

Messung von Quecksilberströmen bei Kraftwerken

Diskussion zum Thema „Quecksilberausstoß aus Kohlekraftwerken
-Bestandsaufnahme und mögliche Konsequenzen“

24.03.2015



M. Sc. Maximilian Neumann, TU-Berlin, Institut für Chemie, Reaktionstechnik
Prof. Peter Strasser, TU-Berlin, Institut für Chemie, Elektrokatalyse und Materialwissenschaft

Gliederung

1. Einleitung

2. Quecksilberemissionen bei Kohlekraftwerken

3. Korrekte Bilanzierung von Quecksilber in der Gesamtbilanz

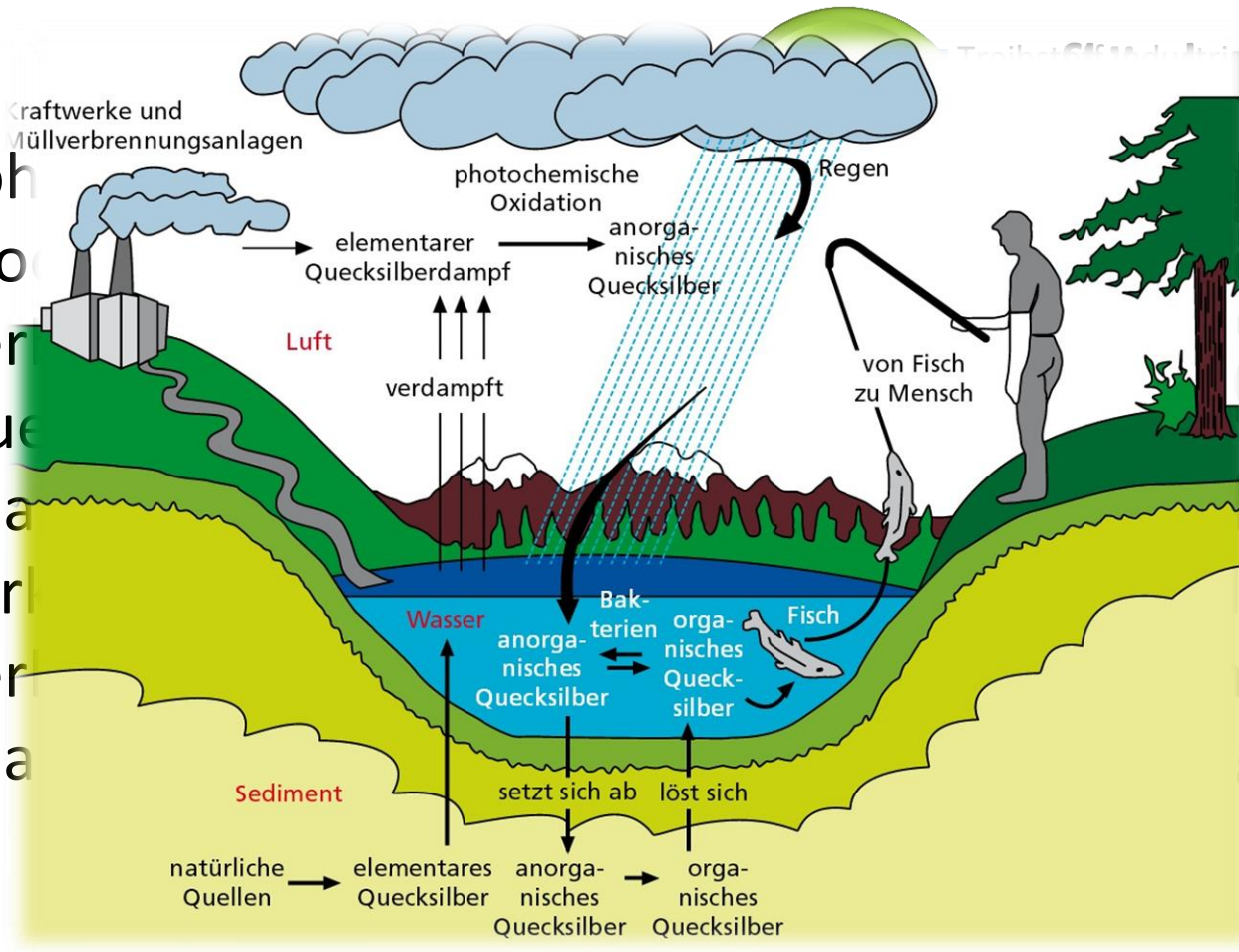
4. Praktisches Beispiel: Jänschwalde

5. Analytische Methoden und Limitierungen

6. Zusammenfassung

2. Kohlekraftwerke

Gefahr Quecksilberemission



Quelle Bild: R. Beckers, J. Heidemeier, F. Hilliges „Kohlekraftwerke im Fokus der Quecksilberstrategie

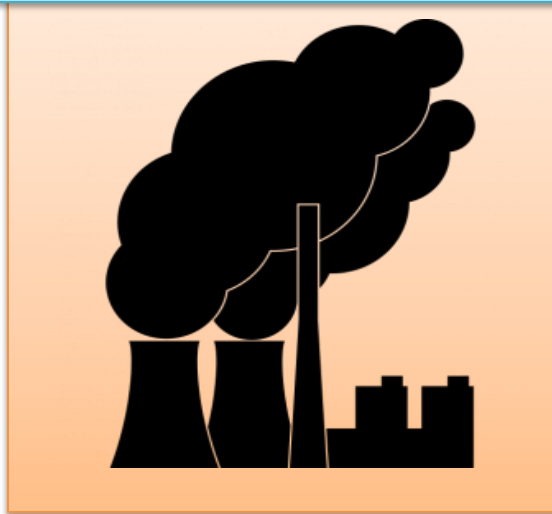
3. Quecksilberbilanz

allgemein und stark vereinfacht

Bereits in der Atmosphäre akkumulierte Quecksilberanteile müssen für $\beta_{Hg,gas}$ und $\beta_{Hg,fest}$ ebenfalls berücksichtigt werden (Persistenz).

$$\dot{m}_{Hg} = \dot{m}_{Kohle} \cdot w\%_{Hg}$$

$\dot{m}_{Hg}$ Massenstrom Quecksilber
 $\dot{V}_{Abgas}$ Abgasvolumenstrom
 β_i massenbezogene Konzentration (allgemein)
 $w\%_{Hg}$ Massengehalt an Quecksilber
 λ Verbrennungsluftverhältnis
 R universelle Gaskonstante
 T Emissionstemperatur
 p_{atm} atmosphärischer Druck (101,3 kPa)



$$\beta_{Hg,gas} = \xi \cdot \frac{\dot{m}_{Hg}}{\dot{V}_{Abgas}}$$

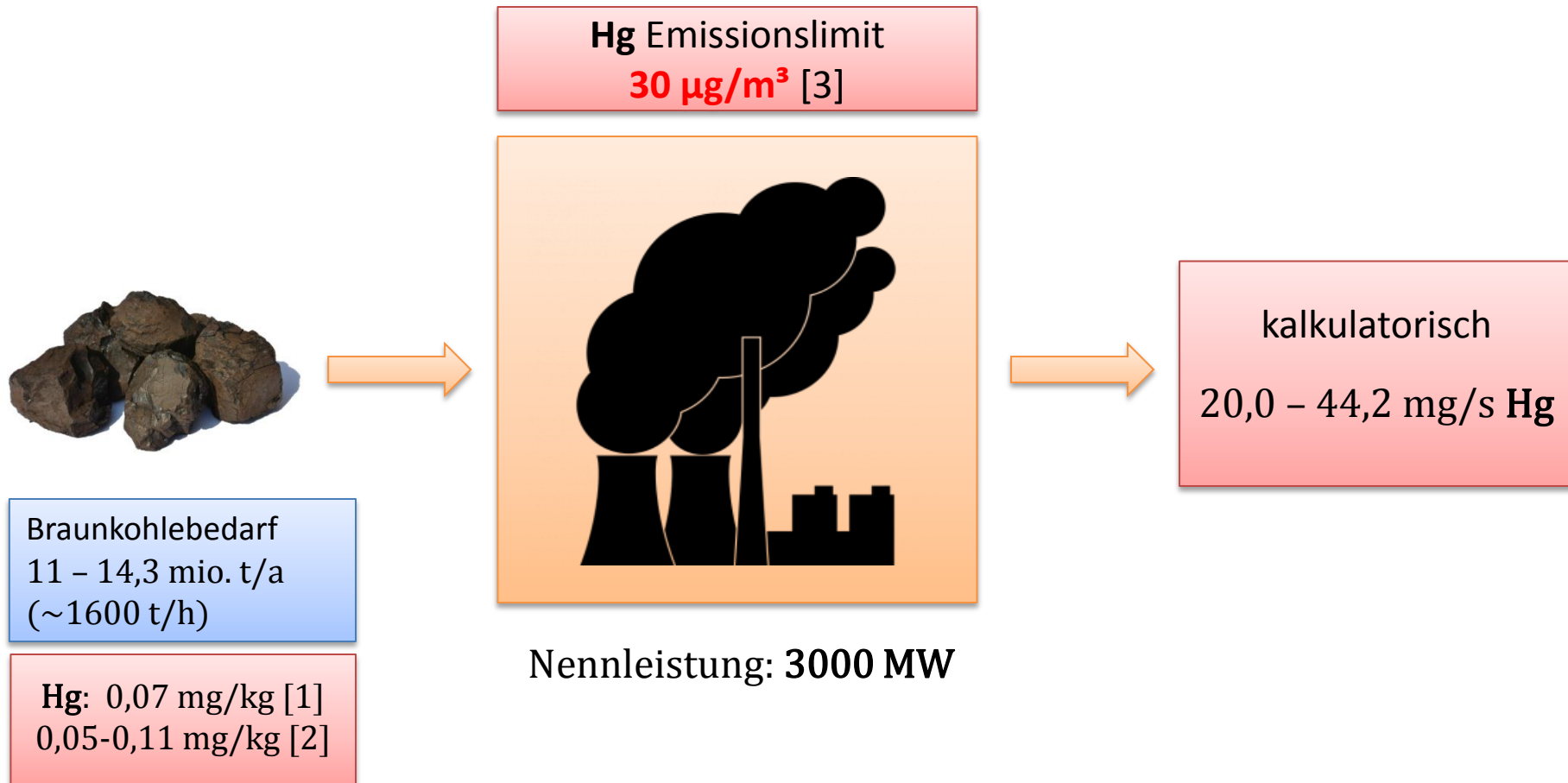
$$\beta_{Hg,fest} = (1 - \xi) \cdot \frac{\dot{m}_{Hg}}{\dot{V}_{Medium}}$$

$$\dot{V}_{Abgas} = \frac{\dot{m}_{Kohle}}{M_{Kohle}} \cdot \frac{\lambda \cdot 100}{Vol\%_{O_2}} \cdot \frac{R \cdot T}{p_{atm}}$$

$$\xi = \frac{\beta_{Hg,gas} \text{ emittiert}}{\beta_{Hg,flüssig/fest} + \beta_{Hg,gas} \text{ emittiert}}$$

4. Quecksilberbilanz

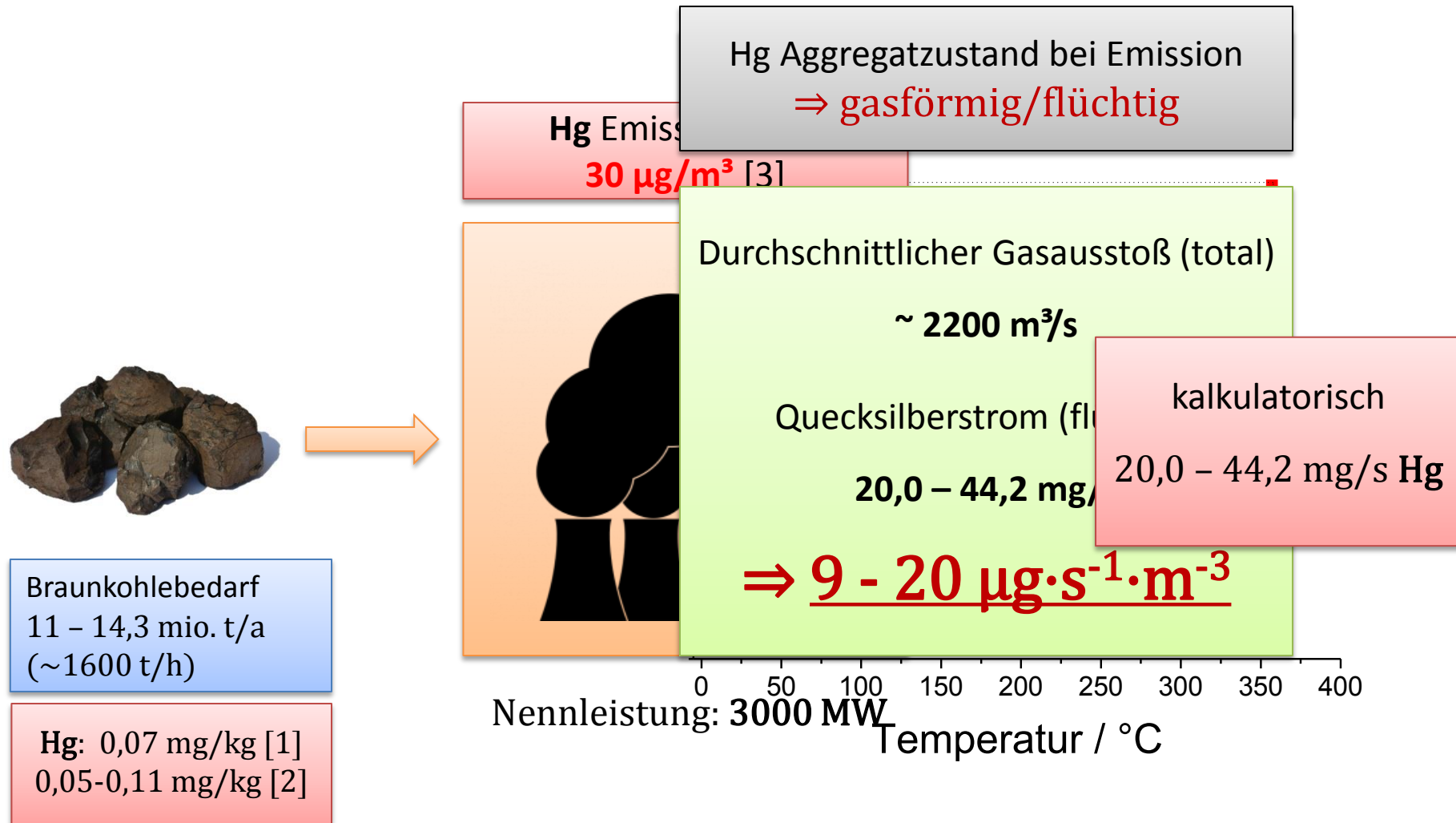
Beispiel: KKW Jänschwalde, Brandenburg, Deutschland



[1] M. Stoeppler, Springer-Verlag (2013), ISBN 3642786693
[2] K. Bierbaum, H.-G. Greif, BKW/TÜ/Umwelt 10 (1996) 10 S. 18-26
[3] gemäß der 13. BImSchV

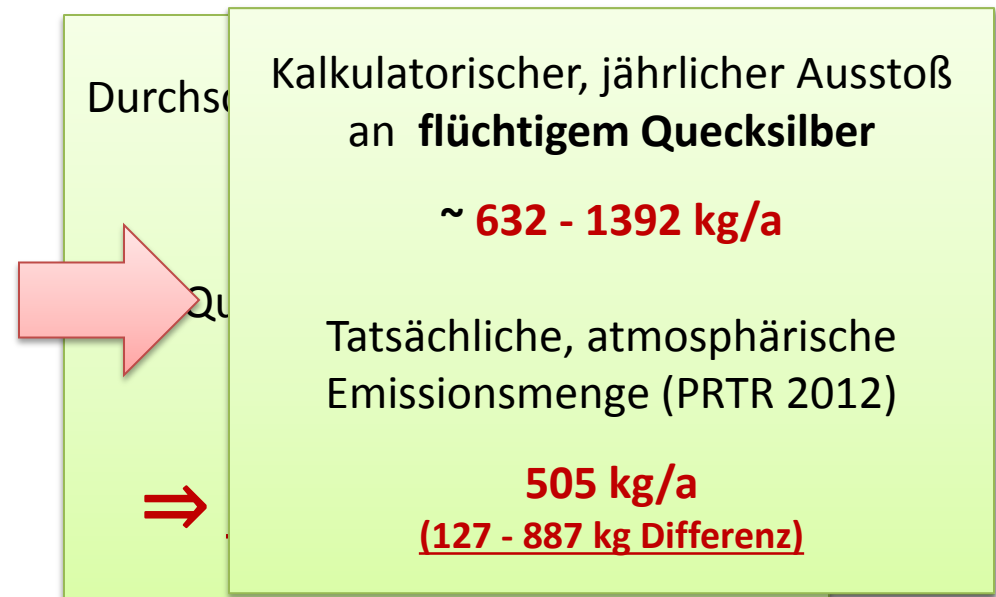
4. Quecksilberbilanz

Beispiel: KKW Jänschwalde, Brandenburg, Deutschland



4. Quecksilberbilanz

Beispiel: KKW Jänschwalde, Brandenburg, Deutschland



Differenz durch nachgeschaltete Rauchgasbehandlung, sowie Verbleib unbekannter Quecksilbermengen in der Asche

5. Chemische Quecksilberanalytik

Beispiel zur Abschätzung des Hg-Gehalts, sowie Analyseprozedere

Asche

126000 - 632000 t/a

Probenahme

Chemischer Aufschluss

0,2 - 70 mg/kg (Asche)

Eventuelles Aufkonzentrieren

Sauerstoffreiche Verbrennung (Hg zu Hg²⁺)

Abtrennung störender Nebenelemente

Reduktion zu Hg⁰

Gasphasentransport zur instrumentellen Analytik

Gut analysierbar

Abgas

~ 69,4 Mrd m³/a

Probenahme

Hg-Gasextraktion / Hg-Adsorption

5 - 20 µg/m³

Eventuelles Aufkonzentrieren

Sauerstoffreiche Verbrennung (Hg zu Hg²⁺)

Reduktion zu Hg⁰

Gasphasentransport zur instrumentellen Analytik

Große Probenmengen notwendig,
Extraktion oder Adsorption von mehr als 1 m³
Abgas für Analytik nötig

5. Chemische Quecksilberanalytik

Methoden und Limitierungen

5. Chemische Quecksilberanalytik

Nachweisgrenzen

Spektroskopische Methoden

Nachweisgrenze (NWG): extremer Wert eines Messerverfahrens, bei dem die Messgröße **gerade noch** zuverlässig **nachgewiesen** werden kann (**ja/nein-Entscheidung**).

Elektrochemische Methoden

- Polarographie/Voltammetrie

⇒ ~ 2.4 ng/kg (pptr)* [7]

Gewähltes Messverfahren sollte **!mindestens!** so empfindlich (genau und präzise) sein, dass die zu erwartende Konzentration einem **Dreifachen** der **NWG** entspricht!
Es wird damit die **Bestimmungsgrenze** der Methode erreicht.

- NAA
- Photometrie

⇒ 2.6 µg/kg (ppb) [3]

⇒ ~ 6 µg/kg (ppb) [6]

[1] E. Flores, B. Welz, A. Curtius; Acta (2001) 56, S. 1605–1614
[2] Z. Mester, R. E. Sturgeon, Elsevier (2003) ISBN 0080545483
[3] R. Lobinski, Z. Marczenko; Elsevier (1997) ISBN 0-444-82879-6
[4] Z. Chen et al; Microchim Acta (2009) 164, S. 311–336

[5] www.milestonesci.com/files/DMA-80_Brochure_-2013.pdf
[6] R. Neeb, Akademie-Verlag, Berlin (1969) S. 193–195.
[7] E. M. Nolan et al; Inorg. Chem (2006) 45, S. 2742–2749
[8] ASTM International (2006) ASTM D 6722-11

5. Chemische Quecksilberanalytik

geeignete Methoden (1/2)

ICP-OES / ICP-MS



Vorteile:

- gute **Nachweisgrenzen**
- hohe **Flexibilität**
- Multielementmethode
- mit entsprechender Vorbereitung **alle Proben**typen über **großen Konzentrationsbereich** analysierbar
- **kontinuierliche** Analytik möglich

Nachteile:

- hohe **Betriebskosten**
- **Probenvorbereitung** oft notwendig
- Nachweisgrenze geringer als bei CV-Methoden
- direkte Messung **gasförmiger Proben** schwierig
- keine Ultraspurenmethode

CV-AFS



Vorteile:

- **günstig** in puncto Betriebskosten
- hohe Automatisierung
- **kurze** Mess- und Vorbereitungszeiten
- sehr gute **Nachweisgrenzen**
- **Direktanalysen** häufig möglich
- auch Option zur direkten Gasanalytik (z.B. kontinuierliche Prozessgasanalytik)

Nachteile:

- wenig **flexibel**
- wenig **Methodenvielfalt**
- nur für Hg verwendbar
- Nachweisgrenze schwankt stark je nach Probenart, -vorbereitung, sowie Nebenelementzusammensetzung

5. Chemische Quecksilberanalytik

geeignete Methoden (2/2)

Elektrochemisch, Elektrometrie



Vorteile:

- sehr gute **Nachweisgrenzen**
- hohe **Flexibilität**
- geringe Kosten

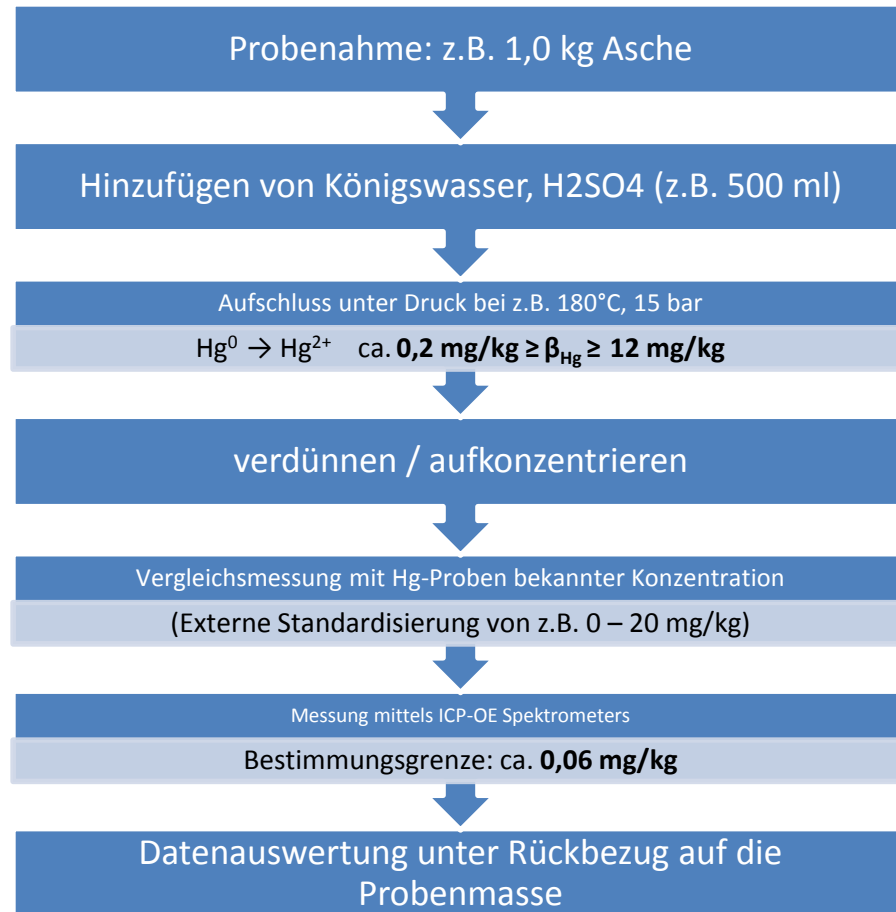
Nachteile:

- **aufwändige** Probenvorbereitung
- viele Störeinflüsse
(u. A.) Elementzusammensetzung
- als Routineanalytik für Hg unüblich
- **keine kontinuierliche** Analytik möglich
- keine direkte Messung **gasförmiger Proben** möglich
- etwas Erfahrung oft nötig
- aufwändigere Auswertung als bei Alternativmethoden

5. Chemische Quecksilberanalytik

praktisches Analysenbeispiel mittels ICP-OES

ICP-OES / ICP-MS



5. Zusammenfassung

- **Korrekte Quecksilberbilanzierung**, sowie passende Analytik bei der Reglementierung und Festlegung von Grenzwerten unabdingbar
- **Analyse** von **Asche-** und **Abgas**proben z.B. mittels ICP-OES/ICP-MS oder CV-AFS möglich
- Vergleich der Ergebnisse verschiedener Analysemethoden untereinander führt häufig zu methodenspezifischen Fehlern
- Das Vorliegen **unterschiedlicher Hg-Spezies** führt erfahrungsgemäß zu



CV-AFS

Analytische Eignung:

Asche	✓
Kohle	(✓)*
Abgas	(✓)
Waschmedium	✓

* Nur Verbrennungsmethode



ICP-OES /
ICP-MS

Analytische Eignung:

Asche	✓
Kohle	X*
Abgas	(✓)
Waschmedium	✓

* Aufschluss unnötig aufwändig, fehlerbehaftet

- Statistische Probenahme ebenfalls notwendig



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit



