

MVA als Schadstoffsенke

**Stoffflussanalyse für Quecksilber
im MHKW Würzburg**

Leo S. Morf
Paul H. Brunner

im Auftrag des
Zweckverband Abfallwirtschaft
Raum Würzburg

Wien und Zürich 15. April 2005



Autoren:

Dr. Leo S. Morf
GEO Partner AG Umweltmanagement
Baumackerstrasse 24
CH- 8050 Zürich
Tel.: +41 44 311 27 28
Fax.: +41 44 311 28 07
E-Mail: morf@geopartner.ch
Url: www.geopartner.ch

O. Univ. Prof. Dr. Paul H. Brunner
Technische Universität Wien
Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft
Abteilung Abfallwirtschaft und Stoffhaushalt
A-1040 Wien, Karlsplatz 13/226.4
Tel.: +43 1 58 801 - 226 41 (Skr.)
Fax.: + 43 1 504 22 34
E-Mail: aws@iwa.tuwien.ac.at
Url: www.iwa.tuwien.ac.at

Impressum:

Technische Universität Wien
Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft
Abteilung Abfallwirtschaft und Ressourcenmanagement



Kurzfassung

Zur Untersuchung des Eintrags und des Verbleibs von Quecksilber wurde für das Müllheizkraftwerk (MHKW) Würzburg eine Stoffflussanalyse für Quecksilber durchgeführt. Die Konzentration und Fracht an Quecksilber im Abfallinput wurde anhand einer Massenbilanz des MHKW sowie Messungen der Hg-Konzentrationen in den Verbrennungsprodukten (einschließlich Reingas) berechnet.

Im Untersuchungsjahr 2002 betrug die mittlere Hg-Konzentration im Abfall 0.85 ± 0.15 mg/kgFS, entsprechend einer jährlichen Hg-Fracht von rund 120 kg.

97% dieses Quecksilbers stammen von Abfällen aus Haushalten und Industrie/Gewerbe; mit- verbrannter Klärschlamm ist nur für 3% der Fracht verantwortlich.

94% des Hg-Inputs gelangen in den Filterstaub, der eine rund 20-mal höhere Hg-Konzentrationen als der Abfallinput aufweist. Je 2% des Hg-Inputs werden in der Schlacke bzw. in der Kesselasche eingebunden, weniger als 2 % gelangen über das gereinigte Abgas in die Atmosphäre.

Die Müllverbrennungsanlage dient bei sachgerechter Entsorgung der Verbrennungsrückstände als wirksame Schadstoffsенke für Quecksilber in Abfällen.

Schlagwörter: Müllverbrennungsanlage, Schadstoffe, Quecksilber, Stoffflussanalyse, Stoffbilanz, Transferkoeffizient, Schadstoffsенke, Abfallanalytik.





Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Ziele und Fragestellungen	1
3	Vorgehen	2
4	Resultate	3
4.1	Hg-Konzentrationen in den Verbrennungsprodukten des MHKW Würzburg	3
4.2	Mittlerer jährlicher Hg-Stofffluss in das MHKW	3
4.3	Mittlere Hg-Konzentration im Abfallinput des MHKW.....	4
4.4	Stoffverteilung (Transferkoeffizienten) im MHKW Würzburg	5
4.5	Vergleich zwischen Hg-Konzentrationen in den Verbrennungsprodukten und im Brennstoffinput.....	6
5	Literatur	7
6	Anhang	8
6.1	Massenflüsse und Wassergehalt.....	8
6.2	Stoffkonzentrationen in den Verbrennungsprodukten	9
6.3	Angaben zum Abgas	10





1 Einleitung

Das Ziel dieser vom Zweckverband Abfallwirtschaft Raum Würzburg (ZVAWS) beauftragten Studie ist die Erarbeitung von Grundlagen zum Thema Eintrag und Verbleib von Quecksilber bei der Müllverbrennung. Dazu soll für das Müllheizkraftwerk Würzburg mittels realer Messdaten eine Hg-Bilanz berechnet und dargestellt werden.

2 Ziele und Fragestellungen

Das Ziel des vorliegenden Projektes ist die Berechnung und Darstellung der Quecksilberbilanz für das MHKW Würzburg für ein Jahr anhand von vorhandenen Messdaten im untersuchten Betrieb.

Folgende Fragestellungen sollen dabei beantwortet werden:

1. Welche mittleren jährlichen Hg-Konzentrationen und Hg-Flüsse werden im MHKW Würzburg in den Verbrennungsprodukten (Schlacke, Filterstaub und Reingas) gemessen?
2. Wie groß ist der daraus berechnete mittlere jährliche Hg-Stofffluss in das MHKW?
3. Wie groß ist die daraus berechnete Hg-Konzentration im Abfallinput des MHKW?
4. Wie groß sind die Transferkoeffizienten (Stoffverteilung) vom Abfallinput auf die verschiedenen Verbrennungsprodukte des MHKW?
5. Wie groß ist die Unsicherheit der berechneten Resultate?



3 Vorgehen

Um die Fragestellungen aus Kapitel 2 zu beantworten, wurden zur Verfügung stehende Daten für das Jahr 2002 ausgewertet. Massenströmen standen für alle relevanten In- und Outputgüter des MHKW zur Verfügung. Stoffkonzentrationswerte in den Verbrennungsprodukten Schlacke, Flugasche aus dem Kessel, Filterstaub aus der Rauchgasreinigung sowie dem gereinigten Abgas wurden statistisch ausgewertet. Die Hg-Konzentration im aus der Schlacke abgeschiedenen Schrott wurde vernachlässigt. Auch die Hg-Frachten in der Verbrennungsluft, im Wasserinput sowie in den Hilfsstoffen (Chemikalien) wurden aufgrund der sehr geringen Mengen vernachlässigt. Weil keine eigenen Messwerte zur Verfügung standen, wurden für die Hg-Gehalte im Klärschlamm mittlere Konzentrationen für Bayrische Klärschlamm aus (Bayrele et al., 2002) verwendet. Für Heizöl wurden Literaturwerte verwendet (BUWAL, 1995).

Durch Multiplikation der Hg-Konzentrationen mit den Massenflüssen wurden die Stoffflüsse in den Verbrennungsprodukten (Output) berechnet. Die Summe der Outputstoffflüsse in den Verbrennungsprodukten dividiert durch die während des Jahres verfeuerten Brennstoffmenge (Abfall + Klärschlamm + Erdöl), abzüglich der Stoffflüsse im Klärschlamm und im Erdöl (jeweils aus Literaturwerten multipliziert mit Nassenflüssen direkt berechnet) ergibt den Gehalt an Quecksilber im Abfall. Die Transferkoeffizienten können für alle Verbrennungsprodukte berechnet werden, indem jeweils die Hg-Fracht im betrachteten Verbrennungsprodukt ins Verhältnis zum gesamten Hg-Input (=gesamte Outputfracht) gesetzt wird.

Die Methodik der Stoffflussanalyse basiert auf [Baccini & Brunner, 1991]. Die Auswertung inklusive Fehlerbetrachtung erfolgte mit mathematisch-statistischen Methoden, welche in [Baccini & Bader, 1996] und [Morf, 1998] beschrieben sind. Als Hilfsmittel für die Auswertungen diente das an der EAWAG entwickelte Software-Tool SIMBOX [Bader & Scheidegger, 2000].



4 Resultate

4.1 Hg-Konzentrationen in den Verbrennungsprodukten des MHKW Würzburg

Die Analysendaten für die Verbrennungsprodukte Schlacke, Filterstaub, Kessel-Flugasche und im Abgas wurden ausgewertet. Tabelle 4-1 zeigt die mittleren jährlichen Stoffkonzentrationen sowie deren Unsicherheit. Im Filterstaub werden rund 200-mal größere Hg-Konzentrationen als in der Schlacke und mehr als 10-mal größere als in der Kessel-Flugasche gemessen. Im Vergleich zum gereinigten Abgas sind es mehr als 8000-mal größere Konzentrationen. Die Unsicherheit ist für die mittlere Stoffkonzentration des Filterstaubes rund $\pm 20\%$ ($=\pm 2\sigma$), der Schlacke und des Abgases rund 50% und für die im Kessel abgeschiedene Flugasche infolge stark variierender Messwerte mehr als 120%. Die Unsicherheiten sind mit Ausnahme des Filterstaubes für das ausgewertete Datenmaterial groß und sollten bei der Betrachtung der Resultate mit berücksichtigt werden. Für das gereinigte Abgas, mit einer Hg-Konzentration bei 90% unter dem Grenzwert spielt die Schwankungsbreite von 0.0013 bis 0.0031 mg/Nm³ z.B. keine Rolle.

Tabelle 4-1: Mittlere jährliche Hg-Stoffkonzentrationen [mg/kgFS] in den Verbrennungsprodukten des MHKW Würzburg im Jahre 2002 mit Angabe der unteren (u.G.) und oberen Grenze (o.G.) eines 95%-Konfidenzintervalls ($=\pm 2\sigma$). FS= Feuchtsubstanz.

	u.G.	MW	o.G.
	[in mg/kgFS]		
Filterstaub	16	19	22
Flugasche	0.0001	1.3	2.9
Schlacke	0.033	0.067	0.10
Abgas	0.0013	0.0022	0.0031

4.2 Mittlerer jährlicher Hg-Stofffluss in das MHKW

Multipliziert man die mittleren jährlichen Stoffkonzentrationen der Verbrennungsprodukte mit den entsprechenden Massenströmen, dann lassen sich die Stofffrachten bestimmen. Die Summe der Outputstofffrachten entspricht über ein Jahr sehr gut der Summe der Stofffracht im Input. Wie Tabelle 4-2 und Abbildung 4-1 zeigen, dominiert der Hg-Input im Abfall aus Haushalten, Gewerbe und Industrie stark. Ein kleiner Anteil von 3% rührt vom Klärschlamm her. Das Erdöl spielt keine Rolle für den Hg-Input.



Tabelle 4-2: Mittlere jährliche Hg-Stofffrachten [kg/a] in den einzelnen Inputs des MHKW Würzburg im Jahre 2002 mit Angabe der Unsicherheit ($=\pm 2\sigma$). FS= Feuchtsubstanz.

	Mittlerer Stofffluss im 2002	
	MW	abs. Fehler ($\pm 2\sigma$)
	[in kg/a]	
Müll	114	19
Klärschlamm	3.2	0.63
Heizöl	0.0057	0.0011

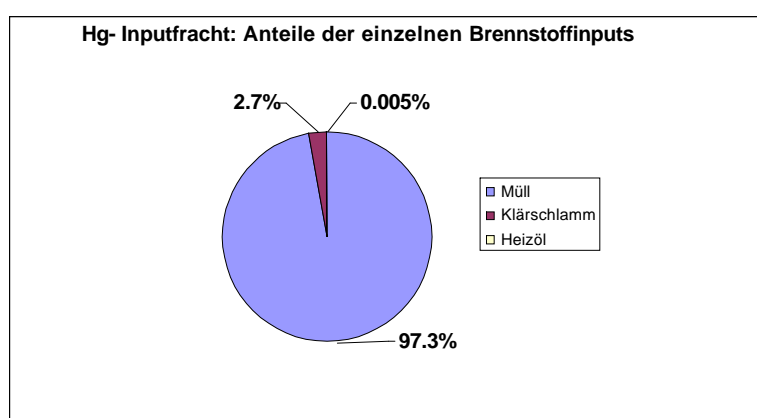


Abbildung 4-1: Prozentuale Anteile der einzelnen Brennstoffinputs an der gesamten Hg-Stofffracht in das MHKW Würzburg im Jahre 2002.

4.3 Mittlere Hg-Konzentration im Abfallinput des MHKW

Tabelle 4-3 zeigt die mittlere jährliche Hg-Konzentration im Abfallinput aus Haushaltungen und Industrie und Gewerbe des MHKW im Jahre 2002 im Vergleich zu den Konzentrationen in den beiden anderen Brennstoffinputs. Die Unsicherheit des Resultats wird beschrieben in Form einer unteren und oberen Grenze des Fehlerbereichs eines 95%-Konfidenzintervalls ($\approx \pm 2\sigma$). Die Konzentration im Abfall ist rund zweimal größer als im Klärschlamm. Diejenige im Heizöl ist um den Faktor 1000 kleiner und deshalb vernachlässigbar.

Tabelle 4-3: Mittlere jährliche Hg-Konzentration im Input des MHKW Würzburg.

	Mittlerer Hg-Konzentrationen im Jahre 2002	
	MW	abs. Fehler ($\pm 2\sigma$)
	[in mg/kgFS]	
Müll	0.85	0.14
Klärschlamm	0.36	0.07
Heizöl	0.0060	0.0012



4.4 Stoffverteilung (Transferkoeffizienten) im MHKW Würzburg

Tabelle 4-2 zeigt die Jahre 2002 ermittelten mittleren Transferkoeffizienten für Hg im MHKW Würzburg. Die Unsicherheit wird angegeben als absolute Breite eines 95%-Konfidenzintervalls ($\approx \pm 2\sigma$). Die Darstellung der Stoffverteilung zeigt sehr schön, wie von den rund 120 kg Quecksilber, die jährlich ins HMKW gelangen, praktisch die gesamte Menge in einem kleinen Outputstrom des Filterstaubes akkumuliert wird. Nur je rund 2% des Inputs werden in die Schlacke, ins Abgas und in die Kessel-Flugasche transferiert.

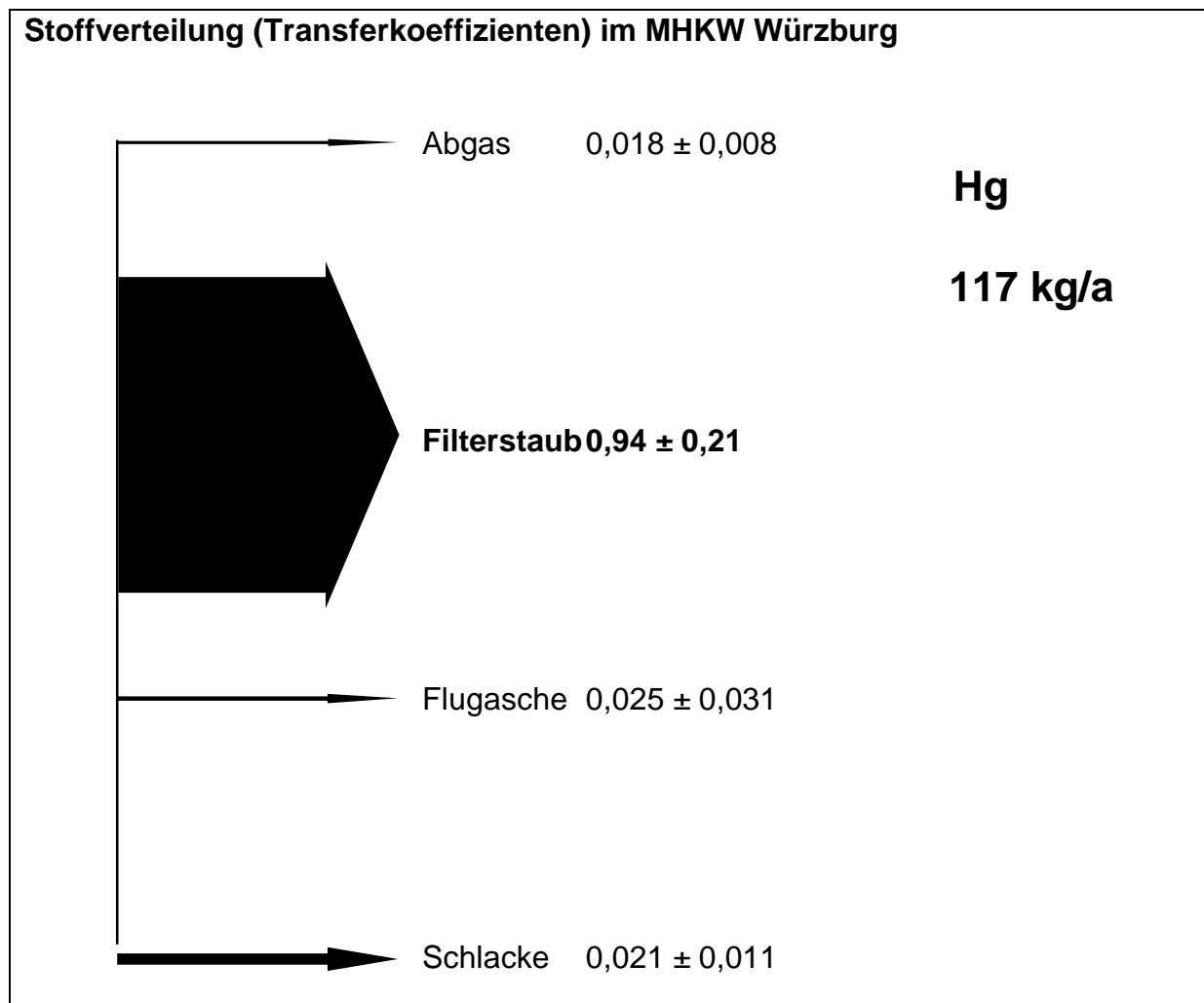


Abbildung 4-2: Mittlere Hg-Transferkoeffizienten [-] und deren Fehler (95%-Konfidenzintervalle) vom Input in die Verbrennungsprodukte des MHKW Würzburg im Jahre 2002.



4.5 Vergleich zwischen Hg-Konzentrationen in den Verbrennungsprodukten und im Brennstoffinput

Die Produkte einer Müllverbrennungsanlage haben je nach ihrer Genese im Vergleich zum Brennstoffinput (Abfall, Klärschlamm) deutlich größere (Aufkonzentration) bzw. kleinere Hg-Gehalte (Entfrachtung). Abbildung 4-3 zeigt, wie im Filterstaub des MHKW Würzburg im Vergleich zum Abfall eine Aufkonzentration von mehr als einer Größenordnung und im Vergleich zum Klärschlamm von fast zwei Größenordnungen erreicht werden kann. Auch in der Kessel-Flugasche wird Quecksilber akkumuliert, wenn auch nicht so stark. In der Schlacke und im Abgas wird Quecksilber im Vergleich zum Abfallinput stark abgereichert.

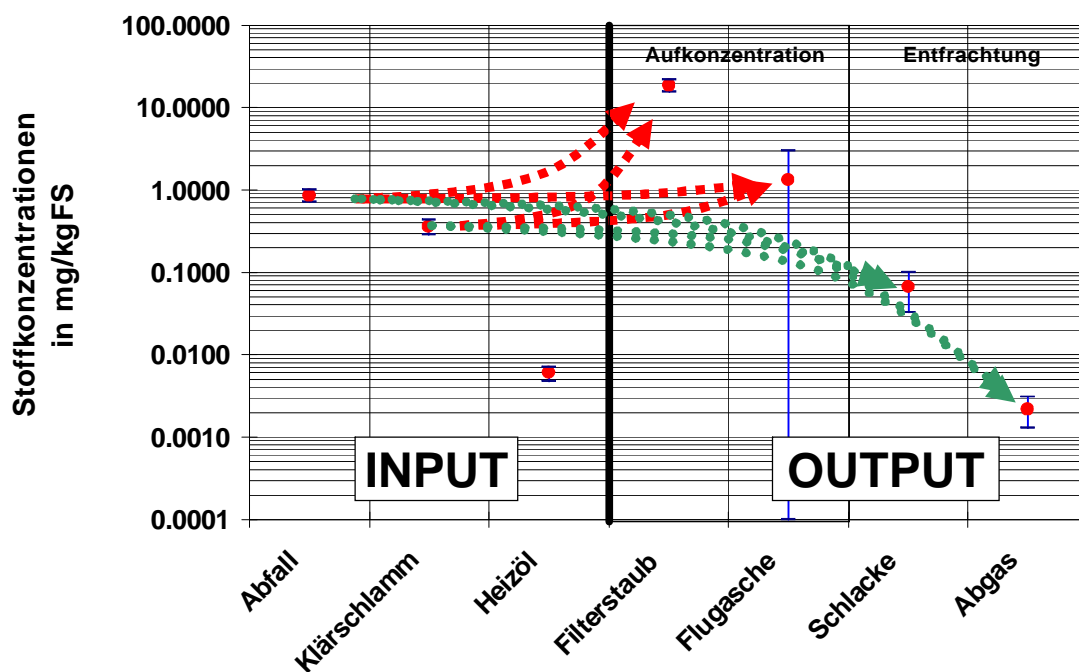


Abbildung 4-3: Mittlere jährliche Hg-Stoffkonzentrationen in den Verbrennungsprodukten des MHKW Würzburg im Jahre 2002 mit Angabe der unteren und oberen Grenze eines 95%-Konfidenzintervalls(= $\pm 2\sigma$) im Vergleich mit den Konzentrationen der Inputbrennstoffe.



5 Literatur

- Baccini, P., Brunner, P.H. (1991): *The Metabolism of the Anthroposphere*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London.
- Baccini, P., Bader H.P. (1996), *Regionaler Stoffhaushalt: Erfassung, Bewertung und Steuerung*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Berlin, Heidelberg, New York, Oxford.
- Bayerle et al. (2002) *Alternativen zur landwirtschaftlichen Verwertung von Klärschlamm aus der kommunalen Abwasserreinigung*, BifA-Texte Nr. 16, April 2002.
- BUWAL (1995), *Abfallentsorgung in Zementwerken, Brennstoffe, Rohmehlersatz, Zuschlagstoffe, Hilfsstoffe –Thesenpapier der BUWAL-Arbeitsgruppe*, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft.
- Morf, L. (1998): *Entwicklung einer effizienten Methode zur kontinuierlichen Bestimmung von Stoffflüssen durch eine Müllverbrennungsanlage*, Dissertation, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Technische Universität, Wien.



6 Anhang

6.1 Massenflüsse und Wassergehalt

Für die Hg-Bilanz relevante Massenflüsse im Jahr 2002 sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Daten wurden vom Auftraggeber zur Verfügung gestellt.

Tabelle 6-1: Massenströme im 2002.

Güter	Mittelwert t/a	rel. Fehler (MW/±2σ) [-]	abs. Fehler (±2σ) t/a
Input			
Abfall	133730	0.02	2675
Klärschlamm	8890	0.02	178
Heizöl	950	0.02	19
			2871
Output			
Schlacke	36'839	0.02	737
Flugasche	2'255	0.05	113
Filterstaub	5'755	0.05	288
Schrott	171	0.02	3
Abgas	953868	0.10	95387

Annahmen:

Für die Umrechnung des Massenstroms des Abgases aus dem Volumenstrom wurde mit einer mittleren Dichte von 1.26 kg/Nm³ gerechnet.

Weil Kessel-Flugasche und Filterstäube erst seit dem Jahr 2004 getrennt erfasst werden, wurde für die 2002 gemessene Gesamtmenge angenommen, dass das Verhältnis Flugasche- zu Filterstaubmassenstrom gleich wie 2004 ist.

Tabelle 6-2: Verhältnis Kessel-Flugasche- zu Filterstaubmassenstrom im Jahr 2004 und Berechnung der beiden Teilströme im Jahre 2002.

	Werte 2004 [t/a]	Verhältnis [-]	Werte 2002 [t/a]
Flugasche	2207	0.282	2255
Filterstaub	5631	0.718	5755
Total	7838		8010

In Tabelle 6-3 sind die Wassergehalte von Gütern dargestellt, welche zur Umrechnung von Trockensubstanz- in Feuchtsubstanzbezogene Konzentrationen notwendig sind. Die Angaben stammten vom Auftraggeber. Für die Kessel-Flugasche und den Filterstaub wurde ein Wassergehalt von Null Prozent angenommen.



Tabelle 6-3: Mittlere Wassergehalte von Güterflüssen.

Güter	Mittelwert	rel. Fehler (MW/±2σ)	abs. Fehler (±2σ)
	[-]	[%]	[-]
Input			
Abfall	-	-	-
Klärschlamm	0.6	10%	0.06
Heizöl	0	-	-
Output			
Schlacke	0.165	10%	0.0165
Flugasche	0	-	-
Filterstaub	0	-	-
Schrott	0	-	-
Abgas	-	-	-

6.2 Stoffkonzentrationen in den Verbrennungsprodukten

Die Stoffkonzentrationen in Tabelle 6-4 wurden vom Auftraggeber zur Verfügung gestellt.

Tabelle 6-4: Stoffkonzentrationen in den festen Verbrennungsprodukten im Jahre 2002 sowie angenommene Werte für Klärschlamm und Erdöl.

Stoffkonzentrationen (2002)							
Güter	Einzelprobenwerte in [mg/kgTS]				Jahresmittelwert inkl. Unsicherheit in [mg/kgFS]		
	05.02.2002	16.04.2002	24./25.07.2002	20.11.2002	MW	abs. Fehler (±2σ)	rel. Fehler (MW/±2σ)
Input							
Klärschlamm					0.36	0.07	19%
Heizöl					0.006	0.0012	20%
Hilfsstoffe					0	-	-
Wasser					0	-	-
Output							
Schlacke	<0.05	0.08	0.12	0.07	0.067	0.034	51%
Flugasche	1.1	2.9	0.12	1.2	1.3	1.60	121%
Filterstaub	17	18	22	18	19	3	16%
Schrott	0	0	0	0	0	0	-

Für Werte kleiner als die Nachweisgrenze (NWG), wird der Wert der NWG eingesetzt.



6.3 Angaben zum Abgas

Aufgrund vom Auftraggeber zur Verfügung gestellten Daten zum Abgasvolumenstrom und zu den Hg-Konzentrationen im Abgas der drei Verbrennungslinien wurden der jährliche Massenstrom und die Statistik der mittleren jährlichen Hg-Konzentration berechnet (Tabelle 6-5).

Tabelle 6-5: Abgasdaten zur Bestimmung des mittleren Abgasmassenstroms und der mittleren Hg-Konzentration im Abgas.

Jährlicher Abgasmassenstrom Linie 1-3:

	Volumenstrom [Nm ³ /h]	Betriebsstunden [h]	Massenstrom [t/Monat]
Linie 1	50'541	4'297	273640
Linie 2	36'593	4'519	208358
Linie 3	76'056	4'924	471870
Total	163190		953868

Mittlerer jährlicher Abgasmassenstrom	953868 t	(Dichte= 1.26 kg/Nm ³)
abs. Fehler des jährlichen Abgasmassenstromes	95387 t	(Messunsicherheit und Differenz 2002)

Mittlere monatliche Hg-Konzentrationswerte und deren Statistik:

2002	Linie 1	Linie 2	Linie 3
	[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³]
Jan	0.0016	0.00190	0.00672
Feb	0.00355	0.00222	0.00373
Mrz	0.00174	0.00208	0.00372
Apr	0.00321	0.00323	
Mai	0.00139	0.00376	
Jun	0.00193	0.00105	0.00467
Jul	0.00222		0.00445
Aug	0.00256		0.00405
Sep	0.00285		0.00429
Okt		0.002	0.00260
Nov		0.0003	0.00016
Dez	0.00143	0.00051	
MW	0.0022	0.0019	0.0036
95%-KI-Breite (absolut), ($\approx \pm 2\sigma$)	0.0005	0.0009	0.0022
95%-KI-Breite (relativ)	24%	46%	60%

Mittlere Hg-Konzentration	0.0022 g/t Abgas
abs. Fehler der mittleren Hg-Konzentration [$\pm 2\sigma$ (MW)]	0.0009 g/t Abgas
rel. Fehler der mittleren Hg-Konzentration [$\pm MW/2\sigma$ (MW)]	43%