauf der Quecksilberemissionen an Linie 2 in der Zeit des Ausnahmebetriebes [Quelle: Schröder 2002]

Werte über Emissionsdaten vom 11. bis zum 29. 3 sind sehr lückenhaft. Zwar waren an allen drei Linien die kontinuierlich arbeitenden Emissionsmessgeräte in Betrieb, doch lagen die ermittelten Emissionen häufig außerhalb des Messbereiches, so dass zuverlässige Aussagen über die durch das Reingas freigesetzten Emissionen für diesen Zeitraum nicht möglich sind. In der Zeit des Ausnahmebetriebes erfolgten zusätzliche diskontinuierliche Quecksilbermessungen mit einer Einzelprobenahmedauer von 30 min in einem Zeitabstand von 2 Stunden. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 6.1 dargestellt.

Die Rauchgasreinigung der MVA Krefeld ist der der MVA Weisweiler sehr ähnlich. Bei einem Wirkungsgrad im Regeltrieb von 96,5%, wie für die Anlage in Krefeld ermittelt, würde sich somit bei einem Eintrag von 1.000 kg Hg eine Emissionsfracht über das Reingas von ca. 35 kg für die Anlage in Weisweiler ergeben. Ob allerdings der Abscheidegrad einer solchen Rauchgasreinigung bei einem Störfall wie in Weisweiler noch so hoch ist, wie in Krefeld, lässt sich nach derzeitigem

Kenntnisstand nicht ausreichend beurteilen, so dass auch nicht auszuschließen ist, dass noch größere Mengen an Quecksilber in die Umgebung freigesetzt wurden.

Tabelle 6.1 Ergebnisse der diskontinuierlichen Messungen im Reingas der MVA Weisweiler im Zeitraum vom 30.3.-17.4.2001 (Quelle: Schröder 2002)

	Linie 1 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Linie 2 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Linie 3 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
höchster Halbstundenmittelwert	153	252	177
Mittelwert aller Halbstundenmittelwerte	16	87	23

Eine Immissionsprognose für den Zeitraum des Ausnahmebetriebes ergab Zusatzbelastungen im Umfeld der Anlage von maximal $4,2 \text{ ng}/\text{m}^3$ [Grabowski 2001]. Aufgrund der nicht vorhandenen Emissionsdaten im davor liegenden Zeitraum ist allerdings nicht auszuschließen, dass die tatsächliche Zusatzbelastung höher gelegen hat.

Als Konsequenz aus dem Störfall wurde die Häufigkeit der Sichtkontrollen für gewerbliche Abfälle, die vor dem Einbringen in den Müllbunker auf dem Bunkervorplatz abgekippt werden sowie die Probenahme der Abfälle und die Analysen bezüglich des Hg-Parameters gesteigert.

MVA Bonn

Bereits im Jahr 1995 wurden in der MVA Bonn drei Online Messgeräte für Quecksilber der Fa. OPSIS in Betrieb genommen, die bis heute kontinuierlich metallisches Quecksilber am Kamin erfassen. Da diese Geräte keine Zulassung nach 17. BImSchV haben, wurden in den vergangenen Jahren zusätzlich noch 3 Messgeräte der Fa. Mercury Instruments installiert [Heidrich 2004].

Die Rauchgasreinigung der MVA Bonn besteht im Wesentlichen aus einem Sprühtrockener mit Zugabe von Aktivkohle, einem Elektrofilter, dem ein dreistufiger Wäscher nachgeschaltet ist sowie einer letzten Rauchgasreinigungsstufe, in der mit Hilfe einer Flugstromabscheidung durch Zugabe von Dioxorb, einem schwermetall- und dioxinbindenden Tonmineralmehl, organische Schadstoffe, Schwermetalle und Feinstäube aus dem Rauchgasstrom abgeschieden werden.

Bereits nach der Installation der OPSIS-Messgeräte wurden im Rauchgas der MVA Bonn immer wieder Quecksilber-Grenzwertüberschreitungen festgestellt. Die Grenzwertüberschreitungen wurden bis in die jüngere Vergangenheit registriert. Im Rahmen einer Dokumentation zu Versuchen mit einem Abscheideverfahren mit Hilfe von Goldamalgam (siehe hierzu auch Kap. 9.2) wurden einige dieser Vorkommnisse

detailliert beschrieben [Heidrich, R. 2004]. In den folgenden Ausführungen zur MVA Bonn wird auf diese Quelle zurückgegriffen.

Um die Frage zu klären, ob die Grenzwertüberschreitungen auf Retentionseffekte (Rückhalteeffekte) beispielsweise im Wäscher oder erhöhte Quecksilbereinträge durch einzelne Abfallchargen verursacht werden, wurde direkt am Kesselaustritt einer Verfahrenslinie eine nasschemische Quecksilbermessapparatur installiert, die beim Erkennen von Quecksilberspitzen im Reingas in Betrieb gesetzt wurde.

Auf diese Weise konnten beispielsweise im Jahr 2001 zwei Rohgaspeaks mit Maximalkonzentrationen von $2.471 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (20.6.2001) bzw. $2.300 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ (5.11.2001) ermittelt werden, die zu Reingasmaximalkonzentrationen von 67 bzw. $61 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ führten. Die Abscheiderate der Rauchgasreinigung lag dabei bei 97,3% [Heidrich, R. 2004]. Für diese Quecksilber-Spitzen konnten demnach eindeutig hohe Inputmengen als Ursache zugewiesen werden.

Deutlich seltener, insbesondere bei Lastwechseln und Anfahrprozessen wurden aber auch Ereignisse registriert, die auf andere Ursachen zurückzuführen sind. Am 25.6.2002 wurde ein Peak mit einer Maximalkonzentration von $27,7 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ im Reingas gemessen, obwohl am Kesselende nur $67 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ermittelt wurden. Die Emissionserhöhung wird auf Veränderungen des Redoxpotentials im Wäscher zurückgeführt, bei denen Hg-Verbindungen wieder zu Hg^0 reduziert werden. Dieses verdunstet dann und tritt am Kamin als Emissionsspitze in Erscheinung.

Im Rahmen der Versuche mit der Hg-Abscheidung nach dem Goldamalgam-Verfahren wurden weitere Grenzwertüberschreitungen bei Quecksilber registriert. Allein im Versuchszeitraum vom 24.4.2002 bis März 2003 gab es 6 Ereignisse die zu Grenzwertüberschreitungen führten. Im Jahr 2004 wurden weitere Versuche mit dem Verfahren an einer zwischenzeitlich installierten Pilotanlage durchgeführt. Auch in diesem Zeitraum konnten mehrere Peaks festgestellt werden, die zum Vollausschlag des Schreibers ($75 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$) führten.

Bielefeld

In Bielefeld gab es in den vergangenen Jahren keine Grenzwertüberschreitungen. Das eingesetzte Messgerät zeigte allerdings Querempfindlichkeiten zu CO, d.h. bei einem Anstieg von CO im Rauchgas stiegen auch die Hg-Konzentrationen an [Wohlwendt 2005].

Hagen und Iserlohn

Überschreitungen des Halbstundegrenzwertes treten in unregelmäßigen Abständen auf. Ein Verursacher konnte bislang nicht ermittelt werden [Rüll 2005].

Solingen

Auch bei der Anlage in Solingen treten vereinzelt Überschreitungen des Halbstundengrenzwertes auf. Massive Spitzen über längere Zeiträume konnten in den vergangenen Jahren nicht beobachtet werden [Bromm 2005].

Asdonkshof, Kreis Wesel

Hg wird kontinuierlich gemessen. Probleme wie in der MVA Weisweiler tauchten aus den vergangenen Jahren nicht auf. Grenzwertüberschreitungen wurden in der Anlage nach Auskunft des Anlagenbetreibers ebenfalls nicht beobachtet [Jessner 2005; Bollig 2005].

Hamm und Krefeld

Grenzwertüberschreitungen konnten in den letzten Jahren durch die kontinuierliche Hg-Messung nach Aussage der Anlagenbetreiber nicht beobachtet werden.

Düsseldorf

In der MVA Düsseldorf sind derzeit 4 Abgasreinigungslinien in Betrieb. Bei drei dieser Linien erfolgt eine Nachreinigung des Abgasstromes mit Hilfe eines Festbettadsorbers. Für diese drei Linien wurde eine Ausnahmegenehmigung nach § 11 Abs. 2 der 17. BImSchV beantragt, da nach Auffassung des Anlagenbetreibers die Festbettadsorber in der Lage sind, auch Quecksilberspitzen abzufangen. Die vierte Linie, die erst vor einigen Jahren in Betrieb ging, arbeitet mit Hilfe des Flugstromverfahrens, d.h. es werden Kalk und HOK in den Rauchgasstrom eingebracht und mit Hilfe eines Gewebefilters abgeschieden. Für diese Linie ist eine kontinuierliche Hg-Messung in Betrieb. Grenzwertüberschreitungen konnten in den vergangenen Jahren nach Aussage des Anlagenbetreibers nicht festgestellt werden [Hansmann 2005].

6.8 Hessen

In Hessen sind insgesamt 4 Abfallverbrennungsanlagen in Betrieb. Alle Anlagen weisen eine kontinuierliche Quecksilbermessung auf.

MHKW Offenbach

Vom MHKW Offenbach wurden umfangreiche Daten zu Quecksilberemissionen zur Verfügung gestellt [MHKW Offenbach 2005]. Die Anlage weist einen E-Filter, gefolgt von einer 2-stufigen Nasswäsche und einen Sprühabsorber zur Eindüsung neutralisierter Abwässer auf. Zur Entstickung wird das SCR-Verfahren in „end of tail-Schaltung“ eingesetzt. Zur Intensivierung der Hg-Abscheidung wird TMT 15 in den Wäscher mit eingegeben.

Im Vergleich zu anderen Abfallverbrennungsanlagen bewegen sich die Quecksilberemissionen mit ca. $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ auf einem relativ hohen Niveau. Der Durchschnitt aller deutschen MVA liegt im Bereich von $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [Öko-Institut 2002]. Quecksilber wird in der Anlage kontinuierlich mit einem Gerät der Fa. Mercury Instruments gemessen (Modell SM3).

Seit dem Jahr 2000 traten in der Anlage mehrmals Grenzwertüberschreitungen bei Quecksilber auf. Beispielsweise wurden im Jahr 2003 kurz hintereinander zwei Störungsfälle registriert, die eine Überschreitung des Grenzwertes für den Tagesmittelwert von $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zur Folge hatten.

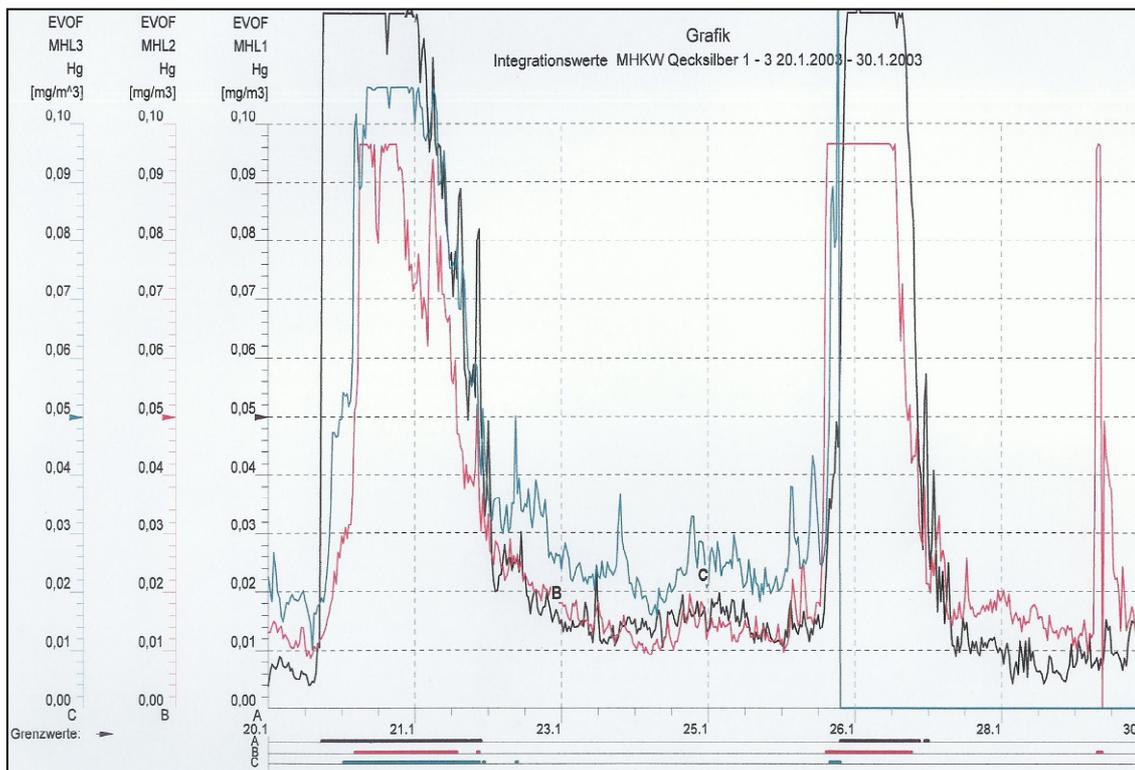


Abbildung 6.2 Verlauf der Quecksilberkonzentrationen an den Verbrennungslinien 1,2 und 3 des MHKW Offenbach in der Zeit vom 20.1. bis 30.1.2003 [MHKW Offenbach 2005]

Der Verlauf der Hg-Konzentrationen bei dem Vorfall ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Die Überschreitungen wurden an allen drei Linien registriert. Eine Fehlfunktion des Messgerätes ist daher ausgeschlossen.

Die erste Überschreitung begann zur Mittagszeit des 20.1.2003 und endete erst zwei Tage später am 22.1. ebenfalls gegen Mittag. In der Nacht auf den 26.1. trat erneut eine Überschreitung auf, die ca. einen Tag andauerte. Da die Überschreitungen den Messbereich des Gerätes überschritten, lassen sich die Emissionen im Nachhinein nicht quantifizieren.

Auch im Jahr 2004 gab es eine Grenzwertüberschreitung, die allerdings nicht das Ausmaß annahm, wie der Störungsfall im Jahr 2003.

Da es sich bei den Grenzwertüberschreitungen um keinen einmaligen Vorfall handelte, wurde in Absprache mit der zuständigen Überwachungsbehörde, dem

Regierungspräsidium Darmstadt ein Sofortmaßnahmenprogramm ausgearbeitet, um bei zukünftigen Störungsfällen schnell und wirksam reagieren zu können.

Hierzu gehören eine

- Senkung der Durchsatzleitung der Anlage, um durch die geringeren Rauchgasvolumenströme eine bessere Reinigungsleistung zu erzielen und
- die gesteigerte Zugabe von TMT 15 und HOK in die Rauchgasreinigung.

Die Zugabe von TMT 15 wird vom Anlagenbetreiber skeptisch gesehen, da TMT 15 nicht sehr temperaturstabil ist.

Als Ursache für die Grenzwertüberschreitungen werden illegale Entsorgungen von quecksilberhaltigen Abfällen über den Gewerbeabfall vermutet. Wie in solchen Fällen die Regel, konnte ein Verursacher jedoch nicht ermittelt werden.

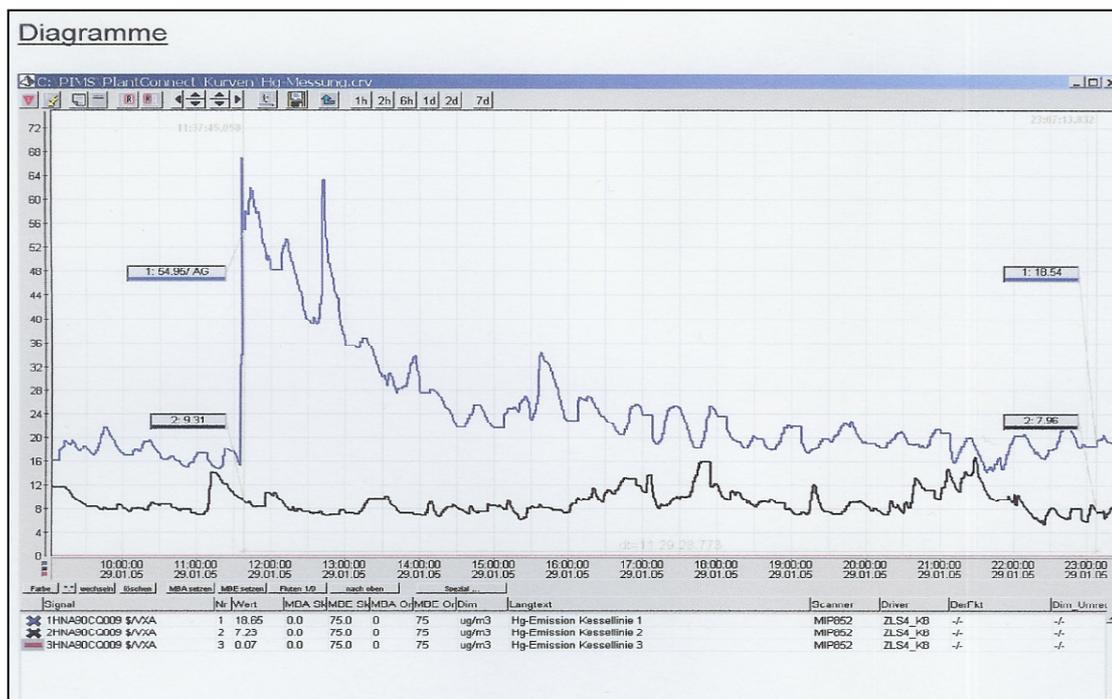


Abbildung 6.3 Verlauf der Quecksilberkonzentrationen an den Verbrennungslinien 1 und 2 des MHKW Offenbach am 29.1.2005 [MHKW Offenbach 2005]

Am 29.1.2005 registrierte das Hg-Messgerät an Linie 1 eine weitere Grenzwertüberschreitung. Nach Auffassung des Anlagenbetreibers ist dieser Peak nicht auf einen erhöhten Input, sondern vielmehr auf einen Messfehler des Gerätes zurückzuführen. Wie in Kap. 8 ausführlich beschrieben, treten bei kontinuierlich arbeitenden Hg-Messgeräten häufig Probleme auf, die zu Unter- bzw. Überbefunden führen. Bei dem am 29.1. registrierten Peak kann es sich durchaus um eine Fehlfunktion des Mess-

gerätes handeln. Es ist aber auch möglich, dass Quecksilber beispielsweise über einen Quecksilberschalter konzentriert in eine Linie eingebracht wurde und der Peak tatsächlich auf eine kurzfristige Hg-Überschreitung hinweist. Ähnliche Ereignisse wurden auch an der MVA Hamburg Borsigstraße beobachtet (siehe auch Kap. 6.2). Das anschließende langsame Auslaufen der Kurve kann auf Retentionsmechanismen in Wäscher und Katalysator zurückzuführen sein. Letztendlich wird es sich aber nicht klären lassen, was die Ursache für den Peak war.

Auch bei einem Anfahrvorgang an der Anlage im Jahr 2003 wurde ein hoher Quecksilberpeak an einer Linie registriert. Auch bei diesem Ereignis kann es sich grundsätzlich um eine Fehlfunktion des Messgerätes handeln. Es ist aber genauso möglich, dass beispielsweise durch Memory-Effekte im Wäscher, wie sie in Kap. 4.3 beschrieben wurden, Quecksilber aus diesem ausgetragen wurde.

MVA Frankfurt Nordweststadt

An den vier Verbrennungslinien der MVA Frankfurt Nordweststadt konnten in den vergangenen Jahren ebenfalls mehrmals Hg-Grenzwertüberschreitungen festgestellt werden. Sie wurden allerdings über relativ kurze Zeiträume, von einem bis wenigen Halbstundenwerten beobachtet und erreichten nicht das Ausmaß, wie in der Anlage in Offenbach. Die Überwachungsbehörde sah sich daher nicht veranlasst, die Anlage herunterfahren zu lassen. Außerdem wurden überschlägige Bilanzierungen vorgenommen, um zu untersuchen, wie die beobachteten Grenzwertüberschreitungen sich immissionsseitig auswirken. Das RP kam zu dem Ergebnis, dass keine negativen Auswirkungen auf die Gesundheit der im Umfeld der Anlage lebenden Menschen zu befürchten waren [Zingel 2005].

MVA Darmstadt

Auch an der Verbrennungsanlage in Darmstadt wurden in den vergangenen Jahren in einigen Fällen geringfügige Grenzwertüberschreitungen festgestellt. Dabei blieb allerdings unklar, inwieweit Fehlfunktionen des Messgerätes dabei eine Rolle gespielt habe könnten [RP Darmstadt 2005].

MVA Kassel

In Kassel wurden in den Jahren 2001 bis 2004 keine Grenzwertüberschreitungen im Regelbetrieb festgestellt. Allerdings gab es 2003 eine Überschreitung von 2 Halbstundenmittelwerten. Ursache für die Überschreitung war der Ausfall der Kesselanlage infolge eines Schadens an einem Spannungswandler [Wojzischke 2005].

6.9 Saarland

Die beiden im Saarland betriebenen Abfallverbrennungsanlagen Velsen und Neunkirchen arbeiten ohne kontinuierliche Quecksilbermessung. Im Rahmen der diskontinuierlichen Messungen ergaben sich in den vergangenen Jahren keine Auffälligkeiten [Zimmer 2005, Groß 2005].

6.10 Rheinland Pfalz

In den Anlagen in Mainz und Ludwighafen wird Quecksilber kontinuierlich gemessen. Pirmasens misst dagegen nach wie vor diskontinuierlich [Zimmer 2005].

Massive Probleme mit Quecksilber konnten nach Auskunft des technischen Betriebsleiters der Anlage in Ludwighafen in den vergangenen Jahren nicht festgestellt werden. Im Zeitraum 2002/2003 wurde eine Überschreitung des Hg-Grenzwertes für den Tagesmittelwert festgestellt. Überschreitungen des Halbstundengrenzwertes treten zwar nicht häufig, jedoch mehrmals im Jahr auf [Westermann 2005].

6.11 Baden-Württemberg

In Baden-Württemberg wird an allen Anlagen Quecksilber kontinuierlich gemessen. Grenzwertüberschreitungen wurden in den vergangenen Jahren nach Auskunft der Landesanstalt für Umweltschutz, der für die Überwachung zuständigen Regierungspräsidien und einzelner Anlagenbetreiber nicht oder nur in sehr geringem Umfang festgestellt [Kemper 2005, Braunmüller 2005, Fangmaier 2005, Essig 2005, Vogel 2005].

Die Messgeräte zur kontinuierlichen Überwachung arbeiten nach Aussagen der Überwachungsbehörden zufrieden stellend [Braunmüller 2005, Essig 2005].

6.12 Bayern

In Bayern sind derzeit 16 Abfallverbrennungsanlagen in Betrieb. Die Anlage in Landshut soll zum 31.12.2005 abgeschaltet werden. Der Abfall soll dann in der Anlage in Schwandorf verbrannt werden [Landratsamt 2003].

Hg wird in den Anlagen Geiselbullach, Würzburg, Rosenheim und Burgau kontinuierlich gemessen. An drei dieser vier Anlagen konnten in den vergangenen Jahren eine oder mehrere Überschreitungen des Quecksilbergrenzwertes festgestellt werden, die nicht auf Fehlfunktionen der Messgeräte zurückzuführen waren. Die Dauer reichte von mehreren Stunden bis hin zu ein bis zwei Tagen [LfU Augsburg 2005].

In Rosenheim wurden mehrere Grenzwertüberschreitungen registriert. Ein Verursacher konnte nicht ermittelt werden. Daraufhin wurde allen Gewerbeabfallanlieferern ein Rundschreiben zugestellt, in dem die Problematik thematisiert wurde. Seitdem soll sich die Situation gebessert haben.

In Burgau gab es Verschleppungen in den Katalysator, d.h. auch hier gab es Probleme durch den Eintrag von Hg in die Anlage.

Aus Würzburg wird von einer Grenzwertüberschreitung in den vergangenen Jahren, bedingt durch erhöhte Quecksilbereinträge berichtet [Kleppmann 2005].

6.13 Fazit

Von den insgesamt 61 derzeit in Betrieb befindlichen Anlagen zur Verbrennung von Hausmüll in Deutschland arbeiten 35 mit einer kontinuierlich arbeitenden Einrichtung zur Quecksilberüberwachung. In 24 Anlagen wird nach wie vor diskontinuierlich gemessen. Davon hat der überwiegende Teil eine Ausnahme-genehmigung nach § 11 Abs. 2 der 17. BImSchV. In Nordrhein-Westfalen legte eine Reihe von Anlagenbetreibern gegen die von der Genehmigungsbehörden abgelehnten Anträge zur Ausnahmeregelung nach 17. BImSchV Widerspruch ein, über den z. Z. noch nicht entschieden ist. In zwei Anlagen wird nur an einer Verfahrenslinie kontinuierlich gemessen.

Zwischen den einzelnen Bundesländern gibt es hinsichtlich der kontinuierlichen Überwachung von Quecksilber erhebliche Unterschiede. Baden-Württemberg, Hessen und Hamburg haben die kontinuierliche Hg-Messung flächendeckend eingeführt. In Bayern wird im überwiegenden Teil der Anlagen nicht kontinuierlich gemessen. Im Saarland und in Bremen weist keine Anlage eine kontinuierliche Messung auf (siehe Tabelle 6.2).

Bei der Hälfte der Anlagen mit kontinuierlicher Quecksilbererfassung wurden in den vergangenen Jahren Grenzwertüberschreitungen registriert, die nicht auf Fehlanzeigen der Messgeräte zurückzuführen waren (siehe Tabelle 6.4)⁶. Sie reichten von einzelnen kurzzeitigen Überschreitungen des Halbstundenmittelwertes bis hin zu Überschreitungen mehrerer Tagesmittelwerte. Ein in seiner Dimension mit dem Störfall in der MVA Weisweiler vergleichbarer Vorfall, bei dem mehrere Hundert Kilogramm Quecksilber über eine illegale Abfallentsorgung in die Anlage eingebracht wurden, konnte bislang an keiner anderen Anlage in Deutschland beobachtet werden. Allerdings gibt es verschiedene Anlagen, wie z.B. in Bonn, Offenbach, Hamburg Borsigstraße, die mit erheblichen Quecksilbereinträgen bis hin zu knapp unter Hundert Kilogramm konfrontiert wurden.

⁶ In der Tabelle wurden nur solche Anlagen aufgeführt, die Mindestens ein Jahr im Regelbetrieb sind. Für die relativ neuen Anlagen in Salzbergen, Freiburg und Lauterbach liegen den Behörden z. T. noch keine Ergebnisse der kontinuierlichen Quecksilbermessungen vor.

Tabelle 6.2 Kontinuierliche bzw. diskontinuierliche Quecksilber-Messeinrichtungen an Anlagen zur Verbrennung von Hausmüll in Deutschland

Bundesland	Anlage	Hg-Messung	
		kontinuierlich	diskontinuierlich
Schleswig-Holstein	Kiel	X	
Schleswig-Holstein	Neustadt	X	
Schleswig-Holstein	Tornesch	X	
Schleswig-Holstein	Stapelfeld	Linie II	Linie I
Hamburg	MVB Borsigstraße	X	
Hamburg	Stellinger Moor	X	
Hamburg	MVR Rugenberger Damm	X	
Bremen	Bremen		X
Niedersachsen	Bremerhaven		X
Niedersachsen	Buschhaus	X	
Niedersachsen	Hameln	X	
Niedersachsen	Salzbergen	X	
Berlin	Ruhleben		X
Sachsen	Lauta	X	
Nordrhein-Westfalen	Bielefeld-Herford	X	
Nordrhein-Westfalen	Bonn	X	
Nordrhein-Westfalen	Düsseldorf	Linie I-III	Linie IV
Nordrhein-Westfalen	Essen-Karnap		X
Nordrhein-Westfalen	Hagen	X	
Nordrhein-Westfalen	Hamm	X	
Nordrhein-Westfalen	Herten		X
Nordrhein-Westfalen	Iserlohn	X	
Nordrhein-Westfalen	Köln		X
Nordrhein-Westfalen	Krefeld	X	
Nordrhein-Westfalen	Leverkusen		X
Nordrhein-Westfalen	Oberhausen		X
Nordrhein-Westfalen	Solingen	X	
Nordrhein-Westfalen	Weisweiler/Aachen	X	
Nordrhein-Westfalen	Wesel	X	
Nordrhein-Westfalen	Wuppertal		X
Hessen	Darmstadt	X	
Hessen	Frankfurt Nordweststadt	X	
Hessen	Kassel	X	
Hessen	Offenbach-Heusenstamm	X	
Rheinland-Pfalz	Mainz	X	
Rheinland-Pfalz	Ludwigshafen	X	
Rheinland-Pfalz	Pirmasens		X
Saarland	Neunkirchen		X
Saarland	Velsen		X
Baden-Württemberg	Böblingen	X	
Baden-Württemberg	Göppingen	X	
Baden-Württemberg	Mannheim	X	
Baden-Württemberg	Stuttgart-Münster	X	
Baden-Württemberg	Freiburg	X	

Tabelle 6.3 kontinuierliche bzw. diskontinuierliche Quecksilber Messeinrichtungen an Anlagen zur Verbrennung von Hausmüll in Deutschland (Fortsetzung)

Bundesland	Anlage	Hg-Messung	
		kontinuierlich	diskontinuierlich
Baden-Württemberg	Ulm	X	
Bayern	Augsburg		X
Bayern	Bamberg		X
Bayern	Burgkirchen		X
Bayern	Coburg		X
Bayern	Geiselbullach	X	
Bayern	Ingolstadt		X
Bayern	Kempten		X
Bayern	Landshut		X
Bayern	München Nord		X
Bayern	Burgau	X	
Bayern	Nürnberg		X
Bayern	Rosenheim	X	
Bayern	Schwandorf		X
Bayern	Schweinfurt		X
Bayern	Weißenhorn		X
Bayern	Würzburg	X	

In Anlagen, bei denen Quecksilber diskontinuierlich gemessen wird – in der Regel erfolgt dies einmal im Jahr - konnte von einer Ausnahme abgesehen, keine Grenzwertüberschreitung nachgewiesen werden. Nur in Berlin wurde eine Grenzwertüberschreitung festgestellt. An dieser Anlage wird jedoch 6 mal wöchentlich gemessen, so dass die dort durchgeführten 312 Messungen pro Jahr den Messaufwand, den die 17. BImSchV für die diskontinuierlichen Messungen vorschreibt, weit übersteigen.

Die Probleme treten in der Nähe von industriellen Ballungszentren, z.B. Rhein-Main-Gebiet, Hamburg tendenziell häufiger auf, während in eher ländlich strukturierten Gebieten Grenzwertüberschreitungen seltener beobachtet werden. Gerade der Fall MVA Weisweiler zeigt aber, dass auch hier grundsätzlich mit erheblichen Quecksilbereinträgen in die Anlagen zu rechnen ist.

Die Anlage in Hamburg Borsigstraße ist ein sehr gutes Beispiel dafür, dass dort, wo regelmäßig Grenzwertüberschreitungen auftreten, und entsprechende Maßnahmen zur Reduzierung weiterer Quecksilbereinträge getroffen werden, wie z.B. Ermittlung und Information potentiell verantwortlicher Abfallanlieferer, Stichprobenkontrollen etc., eine größerer Sensibilität bei den Verursachern geschaffen werden kann. Sowohl Kontrollen am Schornstein als auch, so weit dies möglich ist, am Input üben auf Abfallanlieferer sicherlich eine gewisse abschreckende Wirkung aus, mit der Folge, dass Anlieferungen von Abfällen mit hohen Quecksilbergehalten zurückgehen. Natürlich lassen sich durch solche Maßnahmen nur bewusst illegale

Entsorgungen zurückdrängen, während Fehlwürfe aus Unwissenheit hierdurch nicht eingedämmt werden können. Es sei denn, die Abfallverursacher nehmen diese Vorfälle, insbesondere bei entsprechender Information durch MVA-Betreiber und Behörden zum Anlass, ihre Abfälle besser zu kontrollieren.

Tabelle 6.4 Grenzwertüberschreitungen in Anlagen mit kontinuierlicher Quecksilbermessung

Anlage	Grenzwertüberschreitung	
	Ja	nein
Kiel		X
Neustadt		X
Tornesch	X	
MVB Borsigstraße	X	
Stellinger Moor		X
MVR Rugenberger Damm		X
Buschhaus	X	
Hameln		X
Bielefeld-Herford		X
Bonn	X	
Düsseldorf		X
Hagen	X	
Hamm		X
Iserlohn	X	
Krefeld		X
Solingen	X	
Weisweiler/Aachen	X	
Wesel		X
Darmstadt	X	
Frankfurt Norweststadt	X	
Kassel	X	
Offenbach-Heusenstamm	X	
Ludwigshafen	X	
Böblingen		X
Göppingen		X
Mannheim		X
Stuttgart-Münster		X
Ulm		X
Geiselbullach		X
Burgau	X	
Rosenheim	X	
Würzburg	X	

7 Quecksilberimmissionen im Umfeld von Abfallver- brennungsanlagen

7.1 Stapelfeld

Bei Vorbelastungsuntersuchungen im Rahmen eines Genehmigungsverfahrens für ein vom Energiekonzern E.ON geplantes Biomasseheizkraftwerk auf dem Gelände der Müllverbrennungsanlage in Stapelfeld wurden erhöhte Quecksilberbelastungen festgestellt. Die erhöhten Konzentrationen traten an einem Messpunkt auf, der ca. 1,3 km nordöstlich von der Verbrennungsanlage liegt und zwar von Oktober 2002 bis März 2003, d.h. über einen Zeitraum von ca. einem halben Jahr. In Tabelle 7.1 sind die Mittel- und Extremwerte der Messungen dargestellt.

Tabelle 7.1 Mittel- und Extremwerte der Messungen im Umfeld der MVA Stapelfeld von Oktober 2002 bis März 2003 [TÜV Nord 2003]

Meßstelle	MS1 [ng/m ³]	MS2 [ng/m ³]	MS3 (ab 19.12.2002) [ng/m ³]
Anzahl Messwerte	31	32	17
Minimalwert	1,9	0,8	1,6
Maximalwert	1.036	7,5	14
Mittelwert	100	2,1	4,0

Auffallend war, dass nur an einer der insgesamt 3 Messstellen überhaupt erhöhte Werte gemessen wurden. Der Maximalwert lag bei über 1.000 ng/m³ und ist als extrem hoch zu bewerten. Dieser Wert trat zu Beginn der Messperiode im Oktober 2002 auf. Auch der Mittelwert von 100 ng/m³ lag weit über dem Hintergrundwert, der in der Region im Bereich von 2 ng/m³ liegt. Im Rahmen der Messungen wurden auch die meteorologischen Randbedingungen erfasst. Ein Zusammenhang zwischen Windrichtung und Höhe des Messwertes ließ sich dabei nicht feststellen [TÜV Nord 2003].

Kurz nach dem Bekanntwerden der ersten hohen Werte in der Presse über eine örtliche Bürgerinitiative, veranlasste das Staatliche Umweltamt Itzehoe als zuständige Überwachungsbehörde im November 2002 bei einem anderen Messinstitut die Durchführung von weiteren Immissionsmessungen im direkten Umfeld der von den hohen Belastungen betroffenen TÜV-Messstation. Die Messungen verliefen dabei teilweise zeitgleich zu den weiteren vom TÜV vorgenommenen Messungen. Dabei wurde Quecksilber sowohl in der Luft als auch mittels einer Bodenglocke in Bodennähe gemessen. Während bei den Luftmessungen keine erhöhten Werte festgestellt wurden, traten am 27.11.2002 bei Messungen mit Hilfe einer Luftglocke Quecksilbergehalte von bis zu 90 ng/m³ auf. Bei

Wiederholungsmessungen am darauf folgenden Tag wurden jedoch keine signifikant hohen Werte mehr ermittelt. Bei weiteren Messungen am 2. und 3. Dezember wurden während kurzer Perioden etwas erhöhte Werte von 7,5 bzw. 7 ng/m³ gemessen. In der überwiegenden Zeit lagen die Messwerte jedoch im Bereich 4 ng/m³ [GALAB 2002]. Bei den am 3.12. gleichzeitig vom TÜV Nord durchgeführten Messungen an der Messstelle MS1 wurde dagegen ein Durchschnittswert von 14 ng/m³ ermittelt [TÜV Nord 2003].

Zusätzlich wurden ab dem 19.12.2002 an einem weiteren Messpunkt, wenige hundert Meter nordöstlich von Messpunkt 2 weitere Luftmessungen durchgeführt. Bis auf einen Wert von 13,9 ng/m³ am 16.1.2003 konnten hier keine signifikant höheren Werte festgestellt werden [TÜV Nord 2003].

Im Auftrag der E.ON Kraftwerke GmbH, der Betreiberin der Abfallverbrennungsanlage in Stapelfeld, wurden auch Bodenuntersuchungen an Messpunkt MS1 durchgeführt. Die entnommenen Bodenproben erbrachten keine Hinweise auf erhöhte Quecksilbergehalte.

Auch die im Auftrag des StuA Itzehoe durchgeführten Immissionsmessungen im Zeitraum Dezember 2003 bis Dezember 2004 erbrachten ausschließlich Werte, die im Bereich der „normalen“ Hintergrundbelastungen lagen [TÜV Nord 2004].

Ein Verursacher für die erhöhten Immissionsbelastungen konnte bislang nicht ermittelt werden. Die Belastungen wurden zudem bei wechselseitiger Windrichtung gemessen. An einem zweiten nur wenige hundert Meter entfernt liegenden Messpunkt wurden bis auf eine Ausnahme keine höheren Messwerte festgestellt. Das nahezu ausschließliche Auftreten der höheren Messwerte an einem einzigen Messpunkt, unabhängig von der Windrichtung, legt eine Quelle in direkter Umgebung des Messpunktes nahe. Trotzdem konnten die Untersuchungen vor Ort keine weiteren Aufschlüsse bringen.

Es ist zu bezweifeln, dass die nahe liegende MVA Stapelfeld für die Belastungen in Frage kommt, da beispielsweise an dem Tag, an dem die höchsten Immissionswerte ermittelt wurden, der Wind aus östlicher Richtung kam, während die Verbrennungsanlage in südwestlicher Richtung liegt. Allerdings ist die Anlage als Verursacherin auch nicht vollständig auszuschließen, da an der Anlage nur bei einer Verfahrenslinie Quecksilber kontinuierlich gemessen wird und hierdurch höhere Hg-Emissionen an der nicht kontinuierlich überwachten Linie unbemerkt bleiben können.

Als weitere Verursacherquelle kommt die auf dem Gelände der MVA Stapelfeld gelegene Annahmestelle für Sonderabfälle in Frage. Hier werden sowohl aus 3 vertraglich angeschlossenen Landkreisen als auch in der nahen Hansestadt Hamburg anfallende Kleinmengen an Sonderabfällen in einem Freilager zwischengelagert. In einem Umkreis von 2 km existiert kein Gewerbe- bzw. Industriebetrieb, dem die

Quecksilberimmissionen alternativ als Verursacherquelle zugeordnet werden könnten [DBMK 2005].

7.2 Neunkirchen

Im Rahmen des Genehmigungsverfahrens zur Erweiterung der MVA Neunkirchen führte das UMEG (Zentrum für Umweltmessungen, Karlsruhe) im Zeitraum von Februar 2002 bis Februar 2003 Immissionsmessungen im Umfeld der MVA Neunkirchen durch. Innerhalb eines Vierteljahreszeitraums wurden an unterschiedlichen Messpunkten erhöhte Immissionswerte für Hg gemessen. Insgesamt wurden 30 Einzelmessungen ausgewertet. Zwei Messwerte waren stark erhöht (150 ng/m^3 und 110 ng/m^3). Anhand der im Messzeitraum erhobenen klimatischen Daten (Windrichtung und Windgeschwindigkeit) wurde geschlossen, dass die emittierende Quelle nordöstlich/ost-nordöstlich der beiden Messpunkte zu vermuten ist. In dieser Richtung liegen das Kohlekraftwerk Bexbach sowie weitere Industriebetriebe, die als potenzielle Verursacher in Frage kamen. Da die MVA Neunkirchen in einer anderen Windrichtung liegt, kommt sie als Verursacher für die hohen Immissionsbelastungen weniger in Betracht. Aufgrund der fehlenden kontinuierlichen Hg-Messung ist sie dennoch als Verursacher nicht völlig auszuschließen.

Um den Sachverhalt zu klären, hat das saarländische Umweltministerium den Betreiber der MVA Neunkirchen zu weiteren Messreihen verpflichtet. Nach Auskunft des Saarländischen LfU ergaben die weiteren Untersuchungen keine zusätzlichen Hinweise auf hohe Belastungen. Die im Februar 2002 ermittelten hohen Immissionskonzentrationen konnten letztendlich keinem Emittenten eindeutig zugeordnet werden.

8 Erfahrungen mit der kontinuierlichen Messung von Quecksilberemissionen

Mitte der 90er Jahre kamen die ersten Messgeräte zur kontinuierlichen Quecksilberüberwachung auf den Markt. Die damalige 17. BImSchV schrieb in § 11 Abs.5 kontinuierliche Messungen bei bis dahin diskontinuierlich (1 x Jährlich) zu messenden Parametern vor, wenn „geeignete Messeinrichtungen zu Verfügung stehen“.

Im Laufe der darauf folgenden Jahre führte dies dazu, dass in einigen Anlagen kontinuierliche Quecksilbermessungen durchgeführt wurden.

Seit der Novellierung der 17. BImSchV im Mai 2000 ist bei Abfallverbrennungsanlagen die kontinuierliche Messung von Quecksilber vorgeschrieben. Allerdings lässt die 17. BImSchV in § 11 Abs. 2 eine Ausnahmeregelung zu, wenn zuverlässig nachgewiesen ist, dass die Emissionsgrenzwerte für die Tages- und Halbstundenmittelwerte nur zu weniger als 20 % in Anspruch genommen werden. Im Rahmen der erneuten Novellierung der 17. BImSchV im August 2002 wurden nun auch für Mitverbrennungsanlagen Grenzwerte bei Quecksilber ausdrücklich festgelegt, nachdem zuvor die Mischungsregel⁷ zu beachten war.

Seit Anfang des neuen Jahrtausends ist die zweite Generation von Messgeräten auf dem Markt, so dass für diese Geräte mittlerweile umfangreiche Erfahrungen vorliegen.

8.1 Anbieter

Derzeit sind im Wesentlichen 5 Firmen auf dem deutschen Markt vertreten, die kontinuierlich arbeitende Quecksilbermessgeräte anbieten und deren Geräte eine Eignungsprüfung aufweisen. Es handelt sich dabei um die Firmen

- DURAG/VEREWA,
- Seefelder Messtechnik,
- SICK/MAIHAK,
- Mercury Instrument und IMT Innovative Messtechnik,
- OPSIS AB.

Eine Eignungsprüfung mit positiven Ergebnis liegt auch für ein Gerät der schwedischen Firma SEMTECH AB vor. Das Gerät ist allerdings auf dem deutschen Markt nur wenig verbreitet.

⁷ Bei dieser Regelung wird nach einer vorgeschriebenen Verfahrensweise ein Mischgrenzwert aus dem Grenzwert für die Abfallverbrennung und dem für das Kraftwerk gebildet

Weiterhin versucht die russische Firma LUMEX Analytics mit der deutschen Niederlassung in Hamburg auf dem deutschen Markt Fuß zu fassen. Sie lässt ihr Hg-Messsystem im Frühjahr 2005 durch den TÜV einer Eignungsprüfung unterziehen. Die Markteinführung bei erfolgreicher Prüfung mit Zulassung zur 17. BImSchV ist für Ende 2005 vorgesehen [Uni Halle 2005].

In Österreich bietet die Firma Monitoring für Leben und Umwelt (MLU) ein Modell mit der Bezeichnung Mercury Man an [MLU 2005].

Tabelle 8.1 enthält die derzeit vom Umweltbundesamt eignungsgeprüften, kontinuierlich arbeitenden Quecksilbermessgeräte.

Tabelle 8.1 Eignungsgeprüfte Quecksilbermesseinrichtungen (Stand Juli 2002) Quelle: [UBA 2005]

Typ	Hersteller	GMBL		
		Jahr	Nr.	Seite
OP SIS AR 602 Z	OP SIS AB	1994	289	869
		1996	42	882
HG MAT II	Seefelder Messtechnik	1995	7	101
HGMAT 2.1	Seefelder Messtechnik	1998	20	418
HM 1400	VEREWA Umwelt- und Prozesstechnik	1996	28	592
HG 2000	SEMTECH AB	1996	28	592
MERCEM	Bodenseewerk Perkin-Elmer	1996	28	592
SM 3 Quecksilbermonitor	Mercury Instrument und IMT Innovative Messtechnik	1999	33	720
HG 20 10	SEMTECH AB	2000	60	1193
HG-CEM	Seefelder Messtechnik	2000	60	1193
MERCEM	SICK UPA	2001	19	386
HM 1400 TR	VEREWA Umwelt- und Prozesstechnik	2001	19	386

8.2 Funktionsweise kontinuierlich arbeitender Hg-Messgeräte

Grundsätzlich werden zwei unterschiedliche Messverfahren auf dem Markt angeboten. Bei dem Messgerät der Fa. OPSIS handelt es sich um eine in-situ Mess-einrichtung, bei der das Quecksilber direkt im Abgasstrom gemessen wird. Die übrigen Geräte, die vom UBA eignungsgeprüft sind, arbeiten mit einem extraktiven Verfahren, bei dem ein Teilstrom des Rauchgases zur weiteren Analyse entnommen wird.

Bei dem Gerät der Fa. Opsis befindet sich auf der einen Seite des Abgaskanals eine UV-Lichtquelle als Sender. Auf der anderen Seite liegt der Empfänger. Das im Abgas enthaltene Quecksilber absorbiert einen Anteil der UV-Strahlung. Diese Absorption wird messtechnisch bestimmt und in ein Messsignal umgerechnet. Die Messeinrichtung ist lediglich in der Lage, metallisches Quecksilber zu detektieren. Das Messgerät ist daher für die Messung von Gesamtquecksilber an Abfallverbrennungsanlagen nicht geeignet.

Bei den extraktiv arbeitenden Geräten wird ein repräsentativer Teilstrom aus dem Abgaskanal über eine auf mindestens 180 °C beheizte Probeleitung entnommen, um auch das ionische Quecksilber gasförmig zur Reduktionsstufe zu befördern.

Nach einer Heißfiltration wird das Gas durch eine Reduktionseinheit geleitet, in der Störkomponenten entfernt und das gesamte Quecksilber zu metallischem Quecksilber reduziert wird. Dabei kommen zwei unterschiedliche Verfahren zum Einsatz. In der nasschemischen Reduktionsstufe wird Zinn(II)chlorid in verschiedenen Konzentrationen eingesetzt. Das an Partikeln anhaftende Quecksilber wird in der Reduktionsstufe ebenfalls zu elementarem Quecksilber umgesetzt und der Messgaskühlung zugeführt. Alternativ hierzu werden bei neueren Geräten Festbettkatalysatoren eingesetzt, die einen deutlich geringeren Wartungsaufwand aufweisen. Von den vier überwiegend in Deutschland eingesetzten Geräten arbeitet nur noch das Gerät der Fa. Sick Maihak mit einer nasschemischen Reduktionsstufe (siehe Tabelle 8.2) [Schneider 2000; Seefelder 2005; Sick/Maihak 2005; DURAG 2005].

Tabelle 8.2 Funktionsweisen verschiedener kontinuierlich arbeitender Hg-Messgeräte

Gerätetyp/Hersteller	Reduktionsstufe	Hg-Anreicherung
MERCEM / Sick Maihak	nasschemisch	Goldfalle
HM 1400 TR / DURAG	katalytisch	keine
HG-CEM / Seefelder	katalytisch	Goldfalle
SM 3 / Mercury Instruments	katalytisch	keine

Vor der eigentlichen Analyse erfolgt eine Kondensation der Feuchte im Messgasstrom um die nachfolgenden Messeinrichtungen vor Feuchtigkeit zu schützen. Dann wird das Gas dem eigentlichen Analysator, der nach dem Messprinzip der UV-Absorption arbeitet, zugeführt [Piepenbreier 2004].

Einige Messeinrichtungen arbeiten nach dem Amalgamierungsverfahren, bei dem das im Gas enthaltene Quecksilber über einen kurzen Zeitraum auf einem Goldgitter (Goldfalle) angereichert und anschließend thermisch wieder freigesetzt wird, um es dem Spektrometer zuzuführen (Tabelle 8.2). Das Verfahren weist niedrigere Nachweisgrenzen und geringere Querempfindlichkeiten auf [Geueke 2004].

8.3 Funktionsstörungen an eignungsgeprüften Messgeräten

Im Rahmen der Umfrage bei den Anlagenbetreibern und den Überwachungsbehörden, wurde auch die Frage nach Betriebserfahrungen mit kontinuierlich arbeitenden Messgeräten aufgeworfen. Dabei wurde von verschiedenen Seiten über Probleme berichtet.

Sehr häufig wurden Überbefunde beklagt. So würden nach erhöhten Hg-Konzentrationen im Rauchgas die ermittelten Werte sehr viel langsamer zurückgehen, als dies tatsächlich der Fall sei [Rose 2005, LfU Augsburg 2005, Treder 2005, Jakob 2005].

Nach den Aussagen des bayrischen Landesamtes für Umweltschutz seien 90% der Grenzwertüberschreitungen bei Quecksilber an den bayrischen Anlagen auf die unzureichende Messtechnik zurückzuführen [LFU Augsburg 2005]. Auch von Schwierigkeiten bei der Kalibrierung der Messgeräte wurde verschiedentlich berichtet. [LfU Augsburg 2005].

Andere Quellen berichten dagegen von Unterbefunden bei der kontinuierlichen Hg-Messung. Beispielsweise liegen für die Sonderabfallverbrennungsanlage Ebenhausen sowohl kontinuierliche als auch diskontinuierliche Messungen (1 Messung pro Quartal) über einen Zeitraum von mehreren Jahren vor. Im langjährigen Durchschnitt ergab die diskontinuierliche Hg-Messung Werte, die um mehr als das Doppelte so hoch lagen, wie die Werte der kontinuierlichen Hg-Messung [Öko-Institut 2004].

Ein weiteres Problem bei einigen der Geräte sei, dass die Zulassungsmessungen für die 17. BImSchV lediglich an einer Klärschlamm-Monoverbrennungsanlage mit relativ kontinuierlichen Emissionen durchgeführt wurden. Die Messung von schwankenden Hg-Emissionen bei Abfallverbrennungsanlagen führe dann bei den eingesetzten Messgeräten häufig zu Problemen in Form von Fehlanzeigen [LfU Augsburg 2005].

Von anderer Stelle wird aber auch berichtet, dass nach gewissen Anfangsschwierigkeiten die Geräte mittlerweile präzise und störungsfrei arbeiten [Lüder 2005]. Eine wesentliche Voraussetzung sei allerdings eine korrekt durchgeführte Kalibrierung [Braunmüller 2005].

Die von den Gesprächspartnern geschilderten Probleme mit kontinuierlich arbeitenden Hg-Messgeräten sind nicht neu. In einer bereits im Jahr 2000 erschienen Veröffentlichung des Forschungsinstitutes der deutschen Zementindustrie wird auf Querempfindlichkeiten der Messtechnik im Hinblick auf SO₂ hingewiesen [Schneider 2002]. In Abfallverbrennungsanlagen dürfte dies aufgrund der wesentlich niedrigeren SO₂-Konzentrationen im Rauchgas eine weniger bedeutende Rolle spielen als in Zementwerken, die zunehmend als Mitverbrennungsanlagen an Bedeutung gewinnen.

Ähnlich wie bei den Befunden an der SAV Ebenhausen werden auch in der oben genannten Veröffentlichung Minderbefunde bei den kontinuierlich arbeitenden Messgeräten gegenüber den Einzelmessungen genannt. Auch wird darauf hingewiesen, dass die Eignungsprüfungen an Anlagen durchgeführt wurden, die eine völlig andere Rauchgaszusammensetzung und damit deutlich geringere Schwankungen bei den Schadstoffkonzentrationen im Vergleich zu Zementwerken aufweisen. So wurden z.B. die Geräte SM 3 der Fa. Mercury Instruments, HM 1400 der Fa. DURAG und HG Mat 2.1 der Fa. Seefelder Messtechnik an einer Klärschlammverbrennungsanlage eignungsgeprüft [Schneider 2000]. Auch Hausmüllverbrennungsanlagen weisen hinsichtlich der Konzentrationsschwankungen im Rauchgas im Vergleich zu Klärschlammverbrennungsanlagen wesentliche Unterschiede auf, so dass auch die vorgenommenen Eignungsprüfungen in Frage zu stellen sind.

Sehr ausführlich berichten [Piepenbreier et al. 2004] von Funktionsstörungen an eignungsgeprüften Messgeräten, die auf Untersuchungen des Staatlichen Umweltamtes in Lippstadt beruhen. Die Probleme sowie die Ergebnisse einer systematisch durchgeführten Fehlerquellenanalyse lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Funktionsprüfung

Obwohl bei den durchgeführten Funktionsprüfungen keine Beanstandungen vorlagen, konnten bei Stichpunktkontrollen im Aufsichtsbezirk des staatlichen Umweltamtes Lippstadt an einzelnen Anlagen Funktionsstörungen festgestellt werden. Der Grund, dass diese Störungen bei den Funktionsprüfungen nicht beanstandet wurden, lag daran, dass die Prüfungen immer erst direkt nach den Wartungen durchgeführt wurden. Die Regelungen zur Durchführung der Funktionsprüfungen schreiben jedoch auch nicht vor, dass diese am Ende eines Wartungsintervalls durchzuführen sind.

Probenahme

Durch kurzzeitiges Unterschreiten der Messgastemperatur, z.B. an der beheizten Probenahmeleitung unter 190°C schlägt sich ionisches Quecksilber an den Oberflächen von Schläuchen und Armaturen nieder und führt somit zu Minderbefunden.

Reduktionsstufe

Durch die im Abgas mitgeführte Feuchte wird bei nasschemischen Verfahren die Reduktionslösung verdünnt. Damit ändert sich der pH-Wert und es kommt zu Ausflockungen der Zinn(II)-Chlorid-Lösung. Auch im Abgas vorhandener Restsauerstoff kann die Zinn(II)-Chlorid-Lösung im Reaktor negativ beeinflussen. Wichtig ist daher, dass stets frische Zinn(II)-Chlorid-Lösung im Reaktor zu Verfügung steht.

Unplausibel hohe Quecksilberemissionen zeigten einige Geräte an, die mit Festbettkatalysatoren arbeiten. Als Ursache wird ein erhöhter Feuchteeintrag in die Messeinrichtung vermutet, der über die damit verbundenen Temperaturschwankungen dazu führt, dass Quecksilberablagerungen im Katalysator gelöst werden und zu Überbefunden führen. Außerdem kann das Katalysatormaterial im Einzelfall bei Einwirken verschiedener Abgaskomponenten in kurzer Zeit irreversibel kontaminiert werden und seine Funktion nicht mehr erfüllen. Es muss dann ausgetauscht werden.

Aufbereitung

Durch Ablagerungen in den Schläuchen und Armaturen zwischen Reduktionsstufe und Photometer kann es zu schwerwiegenden Funktionsstörungen mit Minderbefunden und Trägheiten in der Geräteanzeige kommen. Insbesondere bei nasschemischer Reduktionsstufe können Verklebungen durch ausgeflocktes Zinn(II)-Chlorid in der Messgasaufbereitung auftreten, wodurch der Messgastransport zum Fotometer nicht mehr gewährleistet ist. Beim Vorliegen solcher Störungen ist immer die gesamte Messeinrichtung einschließlich Messgaskühler und aller Leitungen zu reinigen.

Fazit

Funktionsstörungen bei kontinuierlich arbeitenden Quecksilbermessgeräten können verschiedene Ursachen haben. Sowohl Unterbefunde, z.B. durch Verstopfungen und Ablagerungen, als auch Überbefunde, beispielsweise durch das Auflösen von Ablagerungen sind möglich.

Für eine ausreichende Funktionsfähigkeit sind daher neben einer sachgerecht durchgeführten Kalibrierung regelmäßige Kontrollen der Geräte und bei den nasschemischen Verfahren stets frische Reduktionslösungen unerlässlich. Die Wartungsintervalle sind im Rahmen von wiederholten Funktionsprüfungen festzulegen. Die Funktionsprüfung ist grundsätzlich nach dem Ablauf eines Wartungsintervalls vor der Wartung durchzuführen. Nur so kann gewährleistet werden, dass die Geräte über die gesamte Wartungsdauer voll funktionsfähig bleiben.

Die Pflicht zur Durchführung von Funktionsprüfungen nach dem Ablauf eines Wartungsintervalls ist in den einschlägigen Regelungen zur Durchführung dieser Prüfungen festzuschreiben.

9 Weitergehende Maßnahmen zur verfahrenstechnischen Verminderung von erhöhten Quecksilberemissionen bei MVA

Über die in Kap. 4 beschriebenen Maßnahmen zur Quecksilberreduzierung im Rauchgas von Verbrennungsanlagen hinaus wurden in den vergangenen Jahren verschiedene Verfahren entwickelt, die zur Verminderung von Quecksilberspitzen im Rauchgasstrom beitragen sollen. Grundsätzlich wurden dabei zwei unterschiedliche Wege beschritten. Der erste Weg besteht darin, Quecksilberspitzen, die durch erhöhte Hg-Einträge durch den Abfallinput verursacht werden, durch weitergehende Abscheide- und Minimierungsmaßnahmen zu verringern, so dass Grenzwertüberschreitungen nicht oder nur in wesentlich geringerem Maße auftreten. Ein anderer Ansatz bestand in Überlegungen, Abfallanlieferungen mit hohen Quecksilbergehalten z.B. durch den Einsatz von Wärmekammern zu erkennen, bevor diese in den Bunker abgekippt werden. Die einzelnen Verfahren sollen im Folgenden kurz dargestellt werden.

9.1 Bromgestützte Quecksilberminderungsmaßnahmen

Ein sehr kostengünstiges Verfahren zur effektiveren Abscheidung von Quecksilber aus dem Rauchgasstrom von Verbrennungsanlagen wurde von der Fa. Bayer Industry Services in Leverkusen in Zusammenarbeit mit der Vosteen Consulting GmbH in Köln und dem Institut für Umwelttechnik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg entwickelt und ist seit Juli 2002 zum Patent angemeldet [Vosteen et al 2004].

Zunächst wurden Versuche unter Zugabe von Chlor in den Feuerungsraum durchgeführt. Dabei führte ein hinreichendes Chlorangebot zu einer nahezu vollständigen Chlorierung des metallischen Quecksilbers noch im Kessel. Im stark sauren Bereich der Rauchgaswäsche erfolgt dann eine nahezu vollständige Quecksilberabscheidung. In den Folgejahren wurden die Versuche dann auf die Anwendung mit Brom ausgedehnt. Dabei zeigte sich, dass ein Bromangebot ungleich wirkungsvoller für die Quecksilberabscheidung ist als ein vergleichbares Chlorangebot [Vosteen 2003a].

Das Verfahren ist seit über drei Jahren an mehreren Sonderabfallverbrennungsanlagen der BAYER AG im Einsatz. Es wurde inzwischen auch an einem kohlebefeierten Industriekraftwerk mit Schmelzkammerfeuerung erprobt [Kanefke 2004].

Das Verfahren ist wegen der besseren Sorbierbarkeit von HgX_2 im Vergleich zu Hg^{el} auch gut für quasitrockene und trockene Rauchgasreinigungsverfahren geeignet. Großversuche an einem Schmelzkammerkessel zeigten, dass ionisches Quecksilber

am Filterstaubbelag erheblich stärker adsorbiert wird als elementares Quecksilber. Die Hg-Adsorption wird durch Bromzusatz in den Feuerungsraum erheblich verstärkt (siehe auch Kap. 4) [Vosteen et al. 2004; Kanefke et al. 2004].

Hauptprobleme sind die unvollständige Absorption des gasförmigen HgX_2 im Wäscherwasser bzw. die Desorption des gelösten HgX_2 aus dem Wäscherwasser zurück in das Reingas. Außerdem kann es zur Reduktion von gelöstem HgX_2 zu Hg^{el} kommen, das dann aus dem Wäscherwasser wieder ausdampft. Letzteres zeigt sich beispielsweise unter Anwesenheit von höheren Konzentrationen an Schwefeldioxid im Rauchgas, das im Waschwasser als Schwefelsäure vorliegt. Dabei findet eine Teilreduktion von HgX_2 zu flüchtigem Hg^+ statt („Ausstrippen“ von elementarem Quecksilber). In mehrstufigen Wäschern mit saurer erster Stufe besteht diese Gefahr jedoch kaum, dass das SO_2 in der stark sauren Stufe nicht in Lösung geht, sondern erst in der nachfolgenden alkalischen Stufe, wo das SO_2 chemisorbiert wird. Durch Tropfenflug kann es allerdings zu einer HgX_2 -Verschleppung in die alkalische Stufe kommen. [Kanefke et al. 2004].

Aufgrund der beobachteten Retentionsmechanismen an tail-end-Katalysatoren (siehe Kap. 4) schlägt Vosteen für Abfallverbrennungsanlagen mit SCR-Verfahren eine Hg_{met} -Messung vor dem Katalysator vor. Bei höheren Quecksilberpeaks könnte dann sofort dahingehend reagiert werden, dass Brom-Verbindungen in den Kessel eingebracht werden. Hierdurch würde die Reduktion von metallischem Hg im Rauchgasstrom zu ionischem forciert, so dass weniger Hg in den tail-end-Katalysator durchschlägt bzw. die Hg-Freisetzung über das Reingas erheblich verringert wird [Vosteen 2005].

Der Nachteil einer solchen Verfahrensweise besteht darin, dass kurzzeitige Quecksilberspitzen, wie sie bei Abfallverbrennungsanlagen häufig beobachtet werden, zu einem erheblichen Teil die Rauchgasreinigung passiert haben können, bis das Gerät den Peak anzeigt. Dagegen scheint bei länger anhaltenden Belastungen, wenn ein Teil des Quecksilbers noch im Bunker vorhanden ist, diese Methode viel versprechend.

Auch die Anwendung dieses Verfahrens in Kohlekraftwerken, die auch im Normalbetrieb aufgrund der riesigen Rauchgasvolumina große Mengen an Quecksilber emittieren, erscheint deshalb sinnvoll. Auf jeden Fall sollte geprüft werden, ob die Bromzugabe nicht zu erhöhten Emissionen von bromierten Dioxinen und Furanen im Reingas führt und der Bromschlupf nicht zu hoch ist.

9.2 Hg- Abscheidung nach dem Gold-Amalgamverfahren

Die Legierungsbildung von Quecksilber mit anderen Metallen, z.B. Gold, Silber und Natrium wird als Amalgamierung bezeichnet. Kommen dabei Metall und Quecksilber miteinander in Kontakt, verbinden sich beide Metalle zu einem festen metallischen Körper, d.h. das Quecksilber verbleibt nicht nur auf der Oberfläche des

Metalls, sondern dringt mit der Zeit auch ins Innere des Metallgitters vor. Diesen Effekt hat man sich z. B. Jahrhunderte lang bei der Goldgewinnung zu Nutze gemacht, um mit Hilfe von Quecksilber aus goldhaltigen Sanden, Schlämmen und fein gemahlene Erzen das Edelmetall zu gewinnen.

Den umgekehrten Prozess der Quecksilberabscheidung auf Gold macht man sich, wie in Kap. 8.2 beschrieben, auch in der kontinuierlichen Messtechnik zur Anreicherung von Quecksilber auf so genannten Goldfallen zu Nutze.

An der Abfallverbrennungsanlage in Bonn wurde in den letzten Jahren ein Verfahren entwickelt, das sich die Amalgamierung zu Nutze macht, um Quecksilberspitzen im Abgas zu glätten [Heidrich 2004]. Die Rauchgastemperaturen von Abfallverbrennungsanlagen liegen nach der letzten Reinigungsstufe in der Regel im Bereich von 120°C. Das Edelmetall Gold bietet sich im Vergleich zu anderen Verfahren besonders zur Hg-Abscheidung an, weil es bis zu 150°C völlig stabil ist und erst ab Temperaturen von 180°C Quecksilber ausgasen lässt [Keller 1985]. In einem geschlossenen Gefäß mit ausreichend großer Goldplatte und Temperaturen unterhalb 150°C verringert sich der Quecksilberanteil in einem im Gefäß befindlichen Gas bis auf nahezu Null. Dies trifft aber nur auf das metallische Quecksilber zu. Ionisches Quecksilber, wie z.B. das häufig im MVA-Rohgas anzutreffende HgCl_2 kann von der Goldoberfläche nicht aufgefangen werden [Heidrich 2004].

Da die meisten herkömmlichen Verfahren zur Quecksilberabscheidung, wie z.B. Wäscher oder trockene Verfahren, insbesondere das ionische Quecksilber gut zu binden vermögen, bietet sich das Goldamalgam-Verfahren grundsätzlich gut zur Ergänzung solcher Verfahren an.

Weitere Vorteile des Verfahrens sind darin zu sehen, dass

- Gold von anderen im Abgas enthaltenen Komponenten nicht angegriffen wird und damit auch lange Zeit eingesetzt werden kann,
- durch Ausheizen das Quecksilber in einer Form wieder gewonnen werden kann, die eine Weiterverwendung ermöglicht und
- durch das Verfahren keine zusätzliche Chemie im Rauchgasstrom eingesetzt werden muss.

Dem stehen als Nachteil die hohen Kosten gegenüber, die für eine Verfahrenslinie (100.000 t/a) mit ca. 1 Mio. € zu Buche schlagen [Heidrich 2004].

Im Jahr 2002 wurde in der MVA Bonn eine Testanlage zur Überprüfung der Wirksamkeit des Verfahrens installiert, bei der ein Teil des Abgasstromes entnommen und über eine vergoldete Edelstahl-Drahtgestrickpackung geleitet wurde. Die Versuche wurden innerhalb eines Zeitraumes von 11 Monaten durchgeführt. Innerhalb dieser Zeit gab es 6 Ereignisse, die zu Grenzwertüberschreitungen im Reingas führten. Mit Hilfe der Goldfalle konnten vor allem die Hg-Spitzenwerte um

über 90% verringert werden, so dass Überschreitungen des Halbstundengrenzwertes bei großtechnischer Anwendung hätten vermieden werden können.

Allerdings wurde auch festgestellt, dass die Abscheideleistung der Goldfalle direkt nach einem Spitzenereignis vorübergehend auf ca. 50% sank um nach einer Regenerationsphase von einigen Stunden wieder auf die volle Leistungsfähigkeit anzusteigen.

In der Folgezeit wurde im Rahmen eines Scale-up-Schrittes eine Pilotanlage installiert, bei der ein Teilstrom von 1.000 Nm³/h aus dem Rauchgas abgezweigt und abgereinigt wurde. Die erzielten Messergebnisse bestätigten die Erkenntnisse aus den Vorversuchen. Kurz nach Beendigung einer Ausheizphase konnte ein Abscheidgrad von 95% erreicht werden. In einem anderen Versuch, bei dem eine länger anhaltende Quecksilberspitze über insgesamt 6 Halbstundenmittelwerte auftrat und das Gold aufgrund einer 3-wöchigen Versuchsdauer bereits vorgesättigt war, wurde beobachtet, dass für einige Stunden Quecksilber aus dem Gold wieder desorbiert wurde. Allerdings blieb auch bei diesem Versuch durch die Goldfalle der Grenzwert unterschritten, während er im nicht nachgereinigten Abgas überschritten wurde. Inwieweit das Verfahren an der Anlage großtechnisch umgesetzt werden soll, ist derzeit noch nicht entschieden [Heidrich 2004].

9.3 Selenfilter

Von der schwedischen Firma Boliden Contech AB wurde ein Selenfilter zur Quecksilberabscheidung entwickelt, das ähnlich wie ein Aktivkohleabscheidungsverfahren als tail-end-Schaltung betrieben wird. Bei dem Verfahren wird Quecksilber auf einer selendotierten keramischen Schicht als Quecksilberselenid abgeschieden. Für einen Abscheidegrad von 99% ist eine Verweilzeit der Rauchgase im Filter von drei Sekunden erforderlich, was eine spezifische Durchsatzleistung von 1.200 Nm³/h Abgas pro Tonne Selenmasse ergibt. Unter Laborbedingungen beträgt die Aufnahmekapazität eines solchen Filters ca. 50 kg Quecksilber. Nach Herstellerangaben ergibt sich bei einer Rohgaskonzentration von 1.000 µg/m³ und einem Rauchgasvolumenstrom von 24.000 m³/h bei einem Filter mit einer Masse von 20 t eine Reisezeit von ca. 5 Jahren. Selenfilter sind im Einsatz bei der Behandlung von metallurgischen und geothermischen Abgasen sowie bei der Reinigung von Abluft, die bei der Entsorgung von Leuchtstoffröhren freigesetzt wird [Hultbom 2003]. Der Einsatz eines Selenfilters wurde in Deutschland an der Klärschlammverbrennungsanlage in Düren erprobt [Hein 2000]. Betriebserfahrungen mit der Anlage ist dem Verfasser nicht bekannt.

Ein Nachteil des Verfahrens besteht darin, dass aufgrund der Toxizität des Selens die Rückstände unter Tage entsorgt werden müssen.

9.4 Wärmekammern

Eine Möglichkeit zur Erkennung von quecksilberbeladenen Abfallchargen bieten grundsätzlich Wärmekammern, in die verdächtige Container eingebracht werden können. Da Quecksilber schon bei relativ niedrigen Temperaturen in den dampfförmigen Zustand übergeht, könnten die Ausgasungen relativ leicht erfasst und der Container sichergestellt werden.

Insbesondere als Vorschaltanlage für Sonderabfallverbrennungsanlagen wurde die Anwendung eines solchen Verfahrens vom bayrischen Landesamt für Umweltschutz in der Vergangenheit in Erwägung gezogen, aufgrund nachfolgender Gründe aber wieder verworfen [LfU Augsburg 2005]:

- Die Detektion funktioniert dann nicht, wenn das Hg in geschlossenen Gefäßen, z.B. Flaschen enthalten ist (siehe auch Bsp. Weisweiler),
- andere leichtflüchtige Schadstoffe werden in der Wärmekammer mit aufgeheizt, wodurch sich das Entsorgungsproblem für die Dämpfe verschärfen würde,
- ebenfalls freigesetzte Schadstoffe können das Quecksilber maskieren und somit eine analytische Bestimmung wesentlich erschweren.

10 Quellen erhöhter Quecksilbereinträge in Abfallverbrennungsanlagen

Die Herkunft von Quecksilber in Hausmüll und Gewerbeabfällen ist sehr vielfältig, da Quecksilber nach wie vor einen breiten Einsatzbereich aufweist. Allerdings geht der Einsatz von Quecksilber in den meisten Anwendungsbereichen schon seit Jahren deutlich zurück. Durch die im Jahr 2001 novellierte Batterieverordnung ist es beispielsweise untersagt, Batterien mit einem Quecksilbergehalt von über 0,0005 % in den Handel zu bringen. Eine Ausnahme bilden Knopfzellen. Hier darf der maximale Hg-Gehalt 2 % betragen. [Batterieverordnung 2001]. In älteren Knopfzellen waren bis zu 30 % Quecksilber enthalten.

Da über den Abfall aber die „Quecksilber-Altlasten“ der vergangenen Jahrzehnte entsorgt werden, stellt Quecksilber nach wie vor ein Problem im Abfall dar, was auch durch die zahlreichen Grenzwertüberschreitungen in Abfallverbrennungsanlagen dokumentiert wird.

Derzeit wird Quecksilber in metallischer Form neben Batterien vor allem in anderen elektrischen und elektronischen Bauteilen verwendet, da es ein geräuschfreies Schalten und Kontakten ermöglicht. Weitere Anwendungsbereiche sind die Lampentechnik sowie die Messtechnik im industriellen, medizinischen und analytischen Bereich [Gabske, 2000]. Auch in der Farbenchemie wird Quecksilber nach wie vor eingesetzt. Als Legierung kommt vor allem Amalgam aus der Zahnheilkunde als Quecksilberquelle in Betracht.

10.1 Elektrotechnische Bauteile

In der Elektrotechnik wird Quecksilber insbesondere in elektrischen Schaltern (Relais, Intervallschalter, Sensoren, z.B. Airbag- und Gurtsstraffsensoren), elektronischen Röhren und Infrarot-Sensoren eingesetzt.

Die Quecksilbermengen in elektrischen Schaltern betragen in modernen Geräten 0,5 bis 25 Gramm. In Schaltröhren älteren Baujahrs wurden dagegen zwischen 20 und 500 g Quecksilber eingesetzt. In Relais sind die verwendeten Quecksilbermengen relativ gering. Dagegen wurden früher insbesondere in elektronischen Röhren zu Schaltzwecken erhebliche Mengen Quecksilber verwendet. Solche Röhren tauchen heute vor allem bei ostdeutschen Verwertern noch auf.

In Stromgleichrichtern von Straßenbahnen und anderen elektrisch betriebenen Schienenfahrzeugen wurde Quecksilber noch bis vor wenigen Jahren eingesetzt. Die Bundesbahn hat die Geräte mittlerweile vollständig durch quecksilberfreie Geräte ersetzt. Es können aber immer noch bei anderen Bahngesellschaften Altgeräte anfallen. Pro Gleichrichter beträgt die Quecksilbermenge bis zu 13,5 kg [Gabske, 2000].

10.2 Leuchtstoffröhren

Die Quecksilbergehalte in Leuchtstoffröhren sind sehr unterschiedlich und liegen pro Stück im Bereich von 0,5-1.400 mg. Die höchsten Konzentrationen treten bei Hochdruckdampflampen, die für Flutlicht eingesetzt werden, auf. Natriumdampflampen, die in der Straßenbeleuchtung eingesetzt werden, beinhalten bis zu ca. 80 mg Hg. Die handelsüblichen Stab- und Kompaktleuchtstofflampen enthalten pro Stück derzeit ca. 5 mg Hg. Alte Lampen weisen dagegen bis zu 50 mg Hg auf.

10.3 Messgeräte

10.3.1 Medizinischer Bereich

Im medizinischen Bereich wurde und wird Quecksilber insbesondere in Thermometern und Blutdruckmessgeräten eingesetzt. Der Hg-Gehalt von Fieberthermometern liegt bei ca. 1,5 g [Rauhut 1996]. Neue Thermometer arbeiten heute in der Regel ohne Quecksilber. Allerdings ist von Restbeständen Hg-haltiger Thermometer in den Haushalten auszugehen. Bei Blutdruckmessgeräten wurde vor allem im klinischen Bereich bei großen stationären Geräten Quecksilber in Mengen von 60 bis 80 g eingesetzt, während kleinere mobile Geräte in der Regel quecksilberfrei arbeiten. Auch gingen die Produktionszahlen bei den stationären Geräten zugunsten quecksilberfreier Geräte zurück.

10.3.2 Industrieanwendungen

Quecksilberhaltige Thermo-, Mano- und Barometer werden in der Industrie vielseitig eingesetzt, z. B. in der organischen Chemie, im Kraftwerksbereich und in der Mineralölverarbeitung. Sie decken in der Regel Spezialbereiche ab, wurden aber auch dort zunehmend von quecksilberfreien Geräten verdrängt.

Quecksilberhaltige Thermometer werden aufgrund ihrer Genauigkeit immer noch im Maschinenbereich oberhalb 200°C eingesetzt. Sie enthalten zwischen 4 und 70 g Quecksilber.

Manometer, die Quecksilber enthalten, werden heute noch im Hochdruckbereich verwendet und enthalten zwischen 120 und 1.200 g Hg/Stück. Sie werden leer gekauft und beim Anwender gefüllt. Daraus ist zu schließen, dass auch heute noch Quecksilber frei gehandelt wird.

In Barometern wird Quecksilber vor allem dann verwendet, wenn diese sehr hohen Genauigkeitsansprüchen genügen müssen. Die Geräte enthalten dann Quecksilber im Bereich von 700 g/Stück.

Auch in Wetterstationen werden noch quecksilberhaltige Thermo- und Barometer mit erheblichen Mengen an Quecksilber eingesetzt.

Als weitere Spezialanwendung sind Quecksilber-Diffusionspumpen zur Erzeugung eines Hochvakuums in der Industrie zu nennen. Diese Geräte wurden zwar weitgehend durch genauer arbeitende aber auch teurere quecksilberfreie Turbo-Molekularpumpen ersetzt. Allerdings ist nach Informationen namhafter Hersteller nicht auszuschließen, dass finanzschwächere Anwender, wie z. B. Glasbläser, Lampenhersteller und auch die Wissenschaft noch solche Geräte einsetzen bzw. sie auch herstellen. Die Geräte werden leer gekauft und vom Anwender mit Quecksilber gefüllt. Die Einsatzmenge beträgt 40 ml bis hin zu mehreren Litern. Aufgrund von Verunreinigungen kann im Laufe des Betriebes eines solchen Gerätes ein Wechsel von Quecksilber erforderlich werden. Auch quecksilbergefüllte Kompressions-Vakuummeter wurden als Druckmessgeräte im Feinvakuumbereich verwendet. Zwar gibt es heute auch dafür Alternativen, doch gab es zumindest bis vor wenigen Jahren noch ein deutsches Unternehmen, das solche Geräte mit Quecksilbergehalten von 500 bis 13.500 g herstellte [Gabske 2000]. Ob diese Geräte immer noch auf dem Markt angeboten werden, ist dem Verfasser nicht bekannt.

10.4 Farben

In Farben wird z. T. heute noch Quecksilber in erheblichen Mengen eingesetzt. HgS bzw. Zinnober, ein schon im alten Ägypten bekanntes Farbpigment bildet beispielsweise die Grundlage für Zinnoberrot, einer Farbe, die in jedem gut sortierten Geschäft für Künstlerbedarf zu erwerben ist. Eine gängige Tube mit 134 g Farbinhalt enthält ca. 54 g reines Quecksilber. Ein Versandhandel, der sich auf Restaurierungsbedarf spezialisiert hat, vertreibt HgS als Grundlage zur Herstellung von Zinnoberrot in Verpackungseinheiten zu 500g, was einem Quecksilberanteil von 431 g entspricht. Zwar werden solche Mengen relativ selten verkauft, jedoch ist es nicht auszuschließen, dass Quecksilber auch auf diesem Weg in den Abfall gelangt, zumal außer „giftig“ keine Warnhinweise auf der Packung aufgebracht sind.

10.5 Industrielle und gewerbliche Produktionsverfahren

Als weitere Eintragsquelle für Quecksilber in Abfallverbrennungsanlagen kommen industrielle und gewerbliche Verfahren in Betracht, bei denen Quecksilber eingesetzt oder bei denen mit Quecksilber umgegangen wird. In diesem Zusammenhang ist in erster Linie das Elektronikschrottreycling und hier insbesondere die Lampenaufbereitung zu nennen. Potenziell können aber auch quecksilberhaltige Filterstäube, Aktivkohlefilter, Sorptionsmittel oder Ionenaustauscherharze aus der Reinigung von Abluft- und Abwasserströmen in der Erdgasgewinnung und der Metallindustrie in den Bunker einer Abfallverbrennungsanlage eingetragen werden. Eine weitere Eintragsquelle kann metallisches Quecksilber aus dem Handel darstellen.

10.6 Fazit

Die potenziellen Eintragsquellen in Abfallverbrennungsanlagen für Quecksilber sind sehr vielfältig. Allerdings führt eine entsorgte Zahnplombe oder ein einzelnes Fieberthermometer noch nicht zu einer starken Erhöhung der Quecksilberemission einer Anlage. Für Quecksilbereinträge im Bereich von mehreren Kilogramm, die zu massiv erhöhten Emissionen auch über längere Zeiträume führen, wie z.B. in Weisweiler, Hamburg und Offenbach geschehen, kommen daher nur ganz bestimmte Quellen in Betracht. Besonderes Augenmerk ist dabei auf

- größere Chargen von Amalgam,
- industriell eingesetzte Thermometer und Barometer,
- ausgebaute elektrische quecksilberhaltige Schaltkomponenten,
- quecksilberhaltige Vakuumpumpen,
- nicht entleerte Nachfüllpackungen für Geräte und Aggregate, die vom Anwender mit Quecksilber zu befüllen sind,
- quecksilberhaltige Laborchemikalien und
- Filterstäube von Elektronikschrott-Aufbereitungsanlagen

zu richten.

11 Literatur

17. BImSchV 2003	Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Verbrennung und Mitverbrennung von Abfällen – 17. BImSchV) in der Fassung vom 14.8.2003, BGBl. S. 1633
27. BImSchV	Siebenundzwanzigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Anlagen zur Feuerbestattung – 27. BImSchV) in der Fassung vom 3.5.200, BGBl. S. 633
Aachener Nachrichten 2001	Störfall bei der Müllverbrennungsanlage (MVA) Weisweiler – MVA entlässt 6 kg Quecksilber in die Umgebung. Aachener Nachrichten 29.3.2001
Batterieverordnung 2001	Verordnung über die Rücknahme und Entsorgung gebrauchter Batterien und Akkumulatoren (Batterieverordnung – BattV) vom 2. Juli 2001, (BGBl. S. 1486)
Bollig 2005	Schreiben von Herrn Bollig, MVA Asdonkshof, Kreis Wesel vom 8.3.2005
Borras 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Borras, BKB Helmstedt vom 28.4.2005
Braunmüller 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Braunmüller, Regierungspräsidium Karlsruhe vom 17.3.2005
Brinkkötter 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Brinkkötter, Staatliches Umweltamt Kiel vom 10.3.2005
Bromm 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Bromm, MVA Solingen vom 14.3.2005
DBMK 2005	pers. Mitteilungen von Herrn Koch, DAS BESSERE MÜLLKONZEPT Schleswig Holstein vom 24.4.2005
Degussa 2005	TMT 15 zur Schwermetallfällung. https://www.peroxygen-chemicals.net/ao/products/tmt.htm
DURAG 2005	DURAG – Gesamt-Quecksilber Analysator HM 1400 TR; http://www.durag.de/em/mercury/hm1400.html
Elmshorner Nachrichten 2002	Bekanntmachung gem. § 18 der 17. BImSchV. Elmshorner Nachrichten vom 3.7. 2002
EPER 2005	Europäisches Schadstoffregister; Deutschlandweite EPER-Daten, die vom Umweltbundesamt veröffentlicht werden http://www.daten.eper.de/2_industrielle_taetigkeit
Essig 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Essig, Regierungspräsidium Karlsruhe vom 17.3.2005
Fangmaier 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Fangmaier, Regierungspräsidium Tübingen vom 16.3.2005

Freiberg 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Freiberg, MVA Stelling Moor vom 18.3.2005
Gabske, 2000	Gabske, V.: Auf Spurensuche. Quecksilber wird kaum noch verwendet und bleibt dennoch eine Belastung für den Haus- und Gewerbemüll. Müllmagazin 1/2000, S. 58 -64
GALAB 2002	Prüfbericht Nr. 4313, GALAB Laboratories. Geesthacht 17.12.2002
Gass 2002	Gass et al.: PCDD/F-Emissions during cold start-up and shut down of a municipal waste incinerator. Organohalogen Compounds Vol 96 2002, S. 193-196
Geueke 2004	Geueke, K.-J.: Emissionsmessungen von Quecksilber; Messverfahren eignungsgeprüfte Messeinrichtungen. VDI-Seminar Quecksilber – Emissionen, Meß- und Minderungstechniken am 13.-14.10.2004 in Ratingen
Grabowski 2001	Grabowski, H.-G.: Prognose der Immissionszusatzbelastung an Quecksilber resultierend aus den Emissionen eines nicht bestimmungsgemäßen Betriebes der Müllverbrennungslinien 1-3 in der Umgebung der MVA Weisweiler GmbH & Co KG Zum Hagelkreuz 22 522249 Eschweiler. Aneco, Institut für Umweltschutz GmbH & Co, Mönchengladbach 21.5.2001
Groß 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Groß, Saarländisches Landesamt für Umweltschutz, Abteilung Immissionsschutz vom 28.2.2005
Grosseg 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Grosseg StuA Köln vom 14.3.2005
Hamburger Wochenblatt 2004	Bekanntmachung der Müllverbrennungsanlage Stapelfeld GmbH vom 1.3.2004 im Hamburger Wochenblatt
Hansmann 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Hansmann, Stadtwerke Düsseldorf vom 13.4.2005
Hasenklever 2005	persönliche Mitteilungen von Frau Hasenklever, MVA Stapelfeld vom 12.4.2005
Heidrich 2004	Heidrich, R.: Minderung von Hg – Emissionen in Rauchgasen von Müllverbrennungsanlagen durch Goldamalgam-Bildung dargestellt am Beispiel der MVA Bonn. VDI Bildungsseminar Quecksilber – Emissionen, Meß- und Minderungstechniken am 13.-14.10.2004 in Ratingen
Hein 2000	Hein, K.: Quecksilber und seine Verbindungen bei der Abfallverbrennung. Studie im Auftrag des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart, Stuttgart, Dezember 2000
Henkel 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Henkel, Überwachungsbehörde MVA Bremerhaven vom 4.3.2005
Hessenius 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Hessenius, Staatliches Umweltamt Krefeld vom 14.3.2005

Hultbom 2003	Hultbom, K.-G.: Minderung von Quecksilber in Abgasen nach dem Boliden-Verfahren. VDI Seminar Quecksilber – Emissionen, Meß- und Minderungstechniken vom 29.-30.9. 2003 im VDI-Haus, Düsseldorf
IfU 2002	Gebhardt, P.: Recherchen zu Quecksilberemissionen von Abfallverbrennungsanlagen im Rahmen der Studie „Der Beitrag der thermischen Abfallbehandlung zu Klimaschutz, Luftreinhaltung und Recourcenschonung“ i. A. der ITAD (Interessengemeinschaft Thermische Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland). Öko-Institut Darmstadt 2002
Jessner 2005	Persönliche Mitteilungen von Herrn Jessner, MVA Asdonkshof, Kreis Wesel vom 11.5.2005
Kanefke et al. 2004	Kanefke, R. et al.: Vollständige Einbindung von oxidiertem Hg ins Wäscherwasser mittels gleichartiger und/oder ungleichartiger Halogenwasserstoffe bzw. ihrer Halogenidsalze („Hg-Komplexierung“). VDI Seminar Quecksilber – Emissionen, Meß- und Minderungstechniken vom 29.-30.9. 2003 im VDI-Haus, Düsseldorf
Keller 1985	Keller, A.: Sorption von gasförmigem Quecksilber an metallbeschichteten porösen Sorbentien. VDI-Berichte Reihe 15: Umwelttechnik Nr. 116, 1985
Knoblauch 2003	Knoblauch, T.: Hg-Memory-Effekt beim Anfahren einer Sonderabfallverbrennungsanlage. VDI Seminar Quecksilber – Emissionen, Meß- und Minderungstechniken vom 29.-30.9. 2003 im VDI-Haus, Düsseldorf
LAGA 2003	Bericht der LAGA zur 60. Umweltministerkonferenz – Umsetzung der Abfallablagereungsverordnung Landesamt für Umweltschutz und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz. Entwurf Stand 5.5.2003
Landratsamt 2003	Pressemitteilung Landratsamt Schwandorf vom 28.7.2003. http://www.landkreis-Landshut.de/landratsamt/presse/mullentscheidung.htm
LfU Augsburg 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Giglberger vom 7.3.2005 und von Herrn Rupprich vom 22.2.2005, Bayrische Landesanstalt für Umwelt Augsburg
Lüder 2005	Schreiben von Herrn Lüder, MVA Borsigstraße vom 17.3.2005
Lume 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Lume, Gewerbeaufsichtsamt Osnabrück vom 15.3.2005
Luthe 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Luthe, Staatliches Umweltamt Duisburg vom 16.3.2005
Maerker 2005	http://www.maerker-umwelttechnik.de/deutsch/Vorteile.htm
MHKW Offenbach 2005	Schreiben des MHKW Offenbach vom 3.3.2005
MKVA Krefeld 2004	Mützenich, G. et al.: Immissionschutzbericht 2003, Entsorgungsgesellschaft Krefeld GmbH Co KG , Stand April 2004

MLU 2005	MLU Monitorings fürs Leben. http://www.mlu.at/de/geräte/mercuryman.html
Öko-Institut 1997	Dehoust et al.: Systemvergleich unterschiedlicher Verfahren der Restabfallbehandlung der Stadt Münster, Öko-Institut Freiburg, Darmstadt, Berlin; Darmstadt, Dezember 1998
Öko-Institut 2002	Dehoust, G. et al.: Der Beitrag der thermischen Abfallbehandlung zu Klimaschutz, Luftreinhaltung und Ressourcenschonung, Öko-Institut Freiburg, Darmstadt, Berlin; Darmstadt, April 2002
Öko-Institut 2004	Dehoust et. al.: Umweltverträglichkeitsstudie der GSB-Anlagen am Standort Baar-Ebenhausen, Öko-Institut Freiburg, Darmstadt, Berlin; Darmstadt, November 2004
Piepenbreier 2004	Piepenbreier, B. et al.: Kontinuierliche Quecksilbermessung an Anlagen gemäß der 17. BImSchV. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft Nr. 64 (2004), S. 223- 228
Pinneberger Tagblatt 2003	Bekanntmachung gem. § 18 der 17. BImSchV. Pinneberger Tagblatt 31.5.2003
Pinneberger Tagblatt 2004	Bekanntmachung gem. § 18 der 17. BImSchV. Pinneberger Tagblatt 3.5.2004
Rauhut 1996	Rauhut, A.: Eintrag von Blei, Cadmium und Quecksilber in die Umwelt – Bilanzen über Verbrauch und Verbleib. Band 2 Quecksilber. Studie im Auftrag des Umweltbundesamtes (Forschungsbericht Nr. 106 01 047) Berlin, Mai 1996
Renz 1996	Renz, O. et al: Ermittlung der Schwermetallemissionen aus stationären Anlagen in Baden-Württemberg und im Elsaß, hier: Feuerungsanlagen. Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung (DFUI) Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe Juli 1996
Rose 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Rose, Senatverwaltung für Stadtentwicklung Berlin vom 3.3.2005
RP Darmstadt	persönliche Mitteilungen RP Darmstadt vom 28.2.2005
Rüll 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Rüll vom StuA Hagen vom 14.3.2005
Schneider 2000	Schneider, M., Oerter, M.: Begrenzung und Ermittlung der Quecksilberemissionen in der Zementindustrie. ZGK 53 (2000) Nr. 3, S. 121 -130
Schröder 2002	Schröder, K-D.: Messtechnische Begleitung einer zeitweisen Betriebsstörung einer MVA durch erhöhten Quecksilbereintrag über den Müll. VDI Seminar Quecksilber – Emissionen, Mess- und Minderungs-techniken vom 26.-27.9.2002 im VDI-Haus, Düsseldorf
Seefelder 2005	Hg-CEM – Quecksilber-Meßsystem für Rauchgas – nach novellierter 17. BImSchV http://www.sick-maihak.com/sickmaihak_de
Seiffert, Lüder 2002	Seiffert, M. Lüder, K.: Quecksilbereinträge in eine Hausmüllverbrennungsanlage. Vortrag auf einer Veranstaltung des VDI im Jahr 2002 in München

Sick/Maihack 2005	MERCEM Quecksilber-Analysator für Rauchgase – Produktinformation http://www.sick-maihak.com/sickmaihak_de
Sindram 2003	Sindram, M., Naffin, B.: Minderung von Hg-Emissionen mittels kalkbasierter Trockensorption. VDI Seminar Quecksilber – Emissionen, Meß- und Minderungstechniken vom 29.-30.9. 2003 im VDI-Haus, Düsseldorf
Steinmeister 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Steinmeister, MVA Rugenberger Damm vom 21.3.2005
Teutsch 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Teutsch, Gewerbeaufsicht Bremen vom 3.3.2005
Treder 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Treder, MVA Hamm vom 4.3.2005
TÜV Nord 2003	Rieskamp, Scherwinski, R.: Immissionsvorbelastungen im Bereich des geplanten Biomassekraftwerkes in Stapelfeld, Endbericht. TÜV Nord Hannover 14.8.2003
TÜV Nord 2004	Rieskamp, Scherwinski, R.: Quecksilbermessungen im Bereich Stapelfeld, TÜV Nord Hannover 6.12..2004
UBA 2005	Reinhaltung der Luft/Luftüberwachung in Deutschland Messeinrichtungen. Letzte Aktualisierung: 30.7.2001, Umweltbundesamt Berlin http://www.uba.de/messeinrichtungen/mo12.htm
Uni Halle 2005	Mitteilungen der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Ingenieurwissenschaften Institut für Umweltechnik vom 24.2.2004
Vogel 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Vogel, MVA Ulm vom 22.3.2005
Vosteen 2003a	Vosteen, B. et al.: Hg-Rückhaltung im reingasseitigen SCR-Katalysatorbett hinter der Rauchgaswäsche einer Sonderabfallverbrennungsanlage. VGB Power Tech 4 /2003
Vosteen 2003b	Emissionsminderung von Quecksilber durch chlor- und bromgestützte Hg-Oxidation im Rauchgas. VDI Seminar Quecksilber – Emissionen, Meß- und Minderungstechniken vom 29.-30.9. 2003 im VDI-Haus, Düsseldorf
Vosteen 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Prof. Vosteen, Vosteen Consulting, Köln vom 9.3.2005
Vosteen, et al. 2004	Vosteen B., et al.: Bromgestützte Quecksilberabscheidung aus den Abgasen von Verbrennungsanlagen. Studie im Auftrag des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen, Köln 2004
Weisweiler 2001	Abschlussbericht über die Quecksilberbetriebsstörung der MVA Weisweiler im März 2001. Überreicht vom Staatlichen Umweltamt Aachen mit Schreiben vom 20.4.2005
Walhalla 2005	http://www.walhalla-kalk.de/chooser.asp
Wohlwendt 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Wohlwendt, Interargem-Entsorgungs-GmbH Herford vom 11.3.2005
Wojzischke 2005	Schreiben von Herrn Wojzischke, RP Kassel vom 30.3.2005
Würzburg 2005	persönliche Mitteilungen von Frau Würzburg, Gewerbeaufsicht Braunschweig vom 4.3.2005

Zimmer 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Zimmer, SOTEC vom 9.3.2005
Zingel 2005	persönliche Mitteilungen von Herrn Zingel, Regierungspräsidium Frankfurt vom 10.3.2005,

12 Glossar

µg	1 µg entspricht 10 ⁻⁶ g
Absorption	Aufnahme von Gasen oder gelösten Stoffen durch einen anderen Stoff
Adsorption	Anlagerung von Gasen oder gelösten Stoffen an die Oberfläche eines Stoffes
Amalgamierung	Legierungsbildung von Quecksilber mit anderen Metallen
As	Arsen
BaP	Benzo(a)pyren
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CaO	Calciumoxid (Branntkalk)
Cd	Cadmium
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
Fe	Eisen
fg	1 fg entspricht 10 ⁻¹⁵ g
Flugstromverfahren	Beim Flugstromverfahren wird i.d.R. ein Gemisch aus Kalk und Aktivkohle bzw. HOK in den Rauchgasstrom eingedüst und mit Hilfe eines Gewebefilters zusammen mit den abgeschiedenen Schadstoffen wieder abgeschieden
h	Stunde(n)
HCl	Chlorwasserstoff
HF	Fluorwasserstoff
Hg	Quecksilber
HOK	Herdofenkoks
i.d.R.	in der Regel
LAGA	Länderarbeitsgemeinschaft Abfall
m	Meter
m ³	Kubikmeter
Mg	Megagramm (Tonne)
Mio.	Millionen - 10 ⁶
Mn	Mangan
Mrd.	Milliarden - 10 ⁹
MVA	Müllverbrennungsanlage
MWh	Megawattstunden
ng	1 ng entspricht 10 ⁻⁹ g
Ni	Nickel
Nm ³	Normkubikmeter
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	Stickoxide, Zusammengefasste Bezeichnung für Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO ₂)
PAK	Polyaromatisierte Kohlenwasserstoffe (auch als PAH bezeichnet)
Pb	Blei
PCDD/F	Dioxine und Furane
pg	1 pg entspricht 10 ⁻¹² g
pH-Wert	Der pH – Wert gibt die Säure- oder Basenstärke an.
Retention	Rückhaltung
RGWW	Rauchgaswaschwasser
s	Sekunde(n)

Sb	Antimon
Sn	Zinn
SNCR- Verfahren	Selective non-catalytic reduction Verfahren zur Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff, ohne Katalysator.
SO ₂	Schwefeldioxid
SO ₃	Schwefeltrioxid