

Projekt Europäisches Forschungszentrum  
für Maßnahmen zur Luftreinhaltung (PEF)

**Analyse der Schwermetallströme in Steinkohlefeuerungen**

**– Einfluß der Kohlesorte und des Lastzustandes –**

von

O. Rentz; Ch. Martel.

Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung (DFIU)

Universität Karlsruhe (TH)

Die Arbeiten des Projektes Europäisches Forschungszentrum für  
Maßnahmen zur Luftreinhaltung werden mit Mitteln  
des Landes Baden-Württemberg und der  
Europäischen Gemeinschaft gefördert

Förderkennzeichen: PEF 4 96 001

254 Seiten  
158 Literaturstellen

Juni 1998



Die vorliegende Arbeit entstand zwischen April 1996 und Juni 1998. Die uns entgegengebrachte Unterstützung und vertrauensvolle Zusammenarbeit aller Beteiligten machten sie möglich.

Unser besonderer Dank gilt den Herren Brade, Brender, Disson, Hocquel, Pajeot und Schmitt für die engagierte Durchführung der experimentellen und theoretischen Arbeiten im Rahmen ihrer Diplomarbeiten und Praktika.

Für die Benutzung des Mikrowellenaufschlußgerätes und weiterer Laboreinrichtungen möchten wir uns beim Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD) der Universität Stuttgart bedanken.

Herrn Dr. Braunstein und Herrn Schmidt, BASF AG, Ludwigshafen, Abteilung Kraftwerks- und Wasserchemie, die uns freundlicherweise das Silbermembranfilter zur Verfügung stellten, sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Ganz besonders möchten wir uns bei den Abteilungen Kraftwerkschemie, insbesondere bei Herrn Dr. Fahlke, Brennstoffe, Ver-/Entsorgung und Brennstoffwirtschaft der Grosskraftwerk Mannheim AG bedanken, deren Mitarbeit und Unterstützung die Durchführung des Projektes erst ermöglichten.

Karlsruhe, im Juni 1998



# Kurzfassung

Ziel der Arbeit ist die Aufklärung des Verhaltens von Schwermetallen in Kohlenstaubfeuerungen bei der Verfeuerung verschiedener Kohlesorten, insbesondere von Importkohle, und bei verschiedenen Lastzuständen. Hierzu werden experimentelle Untersuchungen an einer Großfeuerungsanlage (Kessel 19 der Grosskraftwerk Mannheim AG, Leistung: 1150 MW<sub>th</sub>) im Normalbetrieb durchgeführt. Größen, die experimentell nicht ermittelt werden können, wie z. B. die Schwermetallspeziation im Rauchgas, werden durch thermodynamische Berechnungen ermittelt.

Die vorliegende Arbeit stellt eine erhebliche Erweiterung der bisherigen Datengrundlage zum Verhalten von Schwermetallen in Feuerungsanlagen dar. Die Ergebnisse der Arbeit verbessern die Genauigkeit der Berechnungsmethoden zur Ermittlung von Schwermetallemissionen aus der Kohleverbrennung. Weiterhin können die daraus gewonnenen Erkenntnisse gezielt zur Beeinflussung der Schwermetallstoffströme aus Kohlefeuerungen eingesetzt werden.

In der **experimentellen Arbeit** wird die Änderung der Verteilung der Schwermetalle Arsen, Cadmium, Nickel und Blei sowie des partikelgebundenen und gasförmigen Quecksilbers auf die Verbrennungsprodukte Grobasche, Flugasche und Rauchgas bei einer Steinkohle-Trockenfeuerung untersucht. Dazu werden um den Kessel während der Verfeuerung unterschiedlicher Kohlearten und bei verschiedenen Lastzuständen für die betrachteten Elemente Bilanzen erstellt. Es werden Rohkohle-, Grobasche-, Flugasche- und Rohgasproben genommen und auf ihre Schwermetallkonzentrationen hin analysiert. Bei der Flugascheprobenahme werden sowohl eine Gesamtstaubprobe als auch eine nach der Partikelgröße fraktionierte Staubprobe genommen. Das im Rauchgas vorhandene gasförmige Quecksilber(II)-Chlorid wird an einem basischen Anionenaustauscher, adsorbiert. Die weiteren Quecksilberspezies werden von der nachgeschalteten Iodkohle erfaßt.

Der Einfluß des Rußblasens während der Flugstaubprobenahme auf die Ergebnisse der Bilanzierung wird untersucht. Das Rußblasen zeigt einen geringen Einfluß auf die Ergebnisse der Bilanzierung, insbesondere auf die Schwermetallkonzentrationen im Flugstaub, so daß die Schwermetallbilanzierungen im Normalbetrieb mit Rußblasen durchgeführt werden können.

Es werden erstmals um einen Kessel eine große Anzahl von Bilanzierungen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Insgesamt werden 22 Elementbilanzen um den Kessel während der Verfeuerung von 14 unterschiedlichen Kohlesorten bzw. Kohlemischungen aus maximal 2 Kohlen aus dem Ruhr- bzw. Saargebiet, Südafrika, Kanada, Kolumbien und Australien für die

betrachteten Schwermetalle erstellt. Das Schwermetallverhalten wird somit für ein breites Brennstoffband untersucht. Die Auswahl der Kohlen erfolgt auf der Grundlage einer Klassifizierung der in Kessel 19 verfeuerten Kohlen aus 22 Zechen nach 12 Parametern, die für das Verhalten von Schwermetallen bei der Verbrennung von Relevanz sind.

Bei der Untersuchung der gasförmigen Quecksilberfracht wird eine Erhöhung des Massenanteils des gasförmigen Quecksilber(II)-Chlorids im Rauchgas bei zunehmendem Chlorgehalt der Kohle beobachtet. Das Verhältnis des Massenanteils des gasförmigen Quecksilbers zur gesamten Quecksilberfracht über die Rauchgase (partikelgebunden und gasförmig) hängt allerdings von weiteren Flugasche- bzw. Kohleeigenschaften ab. Hier stellt sich der Erdalkaligehalt der Kohle, insbesondere der Calciumgehalt, als wesentlicher Einflußfaktor für die Einbindung des gasförmigen Quecksilbers in die Flugasche heraus. Hieraus ergeben sich unterschiedliche Abscheidegrade des Quecksilbers durch den Elektrofilter und die Rauchgasentschwefelungsanlage. So wird mit erhöhtem Calciumgehalt der Kohle ein höherer Massenanteil des Quecksilbers mit der Flugasche durch den Elektroabscheider abgeschieden. Bei erhöhtem Chlorgehalt kann ein höherer Massenanteil an Quecksilber als Quecksilber(II)-Chlorid in der Kalksteinwäsche ausgewaschen werden. Für eine Übertragung der Ergebnisse auf andere Kohlefeuerungen ist jedoch eine anlagenspezifische Untersuchung des Verhaltens von Quecksilber erforderlich, da neben Brennstoffeigenschaften auch Anlageneigenschaften und die Verbrennungsführung (z. B. der Abbrand der Kohlepartikel) eine entscheidende Rolle spielen.

Die Einbindung der Schwermetalle in die Grobasche nimmt mit abnehmenden Dampfdrücken zu. So wird für Quecksilber die niedrigste, für Nickel die höchste Einbindung in die Grobasche beobachtet. Insgesamt kann es aufgrund der geringen Unterschiede im Einbindeverhalten der Schwermetalle zwischen den einzelnen Kohlesorten kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der chemischen Kohlezusammensetzung und den Einbindegraden erkannt werden. Für zwei Kohlen mit erhöhter Verschlackungs- und Verschmutzungsneigung wird jedoch eine etwas höhere Einbindung der Elemente Nickel und Blei sowie der Kohleasche in die Grobasche beobachtet.

Die Untersuchung des partikelgrößenabhängigen Anreicherungsverhaltens der Schwermetalle in der Flugasche zeigt, daß die Anreicherung des Nickels in der Flugasche für Partikel im Mikrometerbereich weniger ausgeprägt als für die Elemente As, Cd und Pb ist. Das partikelgebundene Quecksilber zeigt von allen hier betrachteten Schwermetallen über dem gesamten Partikelgrößenspektrum die geringste Anreicherung. Aus dem Vergleich der Schwermetallanreicherung in der Flugasche bei Voll-, Teillast- und Anfahrtrieb läßt sich darüber hinaus festhalten, daß die Anreicherungsprofile bei Vollast die maximal erreichbare Konzentration der Schwermetalle in der Flugasche ergeben. Die Ergebnisse bei Vollast stellen somit den maximalen Austrag an Schwermetallen aus dem Kessel über die Rauchgase dar. Die schwermetallspezifischen Anreicherungsprofile zeigen trotz der ausgeprägten Unterschiede in den chemisch-physikalischen Eigenschaften der untersuchten Kohlen keine kohlespezifischen Tendenzen, insbesondere ist kein eindeutiger Unterschied im Schwermetallverhalten zwischen Importkohlen und einheimischen Kohlen sowie zwischen reinen und gemischten Kohlesorten zu beobachten.

Die partikelgrößenabhängige Schwermetallanreicherung liegt für alle untersuchten Kohlesorten in einer für jedes Element typischen Bandbreite vor. Es kann aufgrund des breiten untersuchten Brennstoffbandes davon ausgegangen werden, daß die Schwermetallanreicherung für jede weitere Kohle sich innerhalb dieser Bandbreite befinden wird. Das partikelgrößenabhängige Anreicherungsprofil der Schwermetalle in der Flugasche ist nicht nur eine element- sondern auch eine kesseltypische Eigenschaft. Für weitere Kohlefeuerungen kann somit ein anlagentypisches Anreicherungsprofil für jedes Schwermetall ermittelt werden. Auf Basis des charakteristischen

Anreicherungsprofils können mittels eines Schwermetallverteilungsmodells die partikelgebundenen Schwermetallfrachten über die verschiedenen Staubfraktionen des Rohgasstaubes sowie über die weiteren Stoffströme der Anlage (Elektrofilterstaub, REA-Reststoffe sowie Reingas) mit guter Genauigkeit ermittelt werden.

In **theoretischen Arbeit** wird die Speziation der Schwermetalle Arsen, Cadmium, Quecksilber, Nickel und Blei im Rauchgas mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen ermittelt. Eine derartige Untersuchung wird hier erstmals für eine variierende Kohle- bzw. Rauchgaszusammensetzung durchgeführt. Die thermodynamischen Berechnungen erfolgen für je eine südafrikanische, deutsche, australische und kanadische Kohle und zwei verschiedene Lastzustände (100 und 40 % Last). Das Gleichgewichtsmodell wird für die Betriebsbedingungen des Kessels 19 des GKM entwickelt. Die Temperatur wird in den Berechnungen in einem Bereich von 1600 bis 100°C variiert, um das Schwermetallverhalten während der Abkühlung der Rauchgase zu analysieren.

Die Ergebnisse der thermodynamischen Modellierung zeigen, daß die Speziation der Schwermetalle im Rauchgas in erster Linie element- und temperaturabhängig ist. Es zeigt sich eine geringe Sensitivität der elementspezifischen Verhaltensweisen im Rauchgas gegenüber einer Variation der Kohlesorte und des Lastzustandes trotz Variation der Sauerstoffkonzentration im Rauchgas um einen Faktor 2, des Gehalts an Schwefel in der Kohle um einen Faktor 3, des Chlors um einen Faktor 9 und des Broms um einen Faktor 7 zwischen den einzelnen Kohlesorten und Lastzuständen. Die Ergebnisse der thermodynamischen Modellierung können somit zur Auswahl von Meßinstrumenten, die auf der Bestimmung einzelner Schwermetallspezies im Rauchgas beruhen, eingesetzt werden.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß aufgrund der vielfältigen und oftmals entgegengesetzten Wechselwirkungen der einzelnen Kohleeigenschaften die Verteilung der Schwermetalle auf die einzelnen Stoffströme der Feuerungsanlage sich nicht auf einzelne Kohleparameter zurückführen läßt. Bei Quecksilber kann jedoch eine gezielte Brennstoffauswahl entsprechend der identifizierten Eigenschaften (z. B. Chlor- und Calciumgehalt) zu einer Verringerung der Quecksilberemissionen beitragen. Für die partikelgebundenen Schwermetallstoffströme erweist sich bei einer gegebenen Anlage die Schwermetallkonzentration in der Kohle als der wesentliche Parameter, über den die Schwermetallströme einer gegebenen Anlage zu beeinflussen sind und der zur Emissionsminderung genutzt werden kann.





## Résumé

Cette étude a pour objet l'analyse du comportement des métaux lourds lors de la combustion de la houille en fonction du type de combustible utilisé (houille allemande et importée) et du taux de charge dans les installations fonctionnant au charbon pulvérisé. Une étude expérimentale est menée dans une grande centrale thermique pendant le fonctionnement normal de l'installation (chaudière 19 de la centrale thermique de Mannheim, (GKM), puissance: 1150 MW<sub>th</sub>). Les paramètres qui ne peuvent pas être déterminés expérimentalement, tels que la spéciation des métaux lourds dans les gaz de combustion, sont déterminés par calcul thermodynamique.

Cette étude élargit de façon considérable les connaissances sur le comportement des métaux lourds dans les installations de combustion. Les résultats de l'étude améliorent ainsi la précision des méthodes de calcul des émissions de métaux lourds issues de la combustion de la houille et peuvent être utilisés dans le cadre d'une réduction des émissions de métaux lourds.

La **partie expérimentale** de l'étude porte sur l'analyse de la répartition des flux des métaux lourds arsenic, cadmium, nickel, mercure et plomb entre les produits de combustion tels que les cendres sous chaudière, les cendres volantes et les fumées dans une chaudière à cendres sèches en fonction des conditions d'exploitation (type de charbon, taux de charge) de l'installation. Un bilan massique des éléments chimiques considérés est effectué pour la chaudière 19 de GKM lors de la combustion de différents types de charbons et pour différents taux de charge. La concentration des métaux lourds est déterminée pour chaque bilan massique dans le charbon et les produits de combustion. On procède à un prélèvement des poussières totales dans les fumées ainsi qu'à un prélèvement sélectif des poussières en fonction de la taille des particules. Le chlorure de mercure (II) gazeux présent dans les gaz de combustion est adsorbé par un échangeur d'ions alcalin. Les autres espèces chimiques du mercure gazeux sont piégées par du charbon actif iodé.

Une attention particulière est portée sur l'influence de l'insufflation des suies sur les résultats des bilans massiques. Les expériences montrent que l'insufflation des suies a une influence négligeable sur les résultats, en particulier sur la concentration en métaux lourds dans les cendres volantes. Ainsi, les bilans massiques peuvent être effectués pendant le fonctionnement normal de la chaudière, avec insufflation des suies.

Pour la première fois, une analyse systématique du comportement des métaux lourds est réalisée sous différentes conditions de fonctionnement. Au total, 22 bilans massiques des éléments considérés sont effectués pendant la combustion de 14 types de charbon différents, purs ou mélan-

gés (mélange de deux charbons au maximum) provenant de la Ruhr, de la Sarre, d'Afrique du sud, du Canada, de Colombie et d'Australie. La sélection des charbons est effectuée à partir d'une classification de la houille provenant de 22 houillères différentes sur la base de 12 paramètres ayant une influence sur la combustion et le comportement des métaux lourds dans la chaudière.

L'analyse de la fraction gazeuse du mercure montre que la fraction massique du chlorure de mercure (II) dans les gaz de combustion augmente avec la teneur en chlore du charbon. La fraction massique du mercure gazeux par rapport au flux total de mercure (gazeux et lié aux particules) sortant de la chaudière par les gaz de combustion dépend d'autres caractéristiques du combustible. La teneur en alcalino-terreux du charbon, en particulier la teneur en calcium, semble jouer un rôle important dans la liaison du mercure aux cendres volantes. Une teneur élevée en calcium dans le charbon peut ainsi favoriser la rétention du mercure dans les poussières piégées par l'électrofiltre. Une teneur élevée en chlore dans le charbon augmentera la fraction du mercure piégée sous forme de chlorure de mercure (II) par l'unité de lavage à la chaux. Cependant, les caractéristiques de l'installation et de la combustion (par exemple le taux de combustion des particules de charbon) déterminent, en plus de celles du combustible, ces observations. La généralisation des résultats à d'autres installations de combustion au charbon requiert une étude spécifique.

Le taux de rétention des métaux lourds dans les cendres sous chaudière augmente avec la diminution de la pression de vapeur saturante des éléments. Ainsi, parmi les métaux lourds étudiés, le mercure présente le plus faible taux, le nickel le plus fort taux de rétention dans les cendres sous chaudière. Les différences observées dans les taux de rétention des métaux lourds dans les cendres sous chaudière pour les différents types de charbon sont faibles et ne permettent pas d'identifier de corrélation entre la rétention des métaux lourds et les caractéristiques physico-chimiques des charbons. Cependant, pour deux charbons présentant une forte tendance à l'encrassement et à la scorification, une rétention plus importante dans les cendres sous chaudière peut être observée pour le nickel, le plomb et les cendres du charbon.

L'analyse de l'enrichissement des métaux lourds dans les cendres volantes en fonction du diamètre des particules montre que l'enrichissement du nickel dans les particules de diamètre inférieur au micromètre est moins prononcé que celui de l'arsenic, du cadmium et du plomb. Parmi les métaux lourds étudiés, le mercure montre sur tout le domaine granulométrique le plus faible enrichissement dans les cendres volantes. La comparaison de l'enrichissement des métaux lourds en pleine charge et à un taux de charge réduit montre que la concentration des métaux lourds dans les cendres volantes est maximale pour la pleine charge. Les résultats obtenus en régime pleine charge correspondent ainsi au flux maximum de métaux lourds quittant la chaudière par les gaz de combustion. Malgré les différences importantes dans les caractéristiques physico-chimiques des combustibles sélectionnés, les profils d'enrichissement des métaux lourds en fonction du diamètre des particules ne montrent aucune spécificité liée au type de charbon. En particulier, aucune différence notable dans le comportement des métaux lourds n'est observable entre les charbons allemands et les charbons importés, purs ou mélangés.

Les enrichissements des métaux lourds dans les cendres volantes obtenus pour les différents charbons sont contenus dans un intervalle caractéristique pour chaque élément. Le large éventail de charbons couvert par les bilans massiques effectués permet d'estimer que l'enrichissement des métaux lourds se trouvera également dans cet intervalle pour tout autre charbon. Cet intervalle peut ainsi être considéré comme caractéristique de l'élément et de la chaudière considérés et peut être déterminé pour chaque installation. L'utilisation d'un modèle de répartition des

métaux lourds permet à l'aide du profil d'enrichissement caractéristique de chaque élément de déterminer de façon précise la contribution des différentes fractions granulométriques au flux des métaux lourds liés aux cendres volantes, ainsi que les débits massiques des métaux lourds liés aux résidus d'épuration des fumées (cendres d'électrofiltre, résidus de désulfuration) et aux effluents gazeux.

La **partie théorique** de l'étude porte sur la détermination des combinaisons chimiques des métaux lourds arsenic, cadmium, mercure, nickel et plomb présentes dans les gaz de combustion. Le calcul de la composition chimique des gaz de combustion est réalisé à l'aide de la thermodynamique de l'équilibre chimique. Pour la première fois, la spéciation des métaux lourds est déterminée pour différentes compositions de charbon et de gaz de combustion. Les calculs thermodynamiques sont ainsi menés pour un charbon sud-africain, allemand, australien et canadien et pour deux régimes de charges différents (pleine charge et charge partielle de 40 %). Le modèle thermodynamique est construit à partir des conditions opératoires de la chaudière 19 de GKM. On fait varier la température de 1600 à 100°C afin d'étudier le comportement des métaux lourds lors du refroidissement des gaz de combustion.

Les résultats montrent que la spéciation des métaux lourds dans les gaz de combustion dépend essentiellement de l'élément et de la température considérés. Les espèces chimiques des métaux lourds présentes dans les gaz de combustion varient peu en fonction du type de charbon ou du taux de charge, malgré une variation de la teneur en oxygène dans les gaz de combustion dans un rapport de 1 à 2, de la teneur en soufre dans le charbon dans un rapport de 1 à 3, du chlore dans un rapport de 1 à 9 et du brome dans un rapport de 1 à 7 entre les différents charbons et taux de charge étudiés. Le type de charbon et le taux de charge ont ainsi une influence limitée sur la présence des espèces chimiques des métaux lourds dans les gaz de combustion. Les résultats des calculs thermodynamiques peuvent être utilisés pour sélectionner des instruments de mesure permettant de déterminer certaines espèces chimiques de métaux lourds dans les gaz de combustion.

Il apparaît en conclusion que la répartition des métaux lourds entre les différents flux de l'installation ne se réduit pas à la seule donnée de certaines caractéristiques physico-chimiques du charbon. Ceci est dû en particulier aux nombreuses interactions entre les paramètres du combustible influençant le comportement des métaux lourds. Pour le mercure, un choix de combustible tenant compte des caractéristiques physico-chimiques identifiées (teneur en calcium et en chlore) pourra mener à une réduction des émissions. Pour les flux de métaux lourds liés aux particules, la concentration en métal lourd dans le charbon apparaît comme étant le paramètre permettant de modifier les flux de métaux lourds dans une installation donnée et pouvant être utilisé dans le cadre d'une réduction des émissions de métaux lourds.



# Summary

The aim of this study is the comprehensive analysis of the heavy metal behavior in pulverised coal combustion plants under variation of coal type, especially with imported coals, and load characteristics. An experimental study is carried out at a large combustion plant (boiler no. 19 of the Grosskraftwerk Mannheim (GKM), thermal power: 1150 MW) during normal operation of the installation. Parameters, which can not be determined experimentally, like the heavy metal speciation in flue gas are determined by means of thermodynamic equilibrium calculations.

In this study, an important enlargement of the current knowledge on heavy metal behavior during coal combustion is achieved. The results improve the accuracy calculation methodologies for heavy metal emissions from the coal combustion and can be used in the design of heavy metal emission reduction measures.

In the **experimental part** of the study, the partitioning of the mass streams of arsenic, cadmium, mercury, nickel, and lead between the combustion products bottom ash, fly ash, and flue gas of a dry bottom boiler by systematic variation of coal type and load characteristics is investigated. Mass balances are carried out for the heavy metals considered for different coal types and loads. Raw coal, bottom ash, fly ash and raw gas samples are collected and analysed with regard to their heavy metal concentrations. For fly ash sampling, a total dust sample and a fractionated dust sample as a function of particle size are taken. Gaseous mercury (II) chloride is adsorbed on a strong alkaline ion exchanger. The remaining gaseous mercury species are adsorbed on iodised activated carbon.

Special emphasis is put on the determination of the influence of soot blowing during fly ash sampling on mass balance results. The results shows little influence of soot blowing on mass balance results, especially on heavy metal concentration in fly ash, so that the heavy metal mass balances can be carried out during normal operation, with soot blowing, of boiler no. 19.

For the first time, a large number of heavy metal mass balances are carried out under different operating conditions. Twenty two heavy metal mass balances are carried out at full and reduced load for a selection of German, South African, Canadian, Australian, and Columbian coals, and for different blends of these coals (blend of maximum two coals). The heavy metal behavior is therefore analysed for a large variety of coal types. The selection of the coals bases on a coal classification of the coals burnt at boiler no. 19, originating from 22 coal mines, according to 12 parameters describing firing characteristics of the coals and heavy metal behavior during combustion.

The analysis of the mass fraction of gaseous mercury shows an increase of the mass fraction of the mercury (II) chloride with an increasing chlorine concentration in coal. The mass fraction of gaseous mercury compared to that of total mercury (gaseous and particle-bound) leaving the boiler with the flue gas depends on other coal or fly ash properties. The earth-alkaline content of the coal, especially the calcium content, seems to play an important role in the capture of gaseous mercury by the fly ash. A high calcium content in coal can improve the removal of mercury captured with fly ash in the electrostatic precipitator. A high chlorine content in coal can increase the capture of mercury as mercury (II) chloride in a lime scrubbing-FGD unit. However, the generalisation of the results to other coal combustion plants requires a specific study, as plant characteristics and combustion operation (e. g. combustion rate of coal char) are, besides coal characteristics, crucial for these observations.

The retention of heavy metals in bottom ash increases with decreasing saturated vapor pressures of the elements. So, mercury shows the lowest and nickel the highest retention rate among the heavy metals considered. There are only little differences between the behavior of heavy metals for the different coal types, so that no clear relation can be identified between the retention rates of heavy metals and the chemical composition of coal. For two coals with higher slagging and fouling tendency, somewhat higher retention rates can be observed for nickel, lead, and coal ash.

The analysis of the heavy metal enrichment in fly ash as a function of particle size shows that the heavy metal enrichment in submicrometer fly ash particles is less pronounced for nickel than for arsenic, cadmium, and lead. Among the heavy metals considered, mercury shows the lowest enrichment over the whole particle size spectrum. The comparison of the heavy metal enrichment in fly ash at full and reduced load and during start-ups indicates that the heavy metal concentration in fly ash is maximum at full load. So, the results obtained at full load correspond to the maximum heavy metal mass stream leaving the boiler with the flue gas. Despite great differences in the chemical and physical properties of the coals investigated, the heavy metal enrichment profiles as a function of particle size do not show any coal specific trend. Especially, there is no noticeable difference in the heavy metal behavior between domestic and non-domestic coals as well as between pure and blended coals.

The heavy metal enrichment in fly ash as a function of particle size obtained for the different coal types lies in a range which is characteristic for the element considered. Because of the variety of the coal types investigated, one can assume that the heavy metal enrichment for any other coal will likewise lie in the same range. The enrichment span can therefore be considered as characteristic for the element and the boiler considered and assessed for any coal combustion plant. The characteristic enrichment profile can be used in a heavy metal partition model to assess with good accuracy the contributions of the different dust fractions to total particle-bound heavy metal flow and to determine the heavy metal mass streams through the by-products of the flue gas cleaning devices (electrostatic precipitator fly ash, by-products of the flue gas desulphurisation device) and clean flue gas.

In the **theoretical part** of the study, the speciation of the heavy metals arsenic, cadmium, mercury, nickel, and lead in flue gas is assessed by means of thermodynamic equilibrium calculations. For the first time, thermodynamic equilibrium calculations are carried out for a varying coal and flue gas composition. The calculations are performed for a South African, a German, an Australian, and a Canadian coal and for two different loads (full and reduced (40 %) load). The thermodynamic equilibrium model is developed for the operating conditions of boiler no.

19 of GKM. The temperature is varied between 1600 and 100°C to analyse the heavy metal behavior during flue gas cooling.

The results of the thermodynamic calculations show that the heavy metal speciation is primarily a function of the element considered and the temperature. There is little sensitivity of the element speciation with regard to a variation of coal type and load, despite the variation of the oxygen content in the flue gas by a factor of 2, and of the sulfur, chloride, and bromide content in coal by a factor of resp. 3, 9, and 7 between the different coal types and loads. So, the calculations predict only little influence of the coal composition on the heavy metal species present in flue gas. The results of the thermodynamic calculations can be used to select monitoring instruments able to determine certain heavy metal species in the flue gas.

It can be concluded that the partitioning of the heavy metal streams in the combustion plant can not be explained by individual chemical and physical properties of the coal. Obviously, the numerous and often contrary interactions of the different coal parameters play here an important role. For mercury, an appropriate selection of coals according to the relevant fuel characteristics (e. g. chlorine and calcium content) can lead to a reduction of the mercury emissions. For the particle-bound heavy metal mass streams, the heavy metal concentration in coal appears to be for a given installation the crucial parameter which allows to influence the heavy metal mass streams and can be used for a heavy metal emission reduction.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1	Ausgangslage und Problemstellung.....	1
1.2	Zielsetzung und Vorgehensweise .....	3
<b>2</b>	<b>Verhalten von Schwermetallen in Steinkohlefeuerungen.....</b>	<b>7</b>
2.1	Definition von Schwermetallen.....	7
2.2	Schwermetalle in Kohlen .....	8
2.2.1	Herkunft und Verbindungsformen der Schwermetalle in der Kohle .....	8
2.2.1.1	Spurenelemente in der organischen Brennstoffsubstanz .....	10
2.2.1.2	Spurenelemente in der anorganischen Brennstoffsubstanz .....	11
2.2.2	Konzentrationen der Spurenelemente in Steinkohlen.....	11
2.3	Verhalten von Schwermetallen in Kohlenstaubfeuerungen .....	13
2.3.1	Verflüchtigung der Elemente.....	13
2.3.2	Kondensation der Elemente .....	15
2.3.3	Anreicherung der Elemente im Feinkornbereich.....	17
2.3.4	Verteilungsmodelle .....	19
2.3.4.1	Theoretische Verteilungsmodelle.....	19
2.3.4.2	Empirische Verteilungsmodelle .....	22
2.3.5	Klassifizierung der Elemente bezüglich ihres Anreicherungsverhaltens ....	23
2.4	Verhalten von Schwermetallen in der Rauchgasreinigung .....	24
2.4.1	Einfluß der Staubabscheidung auf die Schwermetallströme .....	24
2.4.2	Einfluß der Rauchgasentschwefelung auf die Schwermetallströme .....	26
2.4.3	Einfluß der Rauchgasentstickung auf die Schwermetallströme .....	30

<b>3 Kohleklassifizierung .....</b>	<b>33</b>
3.1 Auswahl der Klassifizierungsparameter .....	33
3.1.1 Unterer Heizwert.....	34
3.1.2 Inkohlungsgrad .....	34
3.1.3 Aschegehalt.....	35
3.1.4 Gehalt an flüchtigen Bestandteilen .....	36
3.1.5 Schwefelgehalt.....	37
3.1.6 Chlorgehalt/Halogengehalt .....	39
3.1.7 Erdalkaligehalt.....	39
3.1.8 Verschlackungs- und Verschmutzungsfaktoren .....	41
3.2 Datenbasis und methodisches Vorgehen .....	43
3.3 Ergebnisse .....	45
<b>4 Bilanzierungsgrenzen und Probenahmemethodik .....</b>	<b>49</b>
4.1 Anlagenkonfiguration und Probenahmestellen.....	49
4.2 Durchführung der Probenahmen .....	52
4.2.1 Kohleprobenahme.....	52
4.2.2 Grobascheprobenahme.....	53
4.2.3 Flugascheprobenahme .....	53
4.2.4 Rauchgasprobenahme zur Bestimmung des gasförmigen Quecksilbers .....	55
4.3 Zeitlicher Ablauf der Probenahmen .....	57
4.4 Vorbereitung und Analyse der Proben .....	57
4.4.1 Übersicht über die Verfahren zur Vorbereitung und Analyse der Proben...	57
4.4.2 Bestimmung des Quecksilbers in der Kohle.....	61
4.5 Bestimmung der Massen- und Volumenströme .....	62
4.5.1 Bestimmung des Kohlemassenstroms .....	62
4.5.2 Bestimmung des Grobaschemassenstroms .....	64
4.5.3 Bestimmung des Flugaschemassenstroms .....	64
4.5.4 Bestimmung des Rauchgasvolumenstroms .....	64
4.6 Auswertung der Bilanzierung.....	65
4.6.1 Wiederfindungsrate der Schwermetalle.....	65
4.6.2 Einbindegrad der Schwermetalle in die Grobasche.....	66
4.6.3 Anreicherungsfaktor der Schwermetalle in der Flugasche .....	67
4.6.4 Massenanteil des gasförmigen Quecksilbers .....	68

<b>5</b>	<b>Experimentelle Untersuchung des Verhaltens von Schwermetallen .....</b>	<b>69</b>
5.1	Einfluß des Rußblasens auf die Ergebnisse der Bilanzierung .....	69
5.1.1	Ziel des Rußblasversuches und Vorgehensweise .....	69
5.1.2	Beschreibung der Rußblasversuche und Ergebnisse .....	70
5.1.2.1	Einfluß des Rußblasens auf die Staubbeladung des Rauchgases.....	72
5.1.2.2	Einfluß des Rußblasens auf die Partikelgrößenverteilung.....	74
5.1.2.3	Einfluß des Rußblasens auf die Schwermetallkonzentration im Flugstaub.....	75
5.2	Durchgeführte Messungen .....	76
5.3	Ergebnisse .....	77
5.3.1	Wiederfindungsraten der Schwermetalle.....	77
5.3.2	Einbindegrade der Schwermetalle in die Grobasche bei Vollast.....	79
5.3.3	Massenanteil des gasförmigen Quecksilbers bei Vollast.....	82
5.3.4	Anreicherungsverhalten der Schwermetalle in der Flugasche bei Vollast ..	84
5.3.5	Vergleich des Schwermetallverhaltens bei Voll- und Teillast.....	93
5.3.6	Korngrößenverteilung und Schwermetallkonzentration in der Flugasche während des Anfahrvorgangs .....	95
5.3.6.1	Darstellung des Anfahrvorgangs .....	95
5.3.6.2	Korngrößenverteilung des Rohgasstaubes während des Anfahrvorgangs.....	96
5.3.6.3	Schwermetallkonzentration in der Flugasche während des Anfahrvorgangs.....	97
5.4	Fehlerrechnung .....	102
5.4.1	Auswahl der Bilanzierungen.....	102
5.4.2	Schwankungsbreiten der Einflußgrößen.....	102
5.4.3	Ergebnisse der Fehlerrechnung.....	104
5.5	Auswirkungen der Schwermetallanreicherung in der Flugasche auf die Schwermetallfrachten in der Kraftwerksanlage .....	105
5.5.1	Beschreibung des Schwermetallverteilungsmodells.....	105
5.5.2	Abbildung der Schwermetallanreicherung .....	108
5.5.3	Abbildung der Partikelgrößenverteilung der Flugasche .....	109
5.5.4	Abbildung der Fraktionsabscheidegrade der Rauchgasreinigung .....	110
5.5.5	Berechnung der fraktionierten Massenanteile der Schwermetalle im Rohgasstaub .....	111
5.5.6	Berechnung des Schwermetallaustrages über die weiteren Stoffströme der Kraftwerksanlage .....	112

<b>6</b>	<b>Modellierung der Schwermetallspeziation im Rauchgas.....</b>	<b>115</b>
6.1	Entwicklung eines thermodynamischen Gleichgewichtsmodells .....	115
6.1.1	Eingangsparmeter der Berechnungen .....	116
6.1.2	Grundlagen der Modellierung mit ASPEN PLUS.....	119
6.2	Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen.....	120
6.2.1	Speziation des Arsens im Rauchgas bei Vollast.....	121
6.2.1.1	Allgemeines Verhalten .....	121
6.2.1.2	Einfluß des Nickels auf die Speziation des Arsens im Rauchgas.....	122
6.2.1.3	Einfluß der Kohlesorte auf die Speziation des Arsens im Rauchgas.....	124
6.2.2	Speziation des Cadmiums im Rauchgas bei Vollast.....	124
6.2.2.1	Allgemeines Verhalten .....	124
6.2.2.2	Einfluß der Kohlesorte auf die Speziation des Cadmiums im Rauchgas.....	126
6.2.3	Speziation des Quecksilbers im Rauchgas bei Vollast .....	126
6.2.3.1	Allgemeines Verhalten .....	126
6.2.3.2	Einfluß der Kohlesorte auf die Speziation des Quecksilbers im Rauchgas .....	128
6.2.4	Speziation des Nickels im Rauchgas bei Vollast.....	129
6.2.4.1	Allgemeines Verhalten .....	129
6.2.4.2	Einfluß der Kohlesorte auf die Speziation des Nickels im Rauchgas .....	130
6.2.5	Speziation des Bleis im Rauchgas bei Vollast.....	131
6.2.5.1	Allgemeines Verhalten .....	131
6.2.5.2	Einfluß der Kohlesorte auf die Speziation des Bleis im Rauchgas.....	132
6.2.6	Speziation der Schwermetalle im Rauchgas bei Teillast.....	133
6.2.7	Interpretation der Ergebnisse .....	133
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Schlußfolgerungen .....</b>	<b>135</b>
7.1	Zusammenfassung der Arbeit.....	135
7.1.1	Ziel der Untersuchung .....	135
7.1.2	Vorgehensweise .....	135
7.1.3	Ergebnisse .....	136
7.2	Übertragbarkeit der Ergebnisse .....	138
7.3	Schlußfolgerungen und Handlungsempfehlungen .....	140
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>143</b>

<b>Anhang .....</b>	<b>155</b>
<b>Anhang 1:</b> Korrelationen zwischen den Klassifizierungsparametern.....	157
<b>Anhang 2:</b> Häufigkeitsverteilung der Klassifizierungsparameter.....	163
<b>Anhang 3:</b> Beschreibung des Blocks 8, GKM.....	167
<b>Anhang 4:</b> Vergleich der Staubabscheidung mittels Quarzwatte und Silbermembran- filter.....	171
<b>Anhang 5:</b> Vergleich von Verfahren zur Klassierung der Flugaschepartikel.....	175
<b>Anhang 6:</b> Auslegungsparameter der Zyklone .....	177
<b>Anhang 7:</b> Übersicht über Meßwerte für NBS-Standards .....	181
<b>Anhang 8:</b> Übersicht über die Bestimmungsmethoden des Kohlemassenstroms.....	183
<b>Anhang 9:</b> Berechnung des Kesselwirkungsgrades.....	185
<b>Anhang 10:</b> Wasser-Dampfkreislauf des Kessels 19 (Block 8), GKM .....	187
<b>Anhang 11:</b> Bilanzierungsprotokolle.....	189
<b>Anhang 12:</b> Anreicherungsprofile der Schwermetalle (dargestellt nach Gruppenzugehö- rigkeit der Kohlen).....	203
<b>Anhang 13:</b> Schwermetallkonzentrationen der untersuchten Kohlen .....	221
<b>Anhang 14:</b> Ergebnisse der Fehlerrechnung.....	225
<b>Anhang 15:</b> Anreicherungsprofile der Schwermetalle in der Flugasche (Abbildungsvor- schrift der Schwermetallanreicherung).....	229
<b>Anhang 16:</b> Korngrößenverteilung der Flugasche (Abbildungsvorschrift der mittleren Korngrößenverteilung).....	231
<b>Anhang 17:</b> Fraktionsabscheidegrade der Rauchgasreinigungsanlagen (Elektroab- scheider und Kalk-/Kalksteinwäsche).....	233
<b>Anhang 18:</b> Chemische Zusammensetzung des Rauchgases.....	235
<b>Anhang 19:</b> Konzentrationsverlauf der Schwermetallverbindungen im Rauchgas bei Voll- und Teillast .....	241



# Abbildungsverzeichnis

## Kapitel 1

<b>Abbildung 1-1:</b> Aufbau der Arbeit .....	5
---	---

## Kapitel 2

<b>Abbildung 2-1:</b> Periodensystem .....	8
<b>Abbildung 2-2:</b> Bindungsformen der Spurenelemente in der Kohle .....	9
<b>Abbildung 2-3:</b> Bestandteile und Bezugszustände der Kohle .....	10
<b>Abbildung 2-4:</b> Dampfdruckkurven einiger Spurenelemente und Spurenelementverbindungen .....	15
<b>Abbildung 2-5:</b> Konzentration verschiedener Elemente in der Flugasche in Abhängigkeit vom mittleren Korndurchmesser .....	18
<b>Abbildung 2-6:</b> Abhängigkeit der Schwermetallkonzentration in der Flugasche vom Partikeldurchmesser bei der Anwendung verschiedener Anreicherungsmodelle .....	22
<b>Abbildung 2-7:</b> Klassifizierung der Spurenelemente bezüglich ihres Anreicherungsverhaltens bei der Verbrennung .....	23
<b>Abbildung 2-8:</b> Schwermetallkonzentration im Flugstaub hinter Elektrofilter in Abhängigkeit von der Temperatur (Trockenfeuerung) .....	25
<b>Abbildung 2-9:</b> Charakteristische Abscheidelinien von elektrischen und filternden Abscheidern .....	26
<b>Abbildung 2-10:</b> Massenbilanz von As, Cd, Hg und Ni an der Kalkwäsche im Kraftwerk Scholven .....	27
<b>Abbildung 2-11:</b> Schwermetallabscheidegrad des Kalkwaschverfahrens in den Kraftwerken Scholven, Gelderland und Avedøre .....	28
<b>Abbildung 2-12:</b> Fraktionsabscheidegrade von Naßabscheidern .....	29

<b>Abbildung 2-13:</b> Elementspezifische Abscheidegrade des Kalkwasch-, Sprühabsorptions- und SNOX-Verfahrens.....	29
<b>Abbildung 2-14:</b> Elementspezifische Abscheidegrade des Sprühabsorptionsverfahrens.....	30

### Kapitel 3

<b>Abbildung 3-1:</b> Zusammenhang zwischen Inkohlungsgrad und Schwermetallverhalten .....	35
<b>Abbildung 3-2:</b> Zusammenhang zwischen Aschegehalt und Schwermetallverhalten.....	36
<b>Abbildung 3-3:</b> Zusammenhang zwischen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und Schwermetallverhalten.....	37
<b>Abbildung 3-4:</b> Zusammenhang zwischen Schwefelgehalt und Schwermetallverhalten.....	38
<b>Abbildung 3-5:</b> Zusammenhang zwischen Chlor-/Halogengehalt und Schwermetallverhalten.....	39
<b>Abbildung 3-6:</b> Zusammenhang zwischen Erdalkaligehalt und Schwermetallverhalten .....	40
<b>Abbildung 3-7:</b> Bestimmung der unteren und oberen Klassengrenzen (Fall 1) .....	44
<b>Abbildung 3-8:</b> Bestimmung der unteren und oberen Klassengrenzen (Fall 2) .....	44

### Kapitel 4

<b>Abbildung 4-1:</b> Schematische Darstellung des Kessels 19 und des Kohleweges .....	50
<b>Abbildung 4-2:</b> Probenahmestellen und Bilanzierungsgrenzen .....	50
<b>Abbildung 4-3:</b> Geometrie der Rauchgaskanäle zwischen LUV0 und Elektrofilter im Block 8 des GKM.....	51
<b>Abbildung 4-4:</b> Geschwindigkeitsprofil im linken Rauchgaskanal zwischen LUV0 und Elektroabscheider (Block 8) bei Vollast .....	52
<b>Abbildung 4-5:</b> Aufbau der Meßapparatur .....	54
<b>Abbildung 4-6:</b> Silbermembranfilter für die Gesamtstaubprobenahme .....	54
<b>Abbildung 4-7:</b> Großer und kleiner Zyklon.....	55
<b>Abbildung 4-8:</b> Zyklonkasten.....	55
<b>Abbildung 4-9:</b> Apparatur zur Probenahme des gasförmigen Quecksilbers .....	56
<b>Abbildung 4-10:</b> Zeitlicher Ablauf der Probenahmen .....	57
<b>Abbildung 4-11:</b> Verbrennungs- und Absorptionsapparatur zur Bestimmung der Quecksilberkonzentration in der Kohle.....	61



## Kapitel 5

<b>Abbildung 5-1:</b> Anordnung der Verdampfer- und Überhitzerebenen im Kessel 19 .....	70
<b>Abbildung 5-2:</b> Zeitlicher Ablauf des Rußblasprogrammes und der durchgeführten Probenahmen .....	71
<b>Abbildung 5-3:</b> Staubbeladung während des Rußblasversuchs (Kohle: Auguste Victoria)....	73
<b>Abbildung 5-4:</b> Staubbeladung während des Rußblasversuchs (Kohle: Götterborn).....	74
<b>Abbildung 5-5:</b> Partikelgrößenverteilungen (Volumenverteilungsdichte) der Staubproben...	75
<b>Abbildung 5-6:</b> Einbindegrade der Kohleasche und von Nickel und Blei in die Grobasche ..	80
<b>Abbildung 5-7:</b> Einbindegrade von Arsen, Cadmium und Quecksilber in die Grobasche.....	81
<b>Abbildung 5-8:</b> Gasförmiger und partikelgebundener Quecksilbermassenanteil im Rohgas in Abhängigkeit von der Kohlesorte bezogen auf die Quecksilberfracht am Kesselaustritt .....	83
<b>Abbildung 5-9:</b> Abhängigkeit des partikelgebundenen Quecksilbermassenanteils vom Calcium- bzw. Erdalkaligehalt der Kohle .....	84
<b>Abbildung 5-10:</b> Abhängigkeit des $\text{HgCl}_2$ -Massenanteils vom Chlorgehalt der Kohle.....	85
<b>Abbildung 5-11:</b> Anreicherungsverhalten von Cadmium.....	88
<b>Abbildung 5-12:</b> Anreicherungsverhalten von Arsen.....	89
<b>Abbildung 5-13:</b> Anreicherungsverhalten von Blei.....	90
<b>Abbildung 5-14:</b> Anreicherungsverhalten von Nickel.....	91
<b>Abbildung 5-15:</b> Anreicherungsverhalten von partikelgebundenem Quecksilber .....	92
<b>Abbildung 5-16:</b> Vergleich des Anreicherungsverhaltens bei Voll- und Teillast für As und Cd (Kohlezeche: Douglas, Südafrika).....	94
<b>Abbildung 5-17:</b> Vergleich des Anreicherungsverhaltens bei Voll- und Teillast für Hg, Ni und Pb (Kohlezeche: Douglas, Südafrika).....	94
<b>Abbildung 5-18:</b> Warmstart am Kessel 19 und Probenahmezeit.....	95
<b>Abbildung 5-19:</b> Lastabhängigkeit des Medianwertes $d_{50,3}$ und der Quantile $d_{10,3}$ und $d_{90,3}$ des rohgasseitigen Gesamtstaubes für den ersten Warmstart .....	97
<b>Abbildung 5-20:</b> Lastabhängige Arsen-Konzentration in der Flugasche während drei Warmstartvorgängen .....	99
<b>Abbildung 5-21:</b> Lastabhängige Cadmium -Konzentration in der Flugasche während drei Warmstartvorgängen .....	99
<b>Abbildung 5-22:</b> Lastabhängige Nickel -Konzentration in der Flugasche während drei Warmstartvorgängen .....	100
<b>Abbildung 5-23:</b> Lastabhängige Blei -Konzentration in der Flugasche während drei Warmstartvorgängen .....	100
<b>Abbildung 5-24:</b> Lastabhängige partikelgebundene Quecksilber-Konzentration in der Flugasche während drei Warmstartvorgängen.....	101
<b>Abbildung 5-25:</b> Bandbreite der Wiederfindungsraten (Fall einer niedrigen Schwermetallkonzentration in der Kohle) .....	104
<b>Abbildung 5-26:</b> Bandbreite der Wiederfindungsraten (Fall einer hohen Schwermetallkonzentration in der Kohle) .....	104

<b>Abbildung 5-27:</b> Aufteilung der partikelgebundenen Schwermetallströme in einer Kohlenstaubfeuerungen mit Rauchgasreinigung .....	106
<b>Abbildung 5-28:</b> Charakteristisches Anreicherungsprofil der Schwermetalle in der Flugasche von Kohlenstaubfeuerungen dargestellt am Beispiel von Nickel .....	109
<b>Abbildung 5-29:</b> Bandbreite der Abscheidelinien (Elektroabscheider und REA-Kalksteinwäsche .....	110
<b>Abbildung 5-30:</b> Verteilung der partikelgebundenen Schwermetallströme in einer Kohlenstaubfeuerung einschließlich Rauchgasreinigung .....	113

## Kapitel 6

<b>Abbildung 6-1:</b> Berechneter Konzentrationsverlauf der Arsenverbindungen im Rauchgas (Deutsche Kohle (Göttelborn), Vollast).....	122
<b>Abbildung 6-2:</b> Berechneter Konzentrationsverlauf der Arsenverbindungen im Rauchgas ohne Berücksichtigung des Nickelarsenats (Deutsche Kohle (Göttelborn), Vollast).....	123
<b>Abbildung 6-3:</b> Berechneter Konzentrationsverlauf der Cadmiumverbindungen im Rauchgas (Deutsche Kohle (Göttelborn), Vollast) .....	125
<b>Abbildung 6-4:</b> Berechneter Konzentrationsverlauf der Quecksilberverbindungen im Rauchgas (Deutsche Kohle (Göttelborn), Vollast) .....	127
<b>Abbildung 6-5:</b> Konzentrationsverlauf der Quecksilberverbindungen im Rauchgas (Quecksilberkonzentration der deutsche Kohle mit 100 multipliziert).....	128
<b>Abbildung 6-6:</b> Berechneter Konzentrationsverlauf der Nickelverbindungen im Rauchgas (Deutsche Kohle (Göttelborn), Vollast).....	130
<b>Abbildung 6-7:</b> Berechneter Konzentrationsverlauf der Bleiverbindungen im Rauchgas (Deutsche Kohle (Göttelborn), Vollast).....	132
<b>Abbildung 6-8:</b> Zusammenfassung der thermodynamischen Berechnungen .....	134

# Tabellenverzeichnis

## Kapitel 2

<b>Tabelle 2-1:</b>	Mittlere Spurenelementkonzentrationen in europäischen Steinkohlen (wf).....	12
<b>Tabelle 2-2:</b>	Übersicht über die theoretischen Ansätze zur Beschreibung der Schwermetallverflüchtigung und –anreicherung in der Flugasche .....	20
<b>Tabelle 2-3:</b>	Schwermetallabscheidung durch Elektroabscheider .....	25

## Kapitel 3

<b>Tabelle 3-1:</b>	Ergebnisse der Kohleklassifizierung (Gruppenbildung) .....	47
---------------------	--	----

## Kapitel 4

<b>Tabelle 4-1:</b>	Übersicht über die angewandten Verfahren zur Vorbereitung und Analyse der Proben .....	59
---------------------	--	----

## Kapitel 5

<b>Tabelle 5-1:</b>	Ergebnisse des Rußblasversuchs (Kohle: Auguste Victoria, $A_{wf} = 6,5 \%$ ).....	72
<b>Tabelle 5-2:</b>	Ergebnisse des Rußblasversuchs (Kohle: Göttelborn, $A_{wf} = 8,8 \%$ ).....	72
<b>Tabelle 5-3:</b>	Durchgeführte Messungen .....	76
<b>Tabelle 5-4:</b>	Wiederfindungsraten der Schwermetalle für die Gesamtstaubprobe (GSP) und die fraktionierte Staubprobe (FSP).....	78
<b>Tabelle 5-5:</b>	Einbindegrade der Schwermetalle und der Kohleasche in die Grobasche.....	79
<b>Tabelle 5-6:</b>	Massenanteil des gasförmigen Quecksilbers an der gesamten Quecksilber-Eingangsfracht ( $Hg_{gas}$ ) und Massenverhältnis von $HgCl_2$ zu $Hg_{gas}$ .....	82

<b>Tabelle 5-7:</b>	Vergleich der Einbindegrade für die Kohlesorte Douglas für Voll- und Teillastbetrieb.....	93
<b>Tabelle 5-8:</b>	Lastabhängigkeit des Medianwertes $d_{50,3}$ und der Quantile $d_{10,3}$ und $d_{90,3}$ des rohgasseitigen Gesamtstaubes .....	96
<b>Tabelle 5-9:</b>	Ausgewählte Bilanzierungen für die Fehlerrechnung.....	102
<b>Tabelle 5-10:</b>	Prozentuale Schwankungsbreite der Massen- und Volumenströme, des Aschegehaltes und der Schwermetallkonzentration der bemusterten Stoffströme.....	103
<b>Tabelle 5-11:</b>	Beiträge der Flugstaubfraktionen zum Schwermetallaustrag aus der Feuerung.....	111
<b>Tabelle 5-12:</b>	Bandbreite des Schwermetallaustrages aus der Feuerung über die Flugasche.....	114
 <b>Kapitel 6</b>		
<b>Tabelle 6-1:</b>	Übersicht über die berücksichtigten Verbindungen für die thermodynamischen Berechnungen .....	119
 <b>Kapitel 7</b>		
<b>Tabelle 7-1:</b>	Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse, Übertragbarkeit der Ergebnisse auf weitere Kohlefeuerungen und Handlungsempfehlungen.....	141

# Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen, Formelzeichen und Indizes

## Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Abschn.	Abschnitt
DeNO <sub>x</sub>	Rauchgasentstickungsanlage
FA	Flugasche
FAR	Flugascherückführung
FSP	fraktionierte Staubprobe(-nahme)
GA	Grobasche
Gew.-%	Gewichtsprozent
GKM	Grosskraftwerk Mannheim AG
GSP	Gesamtstaubprobe(-nahme)
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
k. A.	Keine Angabe
LUVU	Luftvorwärmer
NBS	National Bureau of Standards
NTP	im Normzustand (T = 273 K; p = 1,013 bar)
PTFE	Polytetrafluorethylen
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
SCR	Selektive Katalytische Reduktion
Ü	Überhitzerebene
V	Verdampfer Ebene
%-Punkte	Prozentpunkte

## Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
A	[ - ]	Aschegehalt
AF	[ - ]	Anreicherungsfaktor
BS	[ - ]	Basen/Säuren-Verhältnis
c	[mg/kg]	Massenkonzentration
C	[ - ]	Inkohlungsgrad
d	[ $\mu\text{m}$ ]	Partikeldurchmesser
D	[ - ]	Relativer Partikeldurchmesser
$d_{50,3}$	[ $\mu\text{m}$ ]	Mediandurchmesser der Volumenverteilung
EB	[ - ]	Einbindegrad
EF	[ - ]	Emissionsfaktor
$\eta$	[ - ]	Kesselwirkungsgrad, Abscheidegrad
F	[ $\text{m}^2$ ]	Molekülquerschnitt
Fu	[ - ]	Verschmutzungsfaktor (Fouling-Index)
h	[MJ/Mg]	spezifische Enthalpie
$H_u$	[kJ/kg]	unterer Heizwert
Kn	[ - ]	Knudsenzahl
$\lambda$	[ - ]	Luftzahl
$\dot{m}$	[Mg/h]	Massenstrom
$N_A$	[ $\text{mol}^{-1}$ ]	Avogadro-Konstante
P	[MW]	Leistung
$q_3$	[ $\mu\text{m}^{-1}$ ]	Volumenverteilungsdichte
$Q_3$	[ - ]	Volumenverteilungssumme
$\dot{Q}_D$	[MJ/h]	Erzeugungsleistung
$r^2$	[ - ]	Bestimmtheitsmaß
R	[ $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ]	Gaskonstante
Rs	[ - ]	Verschlackungsfaktor (Slagging-Index; Babcock-Index)
s	[ - ]	Standardabweichung der Stichprobe
S	[ $\text{m}^2$ ]	Kugelfläche
SR	[ - ]	$\text{SiO}_2$ -Verhältniszahl
T	[K]	Temperatur
v	[ $\text{m}^3/\text{kg}$ ]	spezifisches Rauchgasvolumen
$\dot{V}$	[ $\text{m}^3/\text{h}$ ]	Volumenstrom
VF	[ - ]	Verteilungsfaktor
W	[ - ]	Wassergehalt
WR	[ - ]	Wiederfindungsrate

## Indizes

Index	Bedeutung
bez	im Bezugszustand
el	elektrisch
FA	Flugasche
FD	Frischdampf
GA	Grobasche
HZÜ	Heiße Seite des Zwischenüberhitzers
i	Schwermetall mit i = As, Cd, Hg, Ni, Pb
j	Staubfraktion (j = 1, 2, F) oder Feuerungstechnik (j = 1, 2, 3)
K	Kohle
KA	bezogen auf Kohleasche
KZÜ	kalte Seite des Zwischenüberhitzers
M	Schwermetall
RG	Rauchgas
roh	im Rohzustand
SPW	Speisewasser
th	thermisch
tr.	trocken
waf	wasser- und aschefrei
wf	wasserfrei
ZÜ	Zwischenüberhitzer
ZÜEK	Einspritzwasser im Zwischenüberhitzer
0 bzw. 2+	Oxidationszustand





# 1 Einleitung

## 1.1 Ausgangslage und Problemstellung

Bei der Energieumwandlung durch Verbrennungsprozesse, aber auch bei anderen Produktionsprozessen, werden eine Vielzahl von Substanzen freigesetzt. Die Substanzen können Massenschadstoffe sein wie Schwefeloxide ( $\text{SO}_x$ ), Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ), Kohlenmonoxid (CO) oder Staub. Vor dem Hintergrund des stetig steigenden weltweiten Energiebedarfs konzentrierten sich die Forschungsaktivitäten und Emissionserhebungen der letzten Jahre hauptsächlich auf diese Schadstoffe, so daß die Zusammenhänge zwischen Emission und Brennstoff in Abhängigkeit vom betrachteten Prozeß größtenteils aufgeklärt werden konnten.

Zur Erklärung der existierenden, vielfältigen Umweltschäden wurden die Forschungsaktivitäten um jene Schadstoffe erweitert, die aufgrund ihrer Toxizität, Persistenz und der damit verbundenen Akkumulation in der Umwelt von besonderer Bedeutung sind. Dies trifft insbesondere auf die Schwermetalle zu, die von Natur aus in unterschiedlichen Konzentrationen in fossilen Brennstoffen vorkommen und durch Verbrennungsprozesse wieder an die Umwelt abgegeben werden. Beispielsweise gelangen die emittierten Schwermetalle aus der Atmosphäre durch nasse oder trockene Deposition [ALCAMO et al. 1992] sowie durch Kondensation auf den Erdboden. Sie werden von Pflanzen über oberirdische Pflanzensysteme oder durch das Wurzelsystem aufgenommen und werden von Tieren und Menschen hauptsächlich über die Nahrung, aber auch über die Atemwege, aufgenommen [ECE 1994]. Schwermetalle durchlaufen in der Atmosphäre verschiedene chemische Zyklen und werden durch die globalen Luftbewegungen teilweise weiträumig transportiert. So beweisen Messungen von Schwermetallkonzentrationen in Schneefeldern und Eisschichten der Arktis den Zusammenhang zwischen der Zuwachsrate der Schwermetallemissionen in industriellen Regionen und der Entwicklung der Depositionsraten von Schwermetallen in entfernten Gebieten [BOUTRON et al. 1993], [OSPARCOM 1992].

Der Untersuchung des Verhaltens von Schwermetallen in kohlebefeueten Kraftwerken, insbesondere Kohlenstaubfeuerungen, wird seit ca. 25 Jahren große Aufmerksamkeit geschenkt. Zum einen liegt es daran, daß der überwiegende Teil der in der Kohle enthaltenen Spurenelemente zu den Schwermetallen gehört. Zum anderen spielt die Kohle in der weltweiten Energieversorgung eine bedeutende Rolle. So wurden im Jahr 1996 ca. 28 % des weltweiten und 25 % des deutschen Primärenergieverbrauchs durch Kohle abgedeckt. In Deutschland wurden 1996 47 Mio. Tonnen SKE Steinkohle (26 %) und 50 Mio. Tonnen SKE Braunkohle (28 %) von insgesamt 181 Mio. Tonnen SKE Brennstoff zur Stromerzeugung eingesetzt [AG EB 1998], [ISET 1998].

Die Schwermetallströme aus kohlebefeueten Feuerungsanlagen werden oft nur rauchgasseitig untersucht. Entsprechende Emissionsfaktoren sind darüber hinaus nicht ausreichend dokumentiert, so daß ihr Geltungsbereich nicht präzise als Funktion der Anlagen- und Betriebsparameter eingegrenzt ist. Die Erfassung aller Austragspfade von Schwermetallen unter genauer Berücksichtigung der Prozeßparameter erfolgt in Bilanzierungsmeßkampagnen. Hierbei werden etwa an einer definierten Feuerungsanlage alle relevanten ein- und austretenden Schwermetallströme beprobt und quantifiziert. So wurde Anfang der siebziger Jahre erstmals die Verteilung der Spurenelemente aus der Kohle auf alle Stoffströme, die eine Kraftwerksanlage verlassen, bestimmt [KLEIN et al. 1975]. Seither wurden zahlreiche Bilanzierungen (z. B. [FAHLKE 1994], [GUTBERLET et al. 1984], [HANSEN & FISHER 1980], [MEIJ 1989ab], [MESEROLE et al. 1979], [QUANN et al. 1982]) durchgeführt und neue Erkenntnisse über das Schwermetallverhalten während der Verfeuerung sowie der Rauchgasreinigung gewonnen. So wurde im Rahmen stichprobenartiger Messungen an Kohlenstaubfeuerungen festgestellt, daß sich die Schwermetalle aus der Kohle auf die Stoffströme Grobasche bzw. Schlacke, Elektrofilterasche, Reststoffe<sup>1</sup> der Rauchgasentschwefelung und Rauchgas unterschiedlich verteilen.

Die Datenbasis zum Verhalten von Schwermetallen in Kohlefeuerungen weist jedoch eine erhebliche Lückenhaftigkeit auf, da die Bilanzierungsmeßkampagnen meist bei Vollast und während der Verfeuerung einer einzigen Kohlesorte durchgeführt wurden. Beispielsweise wurden während der Spurenelementbilanzierungen von Fahlke [FAHLKE 1994] in den Kesseln der Grosskraftwerk Mannheim AG ausschließlich Kohle einer Zeche (Saarkohle Warndt) verfeuert und die Dampferzeuger im Vollastbetrieb gefahren. Der Einfluß, den unterschiedliche Betriebsbedingungen einer Kraftwerksanlage (z. B. Lastzustand, Kohlesorte) auf die Schwermetallverteilung auf die verschiedenen Stoffströme haben können, wurde hingegen bisher nicht untersucht. Die Verteilung der Schwermetalle auf die verschiedenen Stoffströme kann sich jedoch erheblich in Abhängigkeit vom Grund-, Mittel- und Spitzenlastbetrieb der Dampferzeuger unterscheiden. Neu hinzu kommt der steigende Einsatz von Importkohle in deutschen Kohlekraftwerken. Seit dem Auslaufen des sogenannten Jahrhundertvertrages im Januar 1996 werden neben Steinkohlen aus Deutschland auch solche aus der nördlichen (Nordamerika, Polen) und südlichen Hemisphäre (Südafrika, Australien) verstärkt bei der Dampferzeugung eingesetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der Kohlen ist ihr Verbrennungs- und Emissionsverhalten nur schwierig vorherzusagen. Darüber hinaus kann der Einfluß der Parameter Kohlesorte und Lastzustand auf die Schwermetallemissionen in der Regel nicht durch die Verwendung von Ergebnissen aus den bisher durchgeführten Bilanzierungen quantifiziert werden, da zum einen die Bauweisen der Anlagen nicht vollständig miteinander vergleichbar sind und zum anderen die Betriebsparameter der untersuchten Anlagen während dieser Bilanzierungen konstant gehalten wurden.

Systematische Bilanzierungen der Schwermetallfrachten in Abhängigkeit von der Brennstoffzusammensetzung, dem Aufbau und der Betriebsweise der Feuerungsanlage sind daher notwendig, um die Verteilung der Schwermetallströme auf die verschiedenen Stoffströme im Alltagsbetrieb bei variierender Kohlesorte und wechselnder Last zu ermitteln und, wenn möglich, gezielt beeinflussen zu können.

---

<sup>1</sup> Als Reststoffe werden hier sowohl verwertbare Reststoffe wie Gips aus der Kalksteinwäsche zur Rauchgasentschwefelung als auch andere Nebenprodukte betrachtet. Nach dem am 7. Oktober 1996 in Kraft getretenen Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz werden diese Reststoffe jeweils als „Abfälle zur Verwertung“ bzw. „Abfälle zur Beseitigung“ definiert.

### 1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Änderung der Schwermetallverteilung auf die Verbrennungsprodukte Grobasche, Flugasche und Rauchgas in einer Steinkohle-Trockenfeuerung bei systematischer Variation der Kohlesorte, insbesondere bei der Verfeuerung von Importkohle, und des Lastzustandes untersucht. Dazu werden um den Kessel während der Verfeuerung verschiedener Kohlesorten und bei verschiedenen Lastzuständen für das Halbmetall Arsen und die Schwermetalle Cadmium, Quecksilber, Nickel und Blei Elementbilanzen erstellt. Die Messungen werden hierbei am Kessel 19 (Trockenfeuerung, tangentiale Brenneranordnung, 1150 MW<sub>th</sub>) der Grosskraftwerk Mannheim AG (GKM) durchgeführt. Die Konzentration der betrachteten Metalle wird in der Rohkohle und in den Verbrennungsprodukten Grobasche, Flugasche und Rauchgas bestimmt. In der Flugasche werden die Konzentrationen zusätzlich in Abhängigkeit von der Korngröße ermittelt. Hierbei werden die Abhängigkeiten der Schwermetallströme bezüglich Brennstoffzusammensetzung, Aufbau und Betriebsweise der Feuerungsanlage untersucht. Ergänzend zu den bisher bei Vollastbetrieb und während der Verfeuerung einer Kohlesorte durchgeführten Bilanzierungen stellt dies eine besondere Erweiterung der Datengrundlage zum Schwermetallverhalten in Steinkohlefeuerungen dar.

Die Arbeit dient zur Beantwortung der folgenden Fragestellungen:

- *Verhalten sich die Schwermetalle der verschiedenen Kohlesorten bei der Verbrennung unterschiedlich? Gibt es insbesondere Unterschiede im Schwermetallverhalten zwischen Importkohlen und einheimischen Kohlen?*
- *Verhalten sich die Schwermetalle bei Kohlemischungen anders als bei der Verfeuerung reiner Kohlesorten?*
- *Verhalten sich die Schwermetalle im Teillastzustand anders als im Vollastzustand?*
- *Ergibt sich eine Möglichkeit der gezielten Beeinflussung der Schwermetallströme über die Auswahl der Kohlesorte?*

Zur Erreichung der Zielsetzung wird in der vorliegenden Arbeit folgende Vorgehensweise eingeschlagen (vgl. Abbildung 1-1):

In Kapitel 2 wird das Verhalten von Schwermetallen in steinkohlebefeueten Feuerungsanlagen dargestellt. Aufbauend auf einer begrifflichen und inhaltlichen Abgrenzung des Begriffs „Schwermetall“ werden die Konzentrationen und Verbindungsformen der Schwermetalle in Kohlen dargestellt. Anschließend werden die für das Schwermetallverhalten in Kohlenstaubfeuerungen und in der Rauchgasreinigung ausschlaggebenden chemisch-physikalischen Vorgänge erläutert.

Gegenstand des Kapitels 3 ist die Untersuchung der im Kessel 19 am GKM verfeuerten Kohlen im Hinblick auf das Verhalten der Schwermetalle im Feuerraum. Nach eingehender Analyse der relevanten Parameter für dieses Verhalten wird eine Klassifizierung der verfeuerten Kohlen durchgeführt. Die Klassifizierung dient der Bildung von Kohlegruppen, wobei die Kohlesorten innerhalb einer Gruppe vergleichbare Eigenschaften im Hinblick auf das Verhalten von Schwermetallen im Feuerraum erwarten lassen. Hieraus lassen sich „repräsentative“ Kohlen einzelner Gruppen ableiten, für die das Verhalten von Schwermetallen anschließend experimentell und

theoretisch untersucht wird.

Kapitel 4 stellt die experimentellen Rahmenbedingungen zur Bilanzierung der Schwermetallströme um den Kessel dar. Hierbei wird insbesondere auf die Auswahl der Meßpunkte, die Durchführung der Teilschritte zur Probenahme, –vorbereitung und –analyse und die Erfassung der Massen- und Volumenströme eingegangen. Schließlich werden die Auswertungsgrößen der Bilanzierungen definiert.

In Kapitel 5 erfolgt die Beschreibung der Vorgehensweise und die Auswertung der durchgeführten Schwermetallbilanzierungen. Zunächst wird der Einfluß der Rußblasvorgänge auf die Bilanzierungsergebnisse, insbesondere die Staubbelastung des Rauchgases, die Partikelgrößenverteilung der Flugasche und die Schwermetallkonzentration in der Flugasche untersucht. Anschließend werden die Wiederfindungsraten, die Einbindegrade in die Grobasche und die partikelgrößenabhängige Anreicherung der Schwermetalle in der Flugasche für die durchgeführten Bilanzierungen dargestellt. Für Quecksilber wird zusätzlich der gasförmige Massenanteil untersucht. Es folgt eine Fehlerrechnung mit der Identifizierung und Quantifizierung der relevanten Fehlerquellen während der Bilanzierung. Schließlich werden die Auswirkungen des Anreicherungsverhaltens der Schwermetalle in der Flugasche auf die Verteilung der Schwermetallfrachten in der Gesamtanlage ermittelt. Hierfür wird das in einer vorherigen Untersuchung [RENTZ et al. 1996] entwickelte Schwermetallverteilungsmodell verwendet. Es wird mit Hilfe des Modells eine auf die gesamte Anlage bezogene Stoffstromanalyse einschließlich der Rauchgasreinigung durchgeführt. Die Arbeit umfaßt daher eine auf experimentelle Untersuchungen aufgebaute Modellentwicklung, die als Grundlage für eine Übertragung der Methodik auf andere Anlagen zur Kohleverbrennung dient.

Kapitel 6 befaßt sich mit der Bestimmung der Schwermetallspeziation im Rauchgas. Da diese im Rahmen der Arbeit nicht experimentell ermittelt wird, werden thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen durchgeführt. Dabei wird in einem Temperaturbereich von 100 bis 1600°C untersucht, welchen Einfluß eine variierende Sauerstoff-, Schwefel-, Halogen- und Schwermetallkonzentration in der Kohle auf die Verteilung der Schwermetalle und deren Verbindungen im Rauchgas ausübt. Die thermodynamischen Berechnungen erfolgen nach der Methode der Minimierung der Gibbsschen Enthalpie mit Hilfe des Fließschema-Simulationsprogrammes ASPEN PLUS®.

Kapitel 7 faßt die Ergebnisse der Arbeit zusammen. Die Übertragbarkeit der erzielten Ergebnisse und die daraus abgeleiteten Handlungsempfehlungen werden erläutert.

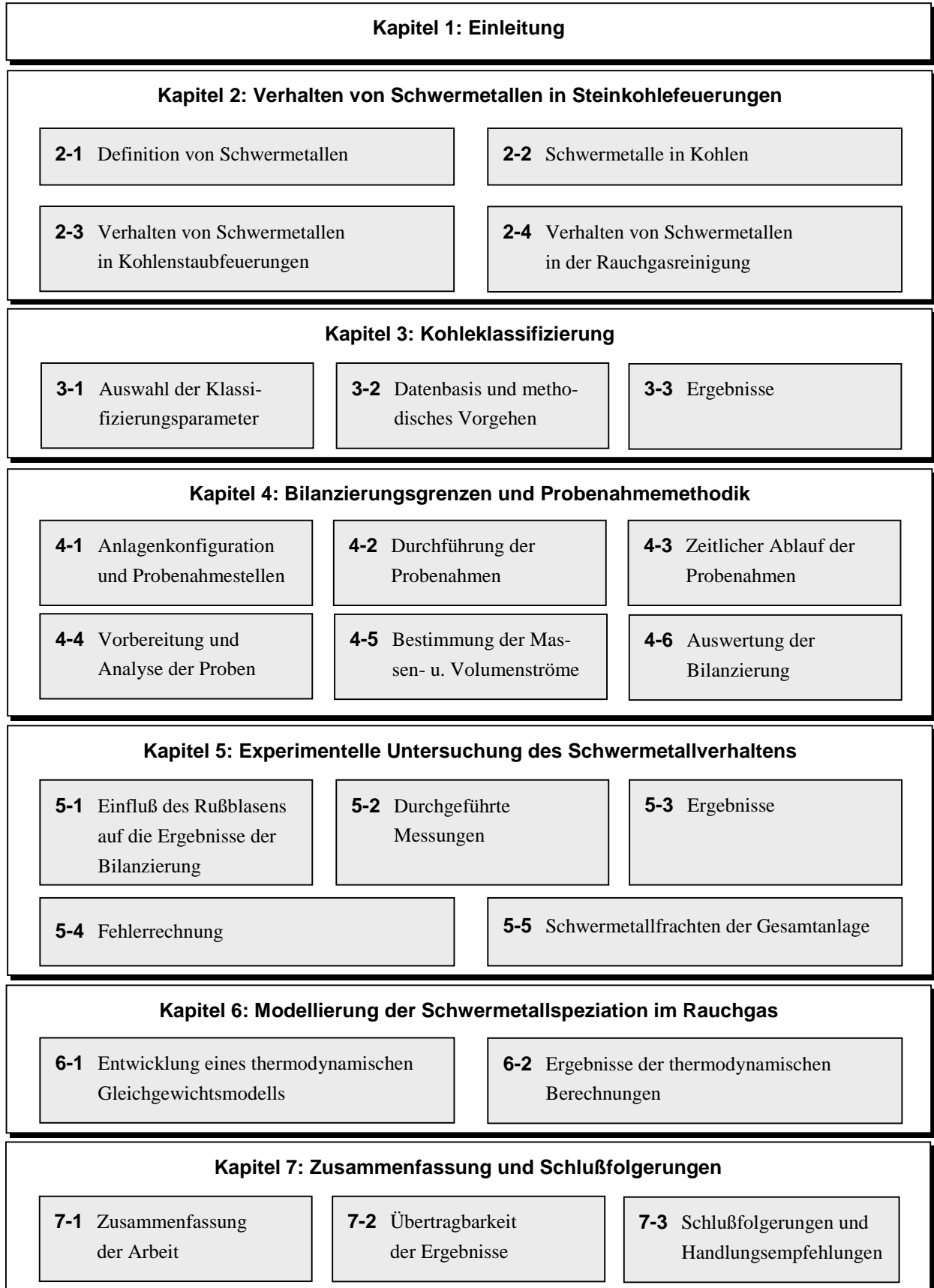


Abbildung 1-1: Aufbau der Arbeit



## **2 Verhalten von Schwermetallen in Steinkohlefeuerungen**

Schwermetalle sind in unterschiedlichen Konzentrationen und Verbindungen in der Kohle enthalten. Sie werden auf dem Weg des Rauchgases durch die Feuerungsanlage zum Kamin auf verschiedene Stoffströme aufgeteilt. Diese Aufteilung hängt entscheidend von den vorherrschenden Bedingungen (Konzentration, Temperatur, etc.), die durch den eingesetzten Brennstoff, die Bauweise und die Betriebsbedingungen der Anlage bestimmt sind, ab. Bei der Bauweise der Anlage muß prinzipiell zwischen dem Einfluß des Verbrennungsprozesses und dem der Rauchgasreinigung unterschieden werden. Im folgenden werden die Ergebnisse der seit Anfang der siebziger Jahre durchgeführten Untersuchungen zusammengefaßt.

### **2.1 Definition von Schwermetallen**

Bislang hat sich in der Literatur keine einheitliche Definition des Begriffs Schwermetall durchgesetzt. In den letzten 30 Jahren haben Forschungsarbeiten folgende Definitionen entwickelt:

Die Encyclopedia of Chemical Science schlug 1964 vor, Elemente mit einer Dichte  $> 4 \text{ g/cm}^3$  als Schwermetalle zu bezeichnen. Lapedes [LAPEDES 1974] schlug 1974 vor, die Grenze auf  $5 \text{ g/cm}^3$  zu erhöhen. Zur gleichen Zeit grenzte Burrel [BURREL 1974] die Schwermetalle durch ein Rechteck ein, das im Periodensystem der Elemente durch Titan, Hafnium, Arsen und Bismut definiert ist (vgl. Abbildung 2-1). Die Dichte der so eingerahmten Stoffe erstreckte sich von  $4,5 \text{ g/cm}^3$  für Titan bis  $22,5 \text{ g/cm}^3$  für Osmium. Diese auf der Basis der Klassifizierung des Periodensystems durchgeführte Abgrenzung enthält 36 Elemente, hauptsächlich Metalle, außer Arsen und Zinn.

Ausgehend vom Reaktionsvermögen der Schwermetalle mit bestimmten Stoffen schlagen weitere Forschungsarbeiten andere Definitionen vor [BOUDENE 1993], [NIEBOER & RICHARDSON 1980], [PEARSON 1968]. In [BOUDENE 1993] werden jene Stoffe als Schwermetalle bezeichnet, die z. B. durch  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung bei unterschiedlichen pH-Werten zur Bildung von schwerlöslichen Sulfiden führen. Nach diesem Kriterium bilden Quecksilber, Blei und Cadmium den Kern dieser Kategorie.

Mit der Weiterentwicklung der Metalltoxikologie wurden oftmals Metalle mit toxischen Eigenschaften als Schwermetalle bezeichnet. Dies gilt jedoch nicht für Beryllium, dessen Toxizität

bekannt ist und das mit einer Dichte von  $1,85 \text{ g/cm}^3$  zu den leichtesten Metallen gehört. [BOUDENE 1993]. Heute versteht man im allgemeinen unter Schwermetallen alle Elemente mit metallischen Eigenschaften, deren Dichte bei 300 K größer als  $5 \text{ g/cm}^3$  ist [FAHLKE 1994]. Hierzu gehören vor allem die Elemente Cadmium, Kupfer, Kobalt, Chrom, Eisen, Quecksilber, Molybdän, Nickel, Blei, Zinn, Vanadium und Zink. Bei Metallen mit kleineren Dichten wird von Leichtmetallen gesprochen (z. B. Aluminium, Titan). Desweiteren werden noch Nichtmetalle (z. B. Brom, Iod) und Halbmetalle (z. B. Arsen, Selenium) unterschieden (vgl. Abbildung 2-1). In dieser Arbeit wird das Halbmetall Arsen gemeinsam mit den anderen Elementen Cadmium, Quecksilber, Nickel und Blei als Schwermetalle bezeichnet.

<b>H</b>																
<i>g</i>	<i>g</i> - gasförmig (273 K; 1,013 bar)															
<b>Li</b>	<b>Be</b>											<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>
<i>LM</i>	<i>LM</i>	<i>SM</i> - Leichtmetall										<i>HM</i>	<i>NM</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
<b>Na</b>	<b>Mg</b>											<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>
<i>LM</i>	<i>LM</i>	<i>NM</i> - Nichtmetall										<i>LM</i>	<i>HM</i>	<i>NM</i>	<i>NM</i>	<i>g</i>
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>
<i>LM</i>	<i>LM</i>	<i>LM</i>	<i>LM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>HM</i>	<i>HM</i>	<i>HM</i>	<i>NM</i>
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>
<i>LM</i>	<i>LM</i>	<i>LM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>HM</i>	<i>HM</i>	<i>NM</i>
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>La*</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>
<i>LM</i>	<i>LM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>HM</i>	<i>NM</i>
* Lanthaniden:			<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Ym</b>	<b>Lu</b>
			<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>	<i>SM</i>

**Abbildung 2-1:** Periodensystem (mit Ausnahme von Edelgasen und Actiniden) [FAHLKE 1994]

## 2.2 Schwermetalle in Kohlen

Schwermetalle stellen den überwiegenden Massenanteil der in fossilen Brennstoffen enthaltenen Spurenelemente dar. Als Spurenelement werden üblicherweise die Elemente bezeichnet, deren Konzentrationen im Brennstoff unter  $100 \text{ mg/kg}$  ( $0,01 \text{ Gew.-%}$ ) liegen<sup>1</sup>. Die umfassendere Bezeichnung „Spurenelement“ beinhaltet auch die hier zu betrachtenden Schwermetalle. Daher wird in diesem Kapitel die allgemeinere Bezeichnung Spurenelement verwendet.

<sup>1</sup> Nebenelemente: Konzentrationen von 100 bis 10000 mg/kg (0,01 bis 1,0 Gew.-%)  
Hauptelemente: Konzentrationen  $> 10 \text{ g/kg}$  ( $> 1 \text{ Gew.-%}$ )



### 2.2.1 Herkunft und Verbindungsformen der Schwermetalle in der Kohle

Das Vorkommen von Spurenelementen in Kohlen ist eng mit der Entstehungsgeschichte der Kohle verknüpft [KAUTZ 1984, S. 59], [SMITH 1980, S. 65f]. Die Spurenelementkonzentration wird insbesondere durch mögliche Einlagerungen von Spurenelementen während des Wachstums des pflanzlichen Materials vor der eigentlichen Kohlebildung sowie durch Anreicherungsvorgänge mit Komplexbildung während der Kohlebildung bzw. der Zersetzung vom pflanzlichen Material bestimmt. Weitere Mechanismen wie Verwachsungen mit angrenzendem Gestein und Kohleverwitterung können ebenso zum Einschluß von Elementen führen.

Im allgemeinen sind die Spurenelementgehalte weitgehend unabhängig voneinander. Untersuchungen an nordamerikanischen Kohlen haben jedoch eine hohe Korrelation (Bestimmtheitsmaß  $r^2 = 0,93$ ) zwischen dem gemeinsamen Auftreten von Zn und Cd festgestellt [RUCH et al. 1974]. In [KIRSCH et al. 1980, S. 816ff] wurde für deutsche, polnische und südafrikanische Kohlen ebenfalls die Vergesellschaftung von Zn und Cd festgestellt. Es wurde festgestellt, daß das Element Cadmium partiell das Zink in der Zinkblende (ZnS) ersetzt hat [RAASK 1985b, S. 104].

Die Bindungsform von Spurenelementen in Kohlen wurde eingehend von Raask [RAASK 1985b] und Swaine [SWAINE 1990] untersucht. Es stellte sich heraus, daß die Spurenelemente sich sowohl in der organischen Brennstoffsubstanz als auch in den anorganischen Mineralbestandteilen, hauptsächlich in der Kohleasche (vgl. Abbildung 2-2 und 2-3) befinden (vgl. auch [KIRSCH et al. 1980], [SMITH 1980]). Dies ist von hoher Relevanz, da sowohl die Kohlebestandteile selbst, als auch die chemische Bindungsform der Spurenelemente in den Kohlebestandteilen das Verhalten der Spurenelemente während der Verbrennung bestimmen (vgl. Abschn. 2.3). Nach Raask [RAASK 1985b, S. 108] hängt die Verteilung der Spurenelemente zwischen der organischen Brennstoffsubstanz und den mineralischen Bestandteilen entscheidend von dem Inkohlungsgrad bzw. dem Alter der Kohle ab.

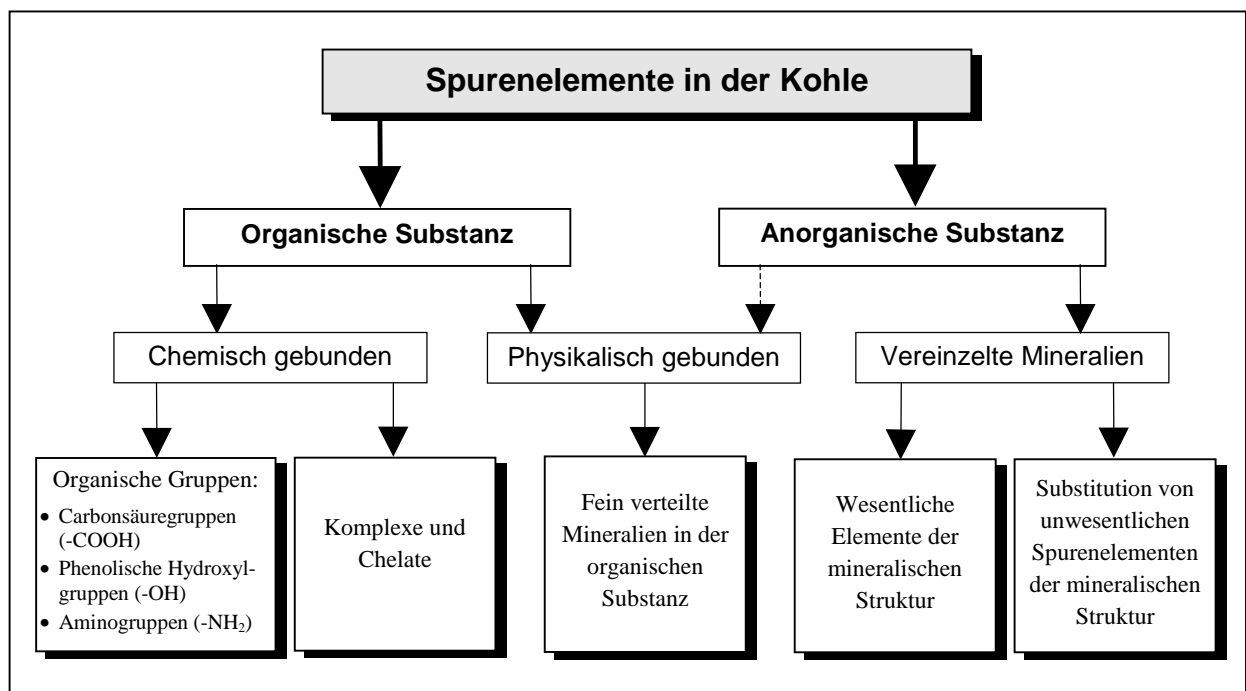


Abbildung 2-2: Bindungsformen der Spurenelemente in der Kohle [CLARKE & SLOSS 1992]

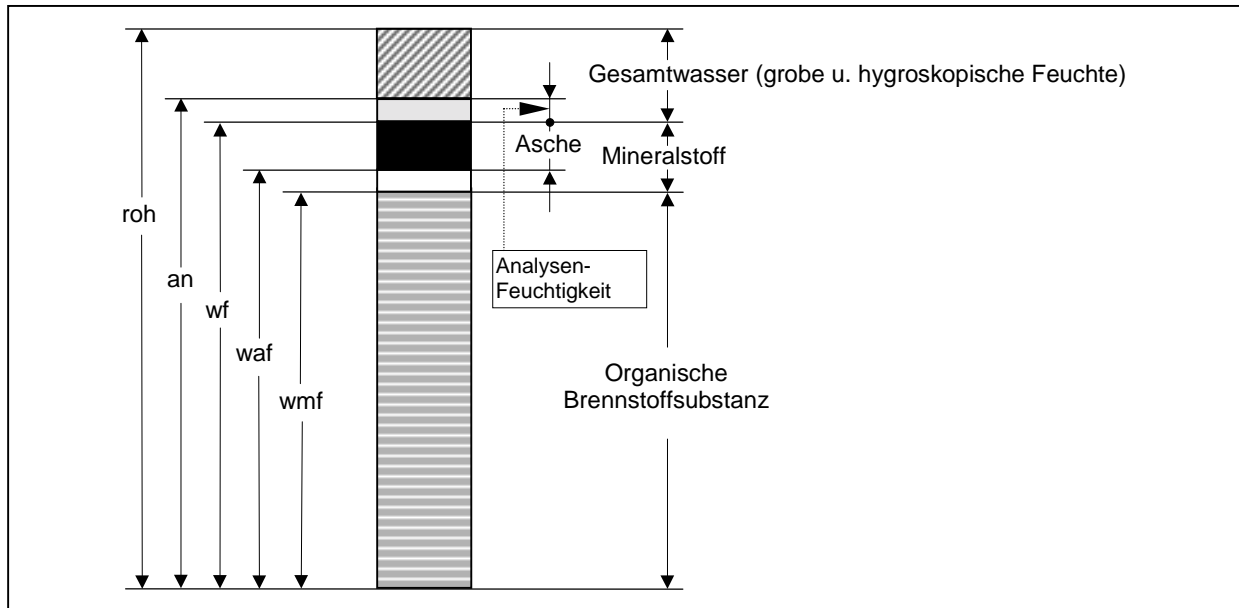


Abbildung 2-3: Bestandteile und Bezugszustände der Kohle [RUHRKOHLLE 1984]

### 2.2.1.1 Spurenelemente in der organischen Brennstoffsubstanz

Spurenelemente können entweder chemisch oder physikalisch an der organischen Brennstoffsubstanz gebunden sein (vgl. Abbildung 2-2). Die an der organischen Brennstoffsubstanz *physikalisch* gebundenen Spurenelemente liegen dort als fein verteilte Mineralien mit einem Durchmesser unterhalb von  $0,01\ \mu\text{m}$  vor. Es wird vermutet, daß sie den Großteil der in der organischen Substanz vorkommenden Spurenelemente darstellen. Die *chemisch* gebundenen Spurenelemente treten als leichtflüchtige metallorganische Verbindungen wie Metallcarbonyle, -alkyle, -porphyrine, -chelate und -organohydride auf. Die Metallchelate stellen höchstwahrscheinlich die bedeutendste Kategorie aufgrund des hohen Aufkommens von chelatbildenden Strukturen in der Kohle (phenolische Hydroxylgruppen (-OH), Carbonsäuregruppen (-COOH), und Aminogruppen (-NH<sub>2</sub>)) dar. Spurenelementkationen (z. B. Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) können auch in Huminen vorliegen [KIRSCH et al. 1980, S. 814], [SMITH 1980, S. 71].

Die Neigung von Spurenelementen, mit der organischen Brennstoffsubstanz vergesellschaftet aufzutreten, wird durch die sogenannte *organische Affinität* gekennzeichnet. Diese wird experimentell durch Setzverfahren (sog. „float-sink-tests“) untersucht, die die Dichteunterschiede zwischen mineralischen (z. B. Pyritdichte: ca.  $5\ \text{g/cm}^3$ ) und organischen Kohlebestandteilen (Dichte:  $1,1$  bis  $1,5\ \text{g/cm}^3$ ) ausnutzen.

Nach Untersuchungen an Kohlen aus dem Illinois-Becken wurde für Vanadium eine hohe organische Affinität und für Arsen, Cadmium und Zink eine geringe organische Affinität festgestellt [GLUSKOTER 1976], [GLUSKOTER et al. 1977]. Die Elemente Cr, Cu, Ni und Se haben eine Zwischenstellung und weisen sowohl eine organische als eine anorganische Affinität auf. Die geringe organische Affinität von Zn wurde auch von Zubovic [ZUBOVIC 1966] bei nordamerikanischen Kohlen festgestellt.

Von Gluskoter [GLUSKOTER et al. 1977] wurde beobachtet, daß viele Spurenelemente mit geringer organischer Affinität (sowohl lithophile als auch chalkophile Elemente<sup>1</sup>) durch die Entfernung von Aschebildnern und Pyrit während der Rohkohlenaufbereitung gut „ausgewaschen“ bzw. in ihrem Gehalt durch Setzverfahren reduziert werden. Die Waschbarkeit der Kohlen bzw. der Ausmaß einer möglichen Reduzierung der Mineralien und damit auch der Spurenelemente ist hierbei abhängig von dem einzelnen Mineral, seiner Größe und seiner Verteilung in den Kohlenbestandteilen. Nach [FORD et al. 1976], [KAUTZ et al. 1984], [RUCH et al. 1974] sind für die Spurenelemente As, Cd, Co, Cr, Cu, F, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, V und Zn signifikante Reduzierungen ihrer Gehalte durch die zur Brennstoffentschwefelung bzw. Pyritabtrennung verwendeten Setzverfahren erzielbar<sup>2</sup>.

Spurenelemente mit hoher organischer Affinität können jedoch auch hohe Gehalte in der anorganischen Kohlesubstanz aufweisen. Die organische Affinität von Spurenelementen kann in Abhängigkeit von der Kohleprovenienz stark variieren. Ihre experimentelle Bestimmung ist aufgrund wechselnder Dichte verschiedener Materialien, unterschiedlicher Korngrößenverteilung der Kohlen und nicht repräsentativer Probenahme mit einer hohen Ungenauigkeit behaftet [SMITH 1980].

### **2.2.1.2 Spurenelemente in der anorganischen Brennstoffsubstanz**

In der mineralischen Brennstoffsubstanz werden Spurenelemente insbesondere an mineralischen Eisensulfiden (Pyrit) sowie Tonmineralien gebunden und sind in Form feinverteilter Sulfide, Arsenide, Selenide und Telluride vorhanden [KIRSCH et al. 1981, S. 483]. Ihre kristalline Struktur entspricht der der Bleiglanz-Reihe (PbS), der Kupferkies-Reihe (CuFeS<sub>2</sub>) oder der Zinkblende (ZnS). Spurenelementkationen, -anionen oder Komplexionen können des weiteren an der Oberfläche von Tonmineralien adsorbiert werden, die einen Großteil der anorganischen Substanz der Kohlen bilden [KIRSCH et al. 1980, S. 814]. Der Massenanteil der Spurenelemente beträgt nur etwa 1,0 Gew.-% der gesamten anorganischen Substanz der Kohlen [KIRSCH et al. 1981, S. 483].

## **2.2.2 Konzentrationen der Spurenelemente in Steinkohlen**

In Tabelle 2-1 sind Ergebnisse von Spurenelementanalysen an deutschen und europäischen Steinkohlen aus der Literatur zusammengestellt. In der Bundesrepublik Deutschland wurden in den letzten 20 Jahren systematisch Spurenelementanalysen an deutschen Steinkohlen durchge-

---

<sup>1</sup> Nach der geochemischen Klassifizierung von Goldschmidt [GOLDSCHMIDT 1934] haben lithophile Elemente wie Ni, V, Cr, Cu eine hohe Affinität für Sauerstoff und sind vorzugsweise in alumosilikatischen Mineralien gebunden. Chalkophile Elemente wie As, Pb, Se, Zn haben eine hohe Affinität für Schwefel und sind vorzugsweise in sulfidischen Erzen gebunden.

<sup>2</sup> Weitere physikalische Trennverfahren zur Sortierung der Stoffkomponente nutzen die Unterschiede in den Oberflächeneigenschaften (Kohle ist hydrophob, mineralische Verunreinigungen sind hydrophil) [CLARKE & SLOSS 1992]. Auch magnetische Trennverfahren wurden entwickelt [TAUBER 1988], bei denen die unterschiedlichen Suszeptibilitäten zwischen Kohle (i. a. diamagnetisch) und bestimmten Mineralien (Pyrit ist paramagnetisch) ausgenutzt werden.

führt [GERHARD et al. 1985], [GOETZ et al. 1981], [KAUTZ et al. 1975a], [KAUTZ 1984], [KAUTZ et al. 1984], [KIRSCH et al. 1980], [PICKHARDT 1989]. Von Kautz wurden 27 verschiedene Kohlesorten (15 Ruhrkohlen, 4 Saarkohlen, 3 Ibbenbürener Kohlen, 2 Mischkohlen verschiedener Provenienzen, 2 polnische Kohlen, 1 südafrikanische Kohle) in Form aufwendiger Ringversuche auf ihre Spurenelementgehalte untersucht [KAUTZ et al. 1975a]. Neue Analysen wurden 1984 durchgeführt und es wurden, außer im Falle von Cadmium, nur geringfügige Abweichungen von den ersten Analyseergebnissen festgestellt [KAUTZ et al. 1984, S. 332]. Sie gelten daher als repräsentativ für deutsche Steinkohle [GREFEN et al. 1984], [GREFEN et al. 1985].

Vergleiche der Spurenelementkonzentrationen einer „typischen“ Steinkohle (Wassergehalt (roh): 6 Gew.-%; Mineralstoffgehalt (roh): 8 Gew.-%; Heizwert (roh): 29 MJ/kg) und der Erdrinde zeigen, daß sie sich nicht wesentlich unterscheiden [SMITH 1980, S. 69]. Nur die Elemente Arsen (Faktor 10), Cadmium (Faktor 5) und Selen (Faktor 60) sind in der untersuchten Kohle gegenüber der Erdkruste angereichert.

**Tabelle 2-1:** Mittlere Spurenelementkonzentrationen in europäischen Steinkohlen (wf) in [mg/kg]

Element	BRD					Belgien	Frankreich	UK	Bandbreite Europa
	[KAUTZ et al. 1975]	[GOETZ et al. 1981]	[HEINRICHS et al. 1984] 9 % Asche	[HEINRICHS et al. 1984] 14 % Asche	[PICKHARDT 1989] < 10 % Asche (Ruhrkohlen)				
<b>As</b>	13,6	14,5	12	13	4	6,5	9,7	16,8	1,46-63,4
<b>Cd</b>	0,3	0,5	1,7	1,9	< 0,5	0,5	0,5	0,3	0,01-0,56
<b>Cr</b>	26,5	25	15	21	10	60	36	32	6,4-260
<b>Cu</b>	33	33	19	31	20	42	8,4	18	0,28-43,5
<b>Hg</b>	0,2	0,4	0,35	0,36	< 0,5	0,38	0,2	0,28	0,025-1
<b>Ni</b>	45	45	30	32	25	55	38	38	k. A.
<b>Pb</b>	68	68	25	40	14	85	44	22	9,0-50,7
<b>Se</b>	1,9	1,5	1,6	2,3	k. A.	1,6	1,3	2,8	0,3-5,05
<b>V</b>	75	75	37	52	30	72	65	48	20-121
<b>Zn</b>	81	73	61	90	35	165	172	57	4,5-405

## **2.3 Verhalten von Schwermetallen in Kohlenstaubfeuerungen**

Der Verbrennungsprozeß verursacht eine Verteilung der Schwermetalle auf die Stoffströme innerhalb der Feuerungsanlage, die weitgehend durch Verflüchtigung, Kondensation und Anreicherung der Schwermetalle in der Flugasche bestimmt wird. Der Einfluß kohlespezifischer Parameter auf das Verhalten von Schwermetallen wird in Abschnitt 3.1 detailliert dargestellt. In diesem Abschnitt werden die chemisch-physikalischen Vorgänge, die die Schwermetalle bei der Kohlenstaubverbrennung und in der Rauchgasreinigung durchlaufen, erläutert. Zunächst wird die bei Staubfeuerungen untersuchte Verflüchtigung der Schwermetalle betrachtet. Anschließend werden die bei Abkühlung der Rauchgase auftretenden Kondensations- und Anreicherungsvorgänge an der Oberfläche der Flugaschepartikel erläutert.

### **2.3.1 Verflüchtigung der Elemente**

Durch den Verbrennungsvorgang werden vor allem die leichter flüchtigen Schwermetalle freigesetzt. Durch ihre fein verteilte Form in der organischen Substanz (Mineraleinschlüsse  $\leq 0,01 \mu\text{m}$ , vgl. Abschn. 2.2.1) können jedoch auch solche Schwermetalle beim Abbrand der Kohlepartikel freigesetzt werden, die weniger zur Verflüchtigung neigen. Im Gegensatz dazu wird auch ein bestimmter Anteil von flüchtigen Schwermetallen in die Ascheschmelze eingebunden. Smith [SMITH 1980, S. 58] nimmt zur Erklärung an, daß die Verflüchtigung nicht zu einer Gleichgewichtseinstellung führt. Die Elemente können wegen kurzer Aufenthaltszeiten in Zonen hoher Temperatur nicht zur Oberfläche der festen oder flüssigen Partikel diffundieren und werden direkt in die erstarrende Glasmatrix eingebunden.

Unter Verflüchtigung der Schwermetalle wird in erster Linie ihre Verdampfung verstanden. Es können auch Sublimations- und/oder Desorptionsvorgänge bei der Verflüchtigung von Schwermetallen auftreten [TAUBER 1988, S. 103].

Wichtige und zum Teil zusammenhängende Einflußgrößen auf das Verflüchtigungsverhalten der Schwermetalle sind [KRZIKALLA 1993, S. 21f], [FAHLKE 1994, S. 23]:

- die Zusammensetzung der Einsatzkohle,
- die Aschezusammensetzung,
- die Art der Einbindung des Elementes in die Kohlestruktur (organische Affinität),
- die Reaktionsatmosphäre (oxidierend/reduzierend),
- die Verweilzeit der Flugaschepartikel in Zonen hoher Temperatur,
- die Aufheizrate und thermische Leitfähigkeit der Kohlepartikel,
- das Temperaturprofil im Kessel,
- der Partial- und Dampfdruck eines Elementes und seiner Verbindungen,
- die Zugabe von Sorbentien zur Schwefel- oder Alkalieinbindung.

Bei organisch gebundenen Schwermetallen bzw. Schwermetallen mit hoher organischer Affinität (vgl. Abschn. 2.2.1) wird vermutet, daß diese leichter als die in der anorganischen Substanz enthaltenen Schwermetalle freigesetzt werden. Dies liegt zum einen daran, daß sie in der organischen Kohlesubstanz in Form fein verteilter Mineraleinschlüsse vorhanden sind, zum anderen auch daran, daß sie dort als leichtflüchtige metallorganische Verbindung vorliegen können. Diese Untersuchungen lassen jedoch nicht den Schluß zu, daß eine hohe organische Affinität in jedem Fall mit einem hohen Verflüchtigungsgrad einhergeht.

Von besonderer Bedeutung für die Verflüchtigung der Schwermetalle ist die Prozeßtemperatur im Zusammenhang mit dem zugehörigen Dampfdruck des Elementes. Je nach Brennstoffqualität (ballastarme oder -reiche Kohle), Feuerungsart (Trockenfeuerung oder Schmelzfeuerung) und Betriebsführung (Flugascherückführung bei Schmelzfeuerungen) wird die Freisetzung der Schwermetalle von der Temperatur mehr oder weniger stark beeinflusst, was für ihren Verbleib in den Verbrennungsprodukten (Kesselasche oder Schlacke, Rauchgase) von entscheidender Bedeutung ist [MAIER et al. 1992, S. 439].

Bei der Verflüchtigung der Schwermetalle bilden sich überwiegend Schwermetallverbindungen. In oxidierender Atmosphäre (Verbrennung mit Luftzahl  $\lambda \geq 1$ ) bilden sich vorzugsweise die Oxide der Elemente, in geringerem Maße auch Sulfide, Sulfate, Carbonate und Silikate. Im Vergleich dazu entstehen in reduzierender Atmosphäre (Vergasung oder Verbrennung mit unterstöchiometrischer Luftmenge<sup>1</sup>) vorwiegend Sulfide, Chloride, Carbonyle und Hydride [KRZIKALLA 1993]. Die Analyse der chemischen Verbindungsformen der Schwermetalle im Rauchgas erweist sich derzeit als meßtechnisch schwierig (Vielfältigkeit der Verbindungen, Inhomogenität des Rauchgasstromes) und ist mit einer hohen Ungenauigkeit behaftet. Desweiteren sind die realen chemischen Reaktionen in ihrem exakten Ablauf nicht bekannt, so daß eine theoretische Berechnung der sich bildenden Schwermetallverbindungen nur annähernd über thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen möglich ist (vgl. Abschn. 6.1).

Der Siedepunkt einer Schwermetallverbindung kann sich erheblich von dem des elementaren Schwermetalls unterscheiden (vgl. Abbildung 2-4). So haben die Chloride von Arsen, Quecksilber und Nickel ( $\text{AsCl}_3$ : 130°C;  $\text{HgCl}_2$ : 302°C;  $\text{NiCl}_2$ : 987°C) einen niedrigeren Siedepunkt als die entsprechenden elementaren Metalle (As: 610°C; Hg: 356°C; Ni: 2732°C), während für Cadmium das Chlorid einen höheren Siedepunkt besitzt als die elementare Form ( $\text{CdCl}_2$ : 967°C, Cd: 765°C). Der Einfluß der Elemente Chlor und Schwefel auf die Verflüchtigung von Metallverbindungen wird detailliert in Abschnitt 3.1 erläutert. Die Verflüchtigung der Schwermetalle läßt sich jedoch nicht allein durch Angabe der Siedepunkte der Verbindungen erklären. Weitere Ausführungen hierzu finden sich in Abschnitt 2.3.4.

---

<sup>1</sup> Die Verbrennung bei unterstöchiometrischer Luftmenge findet beispielsweise im Falle einer gestufter Brennstoff- und Luftzuführung satt.

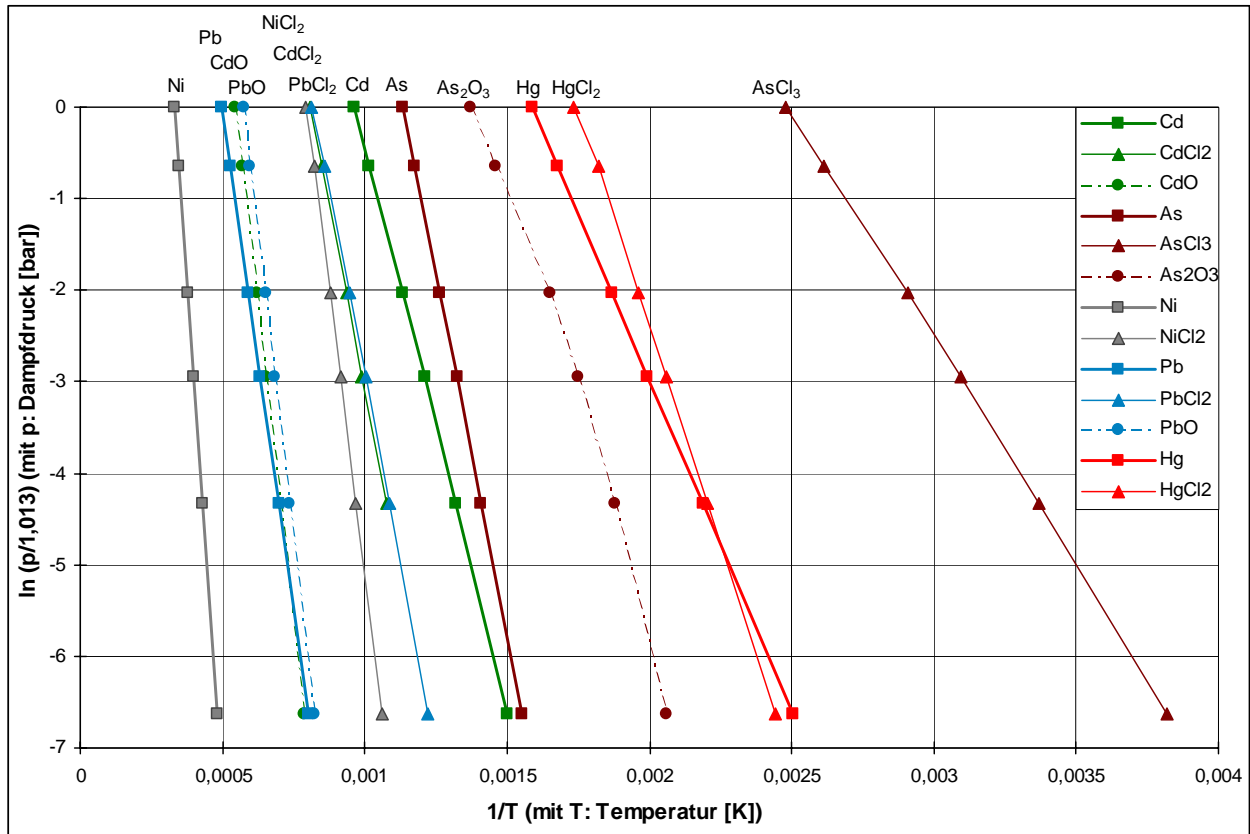


Abbildung 2-4: Dampfdruckkurven einiger Spurenelemente und Spurenelementverbindungen [CRC HANDBOOK 1973]

### 2.3.2 Kondensation der Elemente

Während der Abkühlung der Rauchgase kann es zu einer Kondensation der gasförmig vorliegenden Schwermetalle kommen. Als Kondensationsflächen kommen hauptsächlich die vom Gasstrom mitgeführten Flugaschepartikel in Betracht, da diese einen intensiven Kontakt mit dem Rauchgas haben [SMITH 1980], [SMITH & BAER 1983]. Weitere Kondensationsflächen sind die Wandungen der Heizflächen des Dampferzeugers oder des Luftvorwärmers.

Zusätzlich zu der heterogenen Kondensation an Flugaschepartikeln kann auch in geringem Umfang eine homogene Kondensation (homogene Keimbildung) aus verflüchtigtem Material erfolgen. In [MCNALLAN et al. 1981] wird die homogene Kondensation von Schwermetalloxiden, mit Bleioxid (PbO) als Vertreter, untersucht. Wegen der niedrigen PbO-Konzentration im Abgas und dessen hoher Flüchtigkeit kann erst eine Kondensation statt finden, wenn die Rauchgastemperatur ca. 1000 K erreicht hat. Die Abkühlungsgeschwindigkeit des Rauchgases ist zu diesem Zeitpunkt kleiner geworden (< 500 K/s, Bereich der Berührungsheizflächen) und reicht nicht aus, einen für die homogene Kondensation notwendigen übersättigten Zustand des PbO im Rauchgas herbeizuführen. Darüber hinaus befindet sich im Rauchgas eine hohe Anzahl von Partikeln, z. T. aus der bei höheren Temperaturen stattfindenden homogenen Kondensation von

z. B.  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ <sup>1</sup>, die im weiteren Verlauf der Abkühlung als Keime für die heterogene Kondensation von  $\text{PbO}$  dienen. Die homogene Kondensation ist demnach für höher flüchtige Schwermetallverbindungen höchst unwahrscheinlich [MCNALLAN et al. 1981, S. 59].

Der (thermodynamisch) kondensierbare Anteil eines Schwermetalls hängt von seinem Partialdruck und seinem temperaturabhängigen Dampfdruck ab. Für die Kondensation der Schwermetalle ist daher das Temperaturniveau von entscheidender Bedeutung. Darüber hinaus ist die Kondensation kinetisch beeinflusst. Die kinetische Komponente hängt von der Partikelgröße, insbesondere von der Knudsenzahl<sup>2</sup> ( $\text{Kn}$ ) der Partikel, ab. Für Partikel mit einem Durchmesser ( $d$ ) größer als die freie Weglänge der kondensierbaren Moleküle ( $\lambda$ ) ( $d \gg \lambda$ ,  $\text{Kn} \ll 1$ , Kontinuum-Bereich), hängt die Depositionsrate der dampfförmigen Schwermetallverbindungen auf die Partikeloberfläche von deren Diffusion entlang des Konzentrationsgradienten [MCNALLAN et al. 1981, S. 49] ab. Partikel mit einem Durchmesser kleiner als die freie Weglänge der Moleküle ( $d \ll \lambda$ ,  $\text{Kn} \gg 1$ , Bereich der freien Moleküle) diffundieren stochastisch durch die Rauchgase und sind nicht von einem Konzentrationsgradienten umgeben. Die Depositionsrate der dampfförmigen Moleküle hängt hier von der Stoßfrequenz zwischen den kondensierbaren Molekülen und den Partikeln ab. Die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes wird hier durch die Brownsche Molekularbewegung erhöht.

Von [TILLMANN 1994] wird vermutet, daß ein höherer Rohgasstaubgehalt bzw. ein höheres Angebot an Kondensationskeimen die Kondensation fördern kann. Eine höhere Turbulenz der Rauchgase fördert darüber hinaus auch die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes zwischen Flugaschepartikeln und gasförmigen Schwermetallen [TILLMANN 1994, S. 50].

Die Dicke der gebildeten Oberflächenschichten der kondensierten Schwermetalle ist weitgehend unabhängig vom Partikeldurchmesser und beträgt ca.  $0,05 \mu\text{m}$  [LINTON et al. 1976]. Dies hat daher auf die Korngrößenverteilung der Flugasche einen vernachlässigbaren Einfluß [CAMPBELL et al. 1979], [SAROFIM et al. 1977].

Schwermetalle können zusätzlich zu Kondensationsvorgängen auch durch Desublimation oder Sorptionsvorgänge von Flugaschepartikeln aufgenommen werden [TAUBER 1988, S. 112]. So führen Sorptionsvorgänge, insbesondere an porösen Kokspartikeln, zur Anwesenheit von Quecksilber in der Flugasche, obwohl es aufgrund der vorhandenen Rauchgastemperaturen und seines hohen Dampfdrucks vollständig gasförmig vorliegen sollte [LINDAU 1983]. Hierbei kommen nach [ZYGARLICHE & GALBREATH 1998, S. 518] sowohl Physisorption- als auch Chemisorptionsvorgänge in Betracht.

---

<sup>1</sup> Die homogene Kondensation (homogene Keimbildung) aus verflüchtigtem  $\text{SiO}_2(\text{g})$  oder  $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{g})$  kann erfolgen, sofern eine Abkühlgeschwindigkeit  $> 600 \text{ K/s}$  zur Erreichung eines übersättigten Zustandes der jeweiligen Komponenten im Rauchgas vorhanden ist [MCNALLAN et al. 1981]. Die Wahrscheinlichkeit der homogenen Keimbildung erhöht sich mit zunehmender Temperatur und abnehmender Partikeldichte [SMITH 1980, S. 102].

<sup>2</sup> Der Bereich der freien Moleküle ist definiert durch die Knudsenzahl  $\text{Kn} \gg 1$  mit  $\text{Kn} = 2\lambda/d$  und  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge (engl. mean free path) der Moleküle. Dieser Bereich wird durch die kinetische Gastheorie, insbesondere die molekulare Stoßtheorie beschrieben. Der Kontinuum-Bereich, oder auch Stokes-Bereich, ist definiert durch  $\text{Kn} \ll 1$ . In diesem Bereich gelten die Gesetze der Strömungslehre. Die mittlere freie Weglänge eines Moleküls ist der Weg, den ein Teilchen im Mittel zwischen zwei Stößen zurücklegt [ATKINS 1990, S. 658] und errechnet sich zu [BAERNS et al. 1992, S. 74]:

$$\lambda = \frac{V_{\text{mol,p}}}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot F^2 \cdot N_A} \quad [\text{m}] \quad \text{Mit } V_{\text{mol,p}}: \text{ Molvolumen beim Druck } p; F: \text{ Molekülquerschnitt; } N_A: \text{ Avogadro-Konstante}$$



### 2.3.3 Anreicherung der Elemente im Feinkornbereich

Die gasförmig vorliegenden Schwermetalle kondensieren vorwiegend auf der Oberfläche der Flugaschepartikel. Die heterogene Kondensation der verflüchtigten Schwermetalle erfolgt, bedingt durch ihre große spezifische Oberfläche<sup>1</sup>, bevorzugt an kleinen Partikeln (Partikeldurchmesser  $< 5 \mu\text{m}$ ). Desweiteren bewirkt das große Oberflächen-Volumen-Verhältnis der kleinen Partikel eine schnellere Abkühlung der kleinen Partikel gegenüber größeren. Damit nimmt der Dampfdruck des Elementes an der Partikeloberfläche schneller ab und die Kondensationsrate steigt. Es kommt zu einer Korngrößenabhängigen Anreicherung der kondensierten Schwermetalle an der Oberfläche von Flugaschepartikeln.

Experimentelle Untersuchungen an steinkohlebefeuerten Kesseln (Trocken- und Schmelzfeuerungen) in den siebziger Jahren [COLES et al. 1979], [GORDON 1974], [KAAKINEN et al. 1975], [MESEROLE et al. 1979], [NATUSCH et al. 1974], [ONDOV et al. 1979] zeigten eine eindeutige Korngrößenabhängigkeit des Gehaltes an Schwermetallen in der Flugasche. Neuere Untersuchungen von [BALTES & RIEPE 1982], [LÜTZKE et al. 1987], [TAUBER 1988] stehen im Einklang mit diesen Ergebnissen. Theorien, die Anfang der siebziger Jahre auf der Basis solcher Meßergebnisse formuliert wurden, erklärten den Anreicherungsmechanismus durch Verdampfungs- und Kondensationsvorgänge und schlossen Zerkleinerungs- und Agglomerationsvorgänge nach Verlassen des Feuerraumes aus. Sie sagten eine ständige Erhöhung der Schwermetallkonzentrationen mit abnehmendem Partikeldurchmesser voraus.

In [SMITH 1980] wird die Schwermetallanreicherung in Partikeln mit einem Durchmesser (Mediandurchmesser der Längenverteilung) zwischen  $0,15$  und  $200 \mu\text{m}$  untersucht. In den bis zu diesem Zeitpunkt durchgeführten Untersuchungen betrug der Durchmesser der kleinsten Kornfraktion etwa  $0,3 \mu\text{m}$ . Er stellte fest, daß für Partikel kleiner als  $1,5 \mu\text{m}$  die Konzentration einer Vielzahl von Elementen unabhängig vom Korndurchmesser ist (vgl. Abbildung 2-5). Er erklärte dieses Phänomen durch die Bildungsmechanismen von Feinststaubfraktionen, die zur Überlagerung von Kondensations- und Adsorptionseffekten durch Berst- und Agglomerationsvorgänge der Flugaschepartikel führen. Smith nimmt an, daß die Submikrometerpartikel überwiegend aus den Resten zerborstener Cenosphären<sup>2</sup> oder Plerosphären<sup>3</sup> bestehen. Nach [FISHER et al. 1976] wird das Bersten der Teilchen durch die sinkende Viskosität der Kornwandungen bei hoher Temperatur verursacht (vgl. auch [RAASK 1968], [RAASK 1985a, S. 71ff], [RAMSDEN 1969],

---

<sup>1</sup> Am Filterstaub einer Schmelzfeuerung wurden in [HOLZAPFEL & BAMBAUER 1985] folgende Oberflächenbeiträge von Partikeln berechnet: Partikeln mit Durchmesser  $\geq 10 \mu\text{m}$ : Oberflächenbeitrag von wenigen  $\text{cm}^2/\text{cm}^3$  (Volumenanteil: 1 bis 6 %); Partikeln mit Durchmesser  $\leq 1 \mu\text{m}$ : Oberflächenbeitrag von ca.  $1 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  (Volumenanteil  $\leq 2$  Promille) (vgl. auch [AMANN & NÜESCH 1994]).

<sup>2</sup> Cenosphären sind große hohle Flugaschepartikel ( $20$  bis  $200 \mu\text{m}$ ), die durch Gasbildung ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ) in den Partikeln beim schnellen Erhitzen entstehen. Hierdurch kommt es zu einem Aufblasen („ballooning“) der flüssigen Aschetropfen [FISHER et al. 1976], [SMITH 1980]. Der Massenanteil von Cenosphären beträgt zwischen  $< 0,01$  und ca. 5 Gew.%. Aufgrund der kleineren Dichte dieser Partikel entspricht dies einem Volumenanteil von bis zu 20 Vol.-% [RAASK 1968, S. 339]. Die Bildung von Cenosphären hängt von der Temperatur, der Aufheizgeschwindigkeit der Flugaschepartikel, den Verbrennungsbedingungen und der Kohlezusammensetzung, insbesondere vom Eisengehalt der Kohle [RAASK 1985a, S. 71ff] (vgl. Abschn. 3.1.5), ab. Von großer Bedeutung ist die Temperatur. Padia [PADIA 1976, S. 204] beobachtete für Stein- und Braunkohlen unter Laborbedingungen bei  $1225^\circ\text{C}$  ein Maximum im Massenanteil der Cenosphären von ca. 6 Gew.-%. In [RAASK 1968, S. 344] wird an Großfeuerungsanlagen ein Maximum der Cenosphärenbildung bei  $1400^\circ\text{C}$  beobachtet.

<sup>3</sup> In Plerosphären sind  $5$  bis  $100$  feste Partikel von  $5$  bis  $10 \mu\text{m}$  Größe eingeschlossen, deren Entstehung ebenfalls internen Gasfreisetzungsvorgängen zugeordnet wird.

[RAMSDEN & SHIBAOKA 1982]). Die dadurch entstehenden Splitter (ca. 0,01-1  $\mu\text{m}$ ) agglomerieren zum Teil zu größeren Partikeln. Nach Smith kann die Kondensation verflüchtigter Elemente vor, während oder nach dem Bersten und dem Zusammenschluß zu größeren Partikeln erfolgen, so daß das Partikelkollektiv unter ca. 1  $\mu\text{m}$  aus unterschiedlich angereicherten Körnern besteht. Hierdurch entsteht eine Vergleichmäßigung der Konzentrationen im Submikrometerbereich. Weitere Bildungsmechanismen von Feinststaubfraktionen, wie die homogene Keimbildung oder das Entstehen kleiner Rußteilchen, sollen von untergeordneter Bedeutung sein [FLAGAN & FRIEDLANDER 1976], [MCNALLAN et al. 1981], [RAMSDEN 1969], [SMITH 1980].

Eine Vergleichmäßigung der Konzentrationen im Submikrometerbereich wurde ebenfalls in [MARKOWSKI & FILBY 1985] am Kraftwerk Kramer in den Vereinigten Staaten für die meisten Schwermetalle bei Partikeldurchmessern unter 0,11  $\mu\text{m}$  beobachtet. Die wahrscheinlichste Ursache hierfür ist nach den Autoren, daß der Zusammenschluß zu größeren Partikeln erst nach der Kondensation verflüchtigter Elemente erfolgt [MARKOWSKI & FILBY 1985, S. 803]. Auch in [ALBERS et al. 1987] wurde bei der Untersuchung von Reingas- und Filterstäuben aus Trocken- und Schmelzfeuerungen kein wesentlicher Unterschied in der chemischen Zusammensetzung von Submikrometerpartikeln und größeren Partikeln festgestellt. Da hier keine Schwermetalle auf den Partikeloberflächen lokalisiert werden konnten, führte die Untersuchung zu dem Schluß, daß Schwermetalle von Mikrometer- zu submikrometergroßen Staubpartikeln ausschließlich in der Glasmatrix eingebunden sein müssen, was im Widerspruch zu den obengenannten Untersuchungen steht.

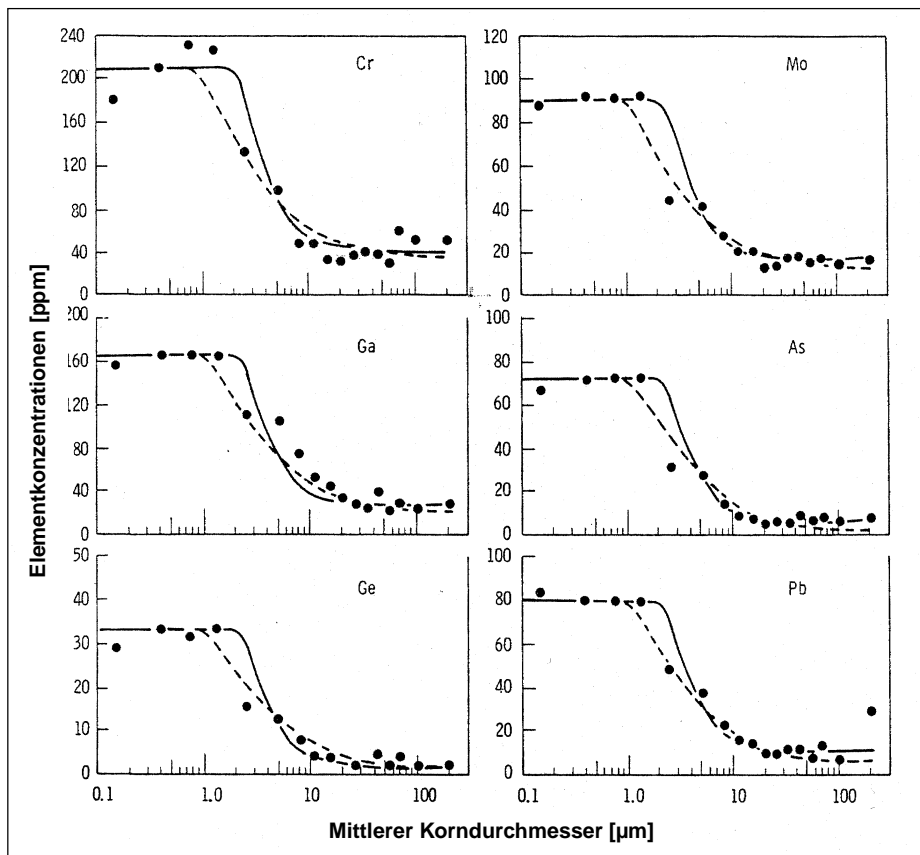


Abbildung 2-5: Konzentrationen verschiedener Elemente in der Flugasche in Abhängigkeit vom mittleren Korndurchmesser [SMITH 1980, S. 89]

Darüber hinaus ist die Überlagerung der Kondensation durch die Bildung von Submikrometerpartikeln in Abhängigkeit vom jeweiligen Feuerungstyp verschieden stark ausgeprägt und führt zu unterschiedlich großen Abweichungen vom Anreicherungsverhalten als Funktion der spezifischen Oberfläche. So läßt der kleinere Anteil an Submikrometerpartikeln in Trockenfeuerungen gegenüber Schmelzfeuerungen vermuten, daß die Bildung von Cenosphären und Plerosphären in Trockenfeuerungen weniger stark ausgeprägt ist als in Schmelzfeuerungen.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß Kondensations- und Adsorptionseffekte die Schwermetallanreicherung bei größeren Flugaschepartikeln maßgeblich bestimmen, und daß für die Kornfraktion unter 1 µm weitere Mechanismen zur Geltung kommen. Die toxikologische Bedeutung dieser Erkenntnisse ist hoch anzusetzen, da Feinststaubpartikel eher die Rauchgasreinigung passieren können, emittiert werden und in der Atmosphäre leicht transportiert werden. Aufgrund ihrer Größe werden sie von Menschen über die Atemwege aufgenommen und nur schwer wieder ausgeschieden.

### **2.3.4 Verteilungsmodelle**

In der Vergangenheit wurden verschiedene theoretische und empirische Ansätze zur Beschreibung der Verteilung der Schwermetallströme auf die verschiedenen Stoffströme entwickelt, auf die in diesem Abschnitt kurz eingegangen wird.

#### **2.3.4.1 Theoretische Verteilungsmodelle**

Die theoretischen Verteilungsmodelle versuchen, ausgehend von den physikalischen und chemischen Elementeigenschaften, die ablaufenden Vorgänge wie die Verflüchtigung der Schwermetalle und die korngößenabhängige Schwermetallanreicherung in der Flugasche theoretisch zu beschreiben und diese zur Bestimmung der Verteilung der Schwermetallströme heranzuziehen. In Tabelle 2-2 sind die Abbildungsgüte und die Grenzen der in der Literatur beschriebenen theoretischen Ansätze aufgeführt.

Die Temperatur ist der ausschlaggebende Parameter für die Verflüchtigung der Schwermetalle (vgl. Abschn. 2.3.1). Daher wurde versucht, die Verflüchtigung der Elemente durch die Angabe der Siedepunkte der Elemente, ihrer Oxide oder Sulfide zu erklären. Der Versuch, das Elementverhalten über die Siedepunkte und Dampfdrücke der reinen Komponenten zu erklären, brachte mit Ausnahme von Quecksilber wenig Erfolg [AHLHEIM & RÖMER 1985]. Die besten Ergebnisse lassen sich dagegen mit den Siedepunkten der stabilsten Elementoxide errechnen [KAAKINEN et al. 1975]. In der Praxis wird jedoch eine Anreicherung an der Flugasche bzw. eine Verflüchtigung von Elementverbindungen beobachtet, die unter der gegebenen Verbrennungstemperatur nicht hätte stattfinden sollen. Smith [SMITH 1980] führt dies auf eine zu Beginn der Verbrennung stark reduzierende Atmosphäre zurück, die zur Entstehung von höher flüchtigen Verbindungen führt. Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß sich die Verflüchtigung nicht einfach durch die Angabe einer schwer zu definierenden Verbrennungstemperatur und von Siedepunkten von möglicherweise auftretenden Schwermetallverbindungen erklären läßt.

**Tabelle 2-2:** Übersicht über die theoretischen Ansätze zur Beschreibung der Schwermetallverflüchtigung und –anreicherung in der Flugasche

Parameter/Autor	Beschreibung des Ansatzes	Abbildungsgüte	Grenzen
<b>Siedepunkt der Elementverbindungen</b>	Verflüchtigung und Anreicherung der Elemente deren Verdampfungstemperatur kleiner ist als die Temperatur im Feuer- raum	<ul style="list-style-type: none"> <li>Abbildung der Flüchtigkeit</li> <li>Beste Ergebnisse mit Siedepunkten der stabilsten Elementoxide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Keine Beschreibung der partikelgrößenabhängigen Anreicherung</li> <li>Erfassung der Siedepunkte aller Verbindungen erforderlich</li> </ul>
<b>Korndurchmesser</b>	Konzentration nimmt mit abnehmendem Korndurchmesser d zu	Annähernd gute Abschätzung der Schwermetallkonzentration	Nicht für alle Kornbereiche bestätigt oder schwer anwendbar
[NATUSCH & WALLACE 1974]  [FLAGAN & FRIEDLANDER 1976]	$c_{Ges.,i} = c_{Kern,i} + b_1 / d$ $c_{Ges.,i} = c_{Kern,i} + b_2 / d^2$ <p><math>c_{Ges.,i}</math>, <math>c_{Kern,i}</math>: Gesamt- bzw. Matrixkonzentration des Schwermetalls i <math>b_1</math>, <math>b_2</math>: Konstanten</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Abbildung der Verdampfungs- und Kondensationsmechanismen</li> <li>Relativ gute Übereinstimmung mit Meßdaten im Bereich <math>&gt; 1 \mu\text{m}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gültigkeit des Modells oberhalb <math>1 \mu\text{m}</math></li> <li>Unter <math>1 \mu\text{m}</math> sagt das Modell eine ständige Erhöhung der Schwermetallkonzentration mit abnehmender Partikelgröße voraus</li> </ul>
[MAMANE & PUESCHEL 1979]	$c_{Ges.,i} = c_{Kern,i} + b_3 / d^{1,56}$ <p><math>b_3</math>: Konstante</p>	Gute Übereinstimmung mit Meßdaten im Bereich $[0,1;1 \mu\text{m}]$	Gültigkeitsbereich des Modells klein (Sub- $\mu\text{m}$ -Bereich)
[SMITH 1980]	<p><b><math>d \geq 1 \mu\text{m}</math>:</b>  <math>c_{Ges.,i} = f(d, c_{Oberfläche,i}, c_{Kern,i}, \text{Oberflächenschichtdicke})</math></p> <p><b><math>d &lt; 1 \mu\text{m}</math>:</b>  <math>c_{Ges.,i} \approx K^{st}</math> (unabhängig von d)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Abbildung der Hauptvorgänge für größeren Kornbereich (Kondensations/Adsorptionsmechanismus) und Feinstaubbereich ("Balooning")</li> <li>Gute Übereinstimmung mit Meßdaten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Abgebildeter Mechanismus des Feinstaubbereiches evtl. nicht allgemeingültig</li> <li>Messung von meßtechnisch nur schwer erfaßbaren Größen erforderlich</li> </ul>

Die Modelle, die die Schwermetallkonzentrationen in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser beschreiben, erklären die Anreicherungsvorgänge durch einfache, von der spezifischen Partikeloberfläche abhängige Verdampfungs- und Kondensationsvorgänge. Nach diesen Modellen setzt sich die Gesamtkonzentration eines Schwermetalls aus einer Partikeloberflächen- und einer Matrixkonzentration zusammen.

Natusch [NATUSCH et al. 1974], [NATUSCH & WALLACE 1974], [NATUSCH 1982] nahm eine umgekehrte Proportionalität zwischen der Konzentration ( $c$ ) und dem Korndurchmesser ( $d$ ) an ( $c \propto d^{-1}$ ). Flagan und Friedlander [FLAGAN & FRIEDLANDER 1976] schlugen die umgekehrte Proportionalität zwischen der Konzentration und dem Quadrat des Korndurchmessers ( $c \propto d^{-2}$ ) vor. Von Mamane [MAMANE & PUESCHEL 1979] wurde ein Exponent von 1,56 ( $c \propto d^{-1,56}$ ) auf der Basis von Reingasmessungen für Partikel mit einem Durchmesser zwischen 0,1 und 1  $\mu\text{m}$  vorgeschlagen. Diese Modelle können jedoch nur für bestimmte Korngrößenbereiche die Schwermetallkonzentration annähernd gut beschreiben. So sind die Modelle von Natusch und Flagan bis zu einem Korndurchmesser von 1  $\mu\text{m}$  zufriedenstellend. Wie in Abbildung 2-6 dargestellt ist, sagen diese Modelle eine ständige Erhöhung der Schwermetallkonzentrationen mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser vorher und liegen bei Submikrometerpartikeln weit über den von Smith [SMITH 1980] beobachteten Konzentrationen. Die Abbildungsmöglichkeit dieser Ansätze ist daher nach Smith unzureichend.

Smith sieht als Hauptgrund hierfür, daß diese Modelle den Einfluß der Oberflächenschichtdicke auf die Gesamtkonzentration bei kleinen Partikeln (bis 0,1  $\mu\text{m}$ ) vernachlässigen. So wird in den Anreicherungsmodellen von [NATUSCH et al. 1974] und [FLAGAN & FRIEDLANDER 1976] davon ausgegangen, daß die Schichtdicke des kondensierten Materials an der Partikeloberfläche, oder die Oberflächenschichtdicke ( $L$ ), unabhängig vom Partikeldurchmesser ( $d$ ) konstant und unendlich dünn ist. Dies entspricht der Annahme des Bereiches der freien Moleküle für alle Partikel, unabhängig von ihrer Korngröße. Der Bereich der freien Moleküle gilt jedoch nur für Partikel mit einem Durchmesser ( $d$ ) kleiner als die mittlere freie Weglänge ( $\lambda$ ) der Moleküle ( $d \ll \lambda$ ) und kann nach Smith nicht für das gesamte Partikelgrößenspektrum herangezogen werden. Ausgehend von der Beschreibung der Depositionsrate der Dampfmolekülen auf einer Kugelfläche  $S$  ( $S = \pi d^2$ ) durch Fuchs und Sutugin<sup>1</sup> wird von Smith [SMITH 1980, S. 99] für den Kontinuum-Bereich, d. h. für Partikel größer 1-2  $\mu\text{m}$ , eine zu dem Partikeldurchmesser umgekehrt proportionale Oberflächenschichtdicke  $L$  ( $L \propto d^{-1}$ ) ermittelt. Darüber hinaus stellt Smith fest, daß die Annahme des Kontinuum-Bereiches auch für Partikel bis 0,1  $\mu\text{m}$  gilt, die eigentlich dem Übergangsbereich ( $0,1 < Kn < 10$ ;  $d = 0,01$  bis 1  $\mu\text{m}$ ) zugeordnet werden müßten.

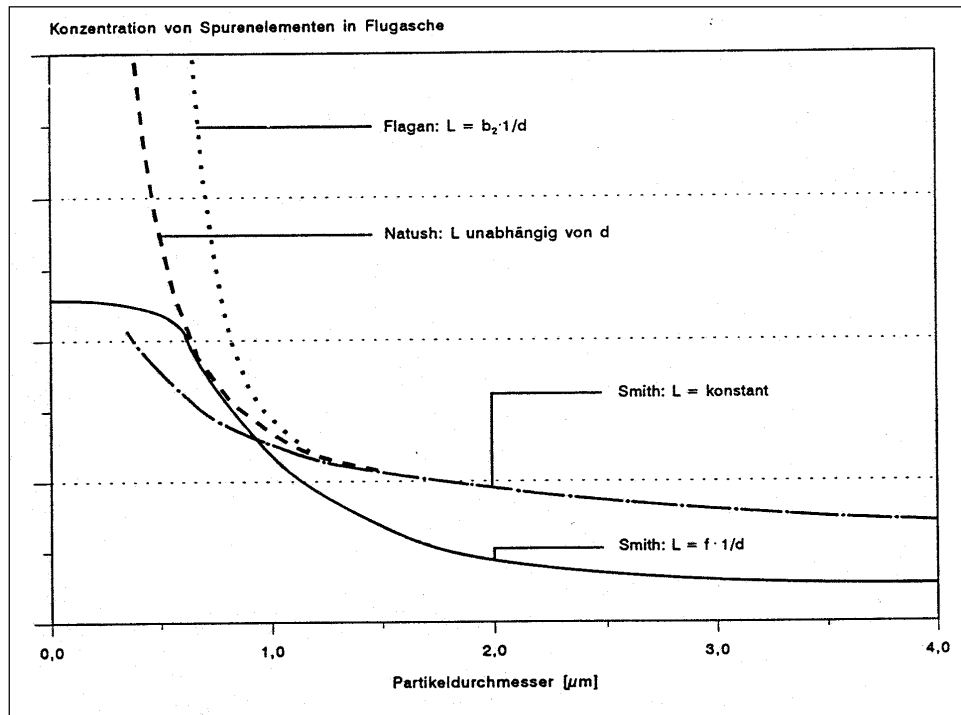
Das Modell von Smith [SMITH 1980] bildet die Meßwerte des untersuchten Korngrößenspektrums 0,15 – 200  $\mu\text{m}$  gut ab. Insbesondere wird die nahezu konstante Schwermetallkonzentration im Submikrometerbereich gut beschrieben (vgl. Abbildung 2-6). Dieser Ansatz erfordert jedoch die Messung von meßtechnisch schwer erfaßbaren Größen (z. B. Oberflächen- und Matrixkonzentrationen, Oberflächenschichtdicke) und ist in der Praxis nicht anwendbar.

---

<sup>1</sup> Nach Fuchs und Sutugin bestimmt sich die Depositionsrate  $v$  der dampfförmigen Verbindungen auf einer Kugelfläche  $S = \pi d^2$  für das gesamte Korngrößenspektrum zu (vgl. [MCNALLAN et al. 1981, S. 51]):

$$v = \frac{2\pi d D_f}{RT} \cdot (P_i - P_i^e) \cdot \frac{(1 + Kn)}{(1 + 1,71 \cdot Kn + 1,333 \cdot Kn^2)} \quad [\text{mol/s}]$$

Mit  $d$ : Partikeldurchmesser;  $Kn$ : Knudsenzahl;  $D_f$ : Diffusionskoeffizient;  $P_i$ : Partialdruck der Verbindung  $i$ ;  $P_i^e$ : Satteldampfdruck der Verbindung  $i$  über einer flachen Oberfläche bei der Temperatur  $T$ ;  $R$ : Gaskonstante



**Abbildung 2-6:** Abhängigkeit der Schwermetallkonzentration in der Flugasche vom Partikeldurchmesser bei der Anwendung verschiedener Anreicherungsmodelle (Natush, Flagan und Smith) (L: Dicke der Oberflächenschicht, Matrixkonzentration der Elemente ist hier gleich null) [FAHLKE 1994]

### 2.3.4.2 Empirische Verteilungsmodelle

Heinrichs und Brumsack [BRUMSACK et al. 1983], [HEINRICHS et al. 1984] entwickelten ein empirisches Modell, das in [KRZIKALLA 1993], [MARKEWITZ 1991] und [TAUBER 1988] weiterentwickelt wurde. Dieses dynamische Rechenmodell, das auf empirischen Element-Verteilungskoeffizienten, sog. Verteilungsfaktoren, zwischen Filterstaub und Kesselasche/Schlacke bzw. Reingasstaub und Filterstaub basiert, hatte im wesentlichen die Berechnung der Schwermetalljahremissionen kohlebefuerter Kraftwerke zum Ziel. Eine Betrachtung der partikelgrößenabhängigen Schwermetallanreicherung und der Korngrößenverteilungen der Stäube ist nicht Gegenstand des Modells.

Zur Berechnung der Schwermetallgehalte der In- und Outputströme erfordert das Modell die Angabe von Parametern wie dem Schwermetall- und Aschegehalt der Kohle, dem Primäreinbindegrad der Asche in Granulat oder Grobasche, dem Ascheabscheidegrad durch den Elektroabscheider, dem Emissionsfaktor von leichtflüchtigen, gasförmigen Schwermetallen (z. B. Quecksilber, Selen), dem Filterstaubrückführungsfaktor ( $k = 0$  in Trockenfeuerungen) und den Element-Verteilungskoeffizienten  $V_1$  zwischen Filterstaub und Kesselasche/Schlacke und  $V_x$  zwischen Reingasstaub und Filterstaub.

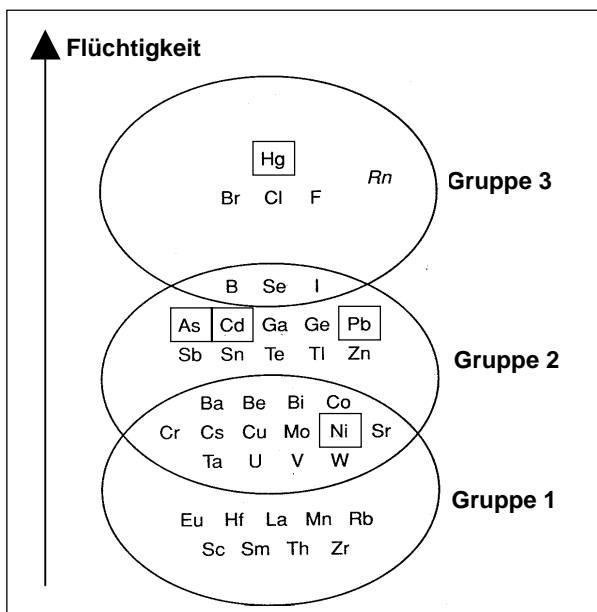
In [BRUMSACK et al. 1983], [HEINRICHS et al. 1984] wurden die Verteilungsfaktoren aus Meßkampagnen abgeleitet, die zum größten Teil in amerikanischen Kraftwerken durchgeführt worden waren. Da jedoch bei der Übertragung amerikanischer Meßergebnisse auf europäische bzw.

deutsche Verhältnisse Bedenken bestehen, wurden von Markewitz [MARKEWITZ 1991] andere Verteilungsfaktoren aus den an deutschen Steinkohlekraftwerken durchgeführten Meßreihen abgeleitet. Markewitz befaßte sich mit der Schwankungsbreite der Verteilungsfaktoren und zeigte, daß die dem Modell zugrundeliegenden Verteilungskoeffizienten erheblichen Schwankungen unterliegen können.

Das Modell von [RENTZ et al. 1996] wurde für die Ermittlung von Schwermetallemissionen aus Kohlenstaubfeuerungen entwickelt und berücksichtigt die partikelgrößenabhängige Schwermetallanreicherung in der Flugasche, die Korngrößenverteilung des Flugstaubes und die partikelgrößenabhängigen Abscheidegrade der Rauchgasreinigungsanlagen. Mit diesem Modell können die schwermetall- und anlagenspezifische Verteilungsfaktoren für alle relevanten Stoffströme (Kesselasche, Elektrofilterasche, REA-Reststoffe) mit guter Genauigkeit ermittelt werden. Dieses Modell wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit weiter verwendet und ist detailliert in Abschnitt 5.5.1 beschrieben.

### 2.3.5 Klassifizierung der Elemente bezüglich ihres Anreicherungsverhaltens

Die Schwermetalle wurden durch mehrere Untersuchungen im Hinblick auf ihr Verhalten bei der Kohlenstaubfeuerung qualitativ in Gruppen eingeteilt. In [CLARKE & SLOSS 1992] und [MASTERTSON & BARNET-WIEMER 1987] wird eine detaillierte Analyse der bisher in der Literatur festgelegten Klassifizierungen durchgeführt. Abbildung 2-7 zeigt die Überschneidungen zwischen den verschiedenen Gruppen. Gruppe 1 stellt die Gruppe der schwerflüchtigen Elemente dar, die geringe Dampfdrücke haben. Gruppe 3 ist die Gruppe der leicht flüchtigen Elemente, die aufgrund ihres niedrigen Siedepunktes nach der Verbrennung vollständig gasförmig vorliegen und nur geringfügig kondensieren. In Gruppe 2 befinden sich Elemente, die zur Verflüchtigung neigen und sich an der Oberfläche des Feinstaubes anreichern. In Gruppe 2 befinden sich alle hier betrachteten Schwermetalle außer Quecksilber. Aus Abbildung 2-7 ist es ersichtlich, daß die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Elemente As, Cd, Hg, Ni und Pb repräsentativ für weitere Schwermetalle mit vergleichbarem Verhalten in Feuerungsanlagen stehen.



**Abbildung 2-7:** Klassifizierung der Elemente bezüglich ihres Anreicherungsverhaltens bei der Verbrennung (in Anlehnung an [CLARKE & SLOSS 1992])

## 2.4 Verhalten von Schwermetallen in der Rauchgasreinigung

Je nach Rauchgasreinigungstechnik werden die partikelgebundenen Spurenelemente und zum Teil auch die gasförmigen (z. B. Quecksilber und Selen) abgeschieden. Die Abscheidung der Schwermetalle verursacht eine weitere Verzweigung der Schwermetallstoffströme in Richtung Filterasche und eventuell Reststoffe aus der Rauchgasentschwefelung sowie eine Verschiebung des mittleren Korndurchmessers des Flugstaubes hin zu kleineren Werten. Die Partikelabscheideleistung der Rauchgasreinigungseinrichtungen ist jedoch über das Korngrößenspektrum nicht konstant, so daß vorzugsweise kleine Partikel, an deren Oberfläche flüchtige Spurenelemente angereichert sind, ungehindert die Rauchgasreinigungsanlagen passieren und in die Atmosphäre emittiert werden können. Durch die partikelgrößenabhängige Abscheideleistung kommt es zu einem weiteren Anstieg der Spurenelementkonzentration im Flugstaub [KAMM 1985]. Alle bisher experimentell durchgeführten Untersuchungen haben die Erhöhung der Spurenelementgehalte von den Grobaschen bzw. Granulat über die Filteraschen bis hin zu den Reingasstäuben bestätigt (vgl. [KLUSEK et al. 1983]).

### 2.4.1 Einfluß der Staubabscheidung auf die Schwermetallströme

Die Eintrittstemperatur des Rauchgases in heißgasseitigen Entstaubern, wie sie zum Beispiel in den U.S.A. betrieben werden, beträgt ca. 350°C. Bei dieser Temperatur sind die Schwermetalle nicht vollständig kondensiert, so daß die gasförmigen Schwermetalle von der Staubabscheidung unberührt bleiben. Bei kaltgasseitigen Entstaubern beträgt die Rauchgastemperatur typischerweise 130 bis 150°C, so daß die meisten Schwermetalle beim Eintritt in den Entstauber bereits kondensiert sind. Für Quecksilber, Selen und in geringerem Maße für Arsen kann sich desweiteren die im Abschnitt 2.3.2 beschriebene Kondensation an der Flugasche in Abhängigkeit vom Temperaturniveau im Staubabscheider fortsetzen. Abbildung 2-8 zeigt, wie sich die Schwermetallkondensation und -konzentration im Flugstaub einer Trockenfeuerung mit abnehmender Temperatur im Elektrofilter, insbesondere bei dem leichter flüchtigen Element Arsen, erhöht.

Die Spurenelementabscheidung hängt darüber hinaus von den Abscheidekennlinien der Rauchgasreinigungsanlagen, den partikelgrößenabhängigen Abscheidegraden (sog. Fraktionsabscheidegraden), ab. Die Fraktionsabscheidegrade verschiedener Rauchgasreinigungssysteme sind in Abbildung 2-9 dargestellt. Elektrische und filternde Abscheider haben einen Gesamtentstaubungsgrad von über 99 %. Sie haben ein im Vergleich zu Massenkraft- oder Naßabscheidern ein höheres Abscheidevermögen für kleine Partikel (< 1 µm). Filternde Abscheider haben einen sehr hohen und nahezu über das gesamte Korngrößenspektrum konstanten Abscheidegrad, während die Abscheidekennlinie eines Elektroabscheiders im Bereich 0,2-1 µm<sup>1</sup> absinkt (vgl. Abbildung 2-9). Daher werden die an der Oberfläche kleiner Partikel angereicherten Schwermetalle weniger gut als der Gesamtstaub abgeschieden [MCEVOY & PARKER 1983] (vgl. Tabelle 2-3).

---

<sup>1</sup> Die Abnahme des Staubabscheidegrades im Partikelgrößenbereich 0,1 – 10 µm ist auf die Abnahme der (theoretischen) Wanderungsgeschwindigkeit in diesem Partikelgrößenbereich zurückzuführen, der den Übergangsbereich zwischen Feld- und Diffusionsaufladung darstellt [LÖFFLER 1988, S. 326f], [SCHMID 1985].



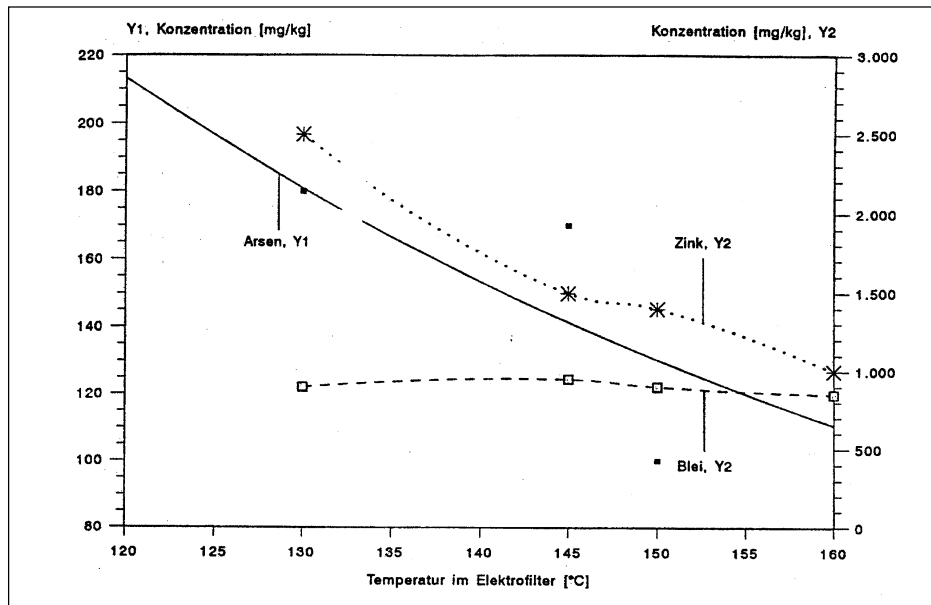
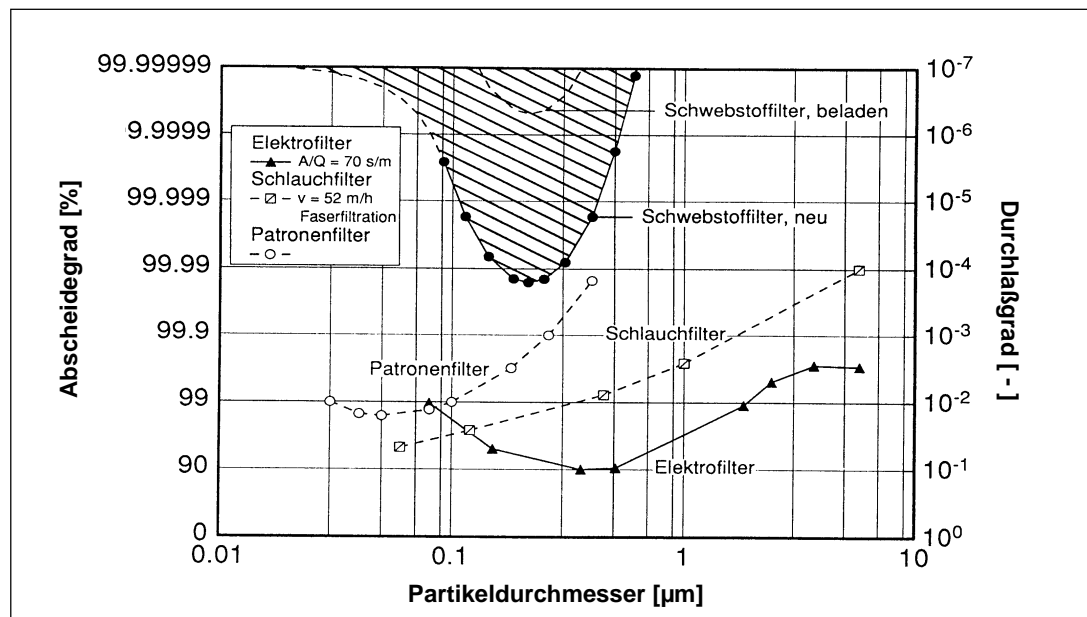


Abbildung 2-8: Schwermetallkonzentration im Flugstaub hinter Elektrofilter in Abhängigkeit von der Temperatur (Trockenfeuerung) [FAHLKE 1994], [KAUTZ 1984]

Tabelle 2-3: Schwermetallabscheidung durch Elektroabscheider [MEIJ 1989a]

Versuchs-Nr.	Partikelbeladung im Rauchgas nach Elektroabscheider [mg/m <sup>3</sup> ]	Mittlerer Partikeldurchmesser <sup>1)</sup> [µm]	Abscheidegrad η in [%]	
			Flugasche	Elemente mit η < 99 %
III	25	-	99,8	Sb: 94,6
IV a, b	20	2	99,8	Cd: 98,3 Sb: 98,3 Se: 97,1
V	10	2	99,9	Se: 97,8
VII b	8	3	99,9	Cd: 98,5
VIII	20	-	99,8	Cd: 98,4 Se: 97,5
X	30	9	99,7	Cd: 98,9 Pb: 98,8 Zn: 98,3

<sup>1)</sup> Mittlerer aerodynamischer Partikeldurchmesser (d<sub>50</sub>)



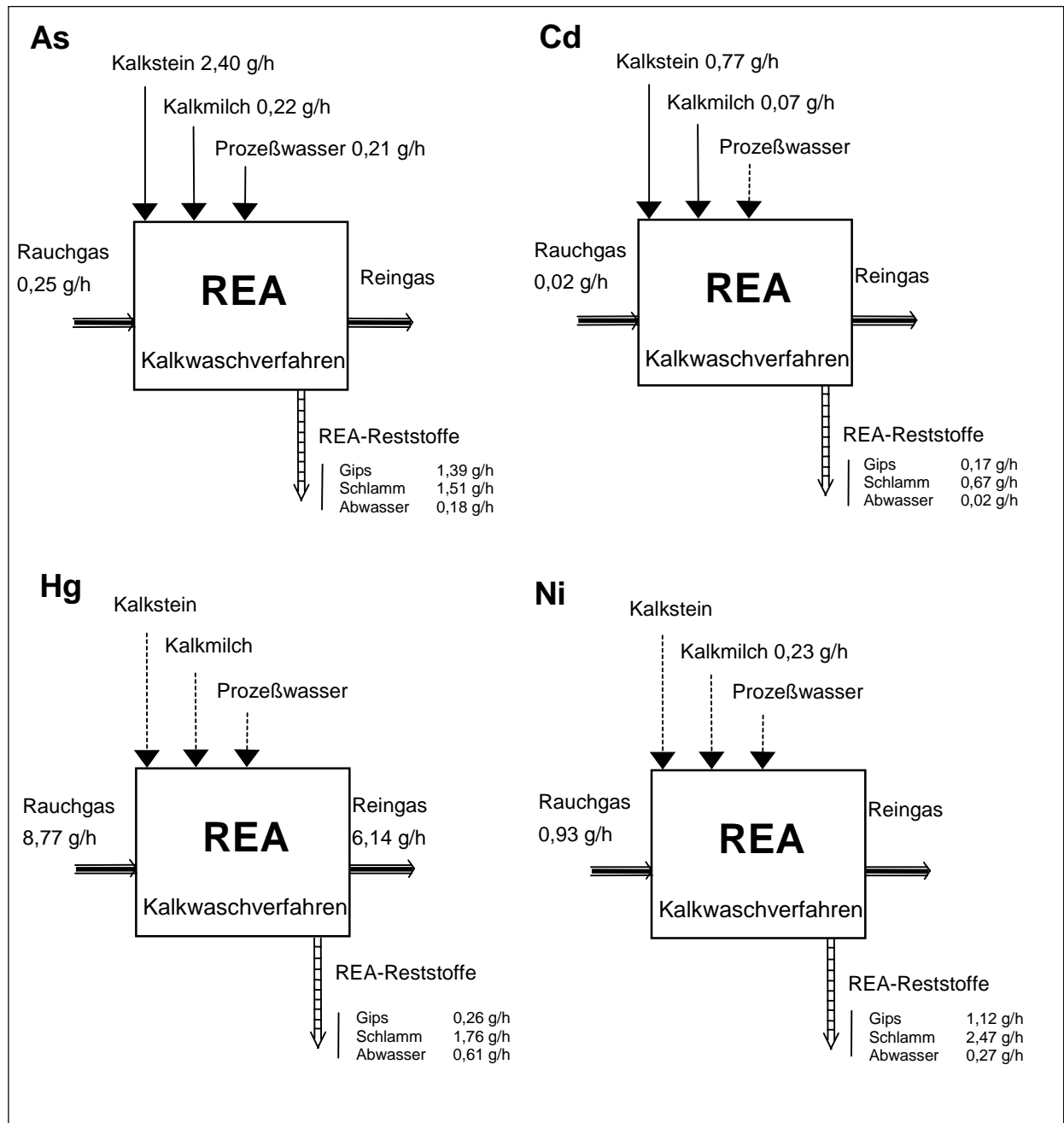
**Abbildung 2-9:** Charakteristische Abscheidelinien von elektrischen und filternden Abscheidern [FRONHÖFER & LEIBOLD 1995, S. 5]

## 2.4.2 Einfluß der Rauchgasentschwefelung auf die Schwermetallströme

In den letzten Jahren wurden zur Analyse des Verhaltens von Schwermetallen in Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA) verschiedene Untersuchungen durchgeführt. In Deutschland wurden von Gutberlet [GUTBERLET et al. 1984] die Schwermetallgehalte an den Ein- und Ausgangsströmen der *Kalkwäsche* gemessen (Kraftwerk Scholven, 740 MW<sub>el</sub>, Trockenfeuerung). Die Ergebnisse für die Schwermetalle As, Cd, Hg und Ni sind in Abbildung 2-10 dargestellt. Die größeren Kornfraktionen werden praktisch vollständig im Vorwäscher abgeschieden, während die feinsten Partikel in den Absorber gelangen. Die gasförmig vorliegenden Metalle Quecksilber (Hg) und Selen (Se) werden nur partiell (im Mittel zu ca. 50 %) abgeschieden und liegen im Reingas nach der Naß-REA in signifikanten Konzentrationen vor. Die anderen Schwermetalle liegen als Folge des niedrigen pH-Wertes überwiegend in Lösung vor und werden zu über 90 % abgeschieden. Die Elemente Cd, Co, Ni und Zn werden überwiegend im Absorber gelöst, während As, Cu, Cr, Hg, Pb, Se und V überwiegend im Feststoff vorhanden sind<sup>1</sup>. Ungelöste Elemente werden in vergleichsweise höheren Anteilen mit dem Gips abgeführt als die in der wäßrigen Phase vorliegenden Elemente. Die Elemente As, Cu, Cr und V sind des weiteren im

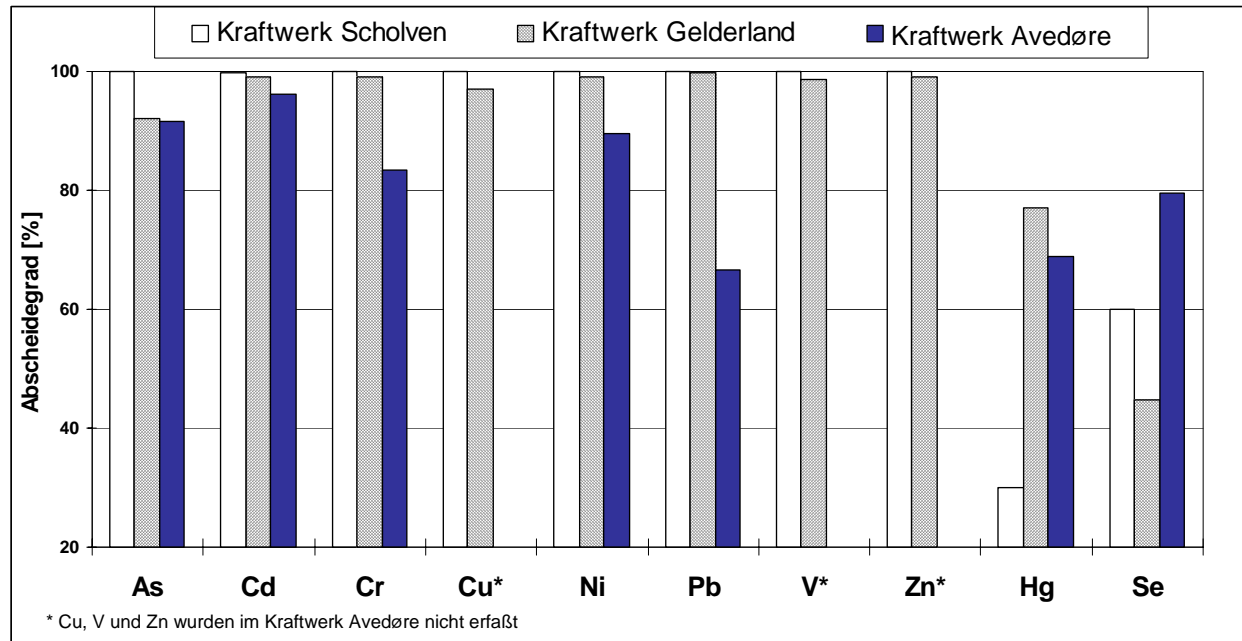
<sup>1</sup> In [HÖVELMANN 1987] wird bei der Kalkwäsche die Löslichkeit der Elemente im Wasser als Maß für die Intensität des Austrages mit dem Gips betrachtet: je schlechter die Löslichkeit ist, desto höher ist der Austrag mit dem Gips. Für die schwerlöslichen Elemente (As, Cr, Pb und V) liegt der Austrag mit dem Gips zwischen 41 und 55 % gegenüber der REA-Eingangslast, während die gut löslichen Elemente (Cd, Co, Ni und Zn) Gips-Austräge zwischen 19 und 46 % verzeichnen. Nach [GUTBERLET et al. 1984] ist der Austrag von Schwermetallen mit dem Gips abhängig von der Löslichkeit des Elements in der Gips suspension, dem Sedimentationsverhalten der Feststoffe im Eindicker und der Abwassermenge aus dem Gipskreislauf.

Prozeßwasser nachweisbar. In der Abwasseraufbereitungsanlage stammen die eingetragenen Schwermetallfrachten aus dem zu reinigenden Abwasser und aus der für die Neutralisation und Schlammkonditionierung verwendeten Kalkmilch. Die in die Abwasseraufbereitungsanlage eingebrachten Schwermetalle werden mit dem Filterkuchen ausgetragen. Die Schwermetallfrachten im gereinigten Abwasser sind außerordentlich gering.



**Abbildung 2-10:** Massenbilanz von As, Cd, Hg und Ni an der Kalkwäsche im Kraftwerk Scholven [GUTBERLET et al. 1984] (Stoffströme ohne Mengenangaben deuten auf Schwermetallfrachten hin, die entweder nicht nachweisbar sind oder nicht signifikant von den Blindwerten abweichen)

Von MEIJ [MEIJ 1989b] wurden ebenfalls systematische Messungen der Ein- und Ausgangsströme des niederländischen Kraftwerkes Gelderland (600 MW<sub>el</sub>) zur Ermittlung des Verhaltens von Schwermetallen in einer Kalkwäsche durchgeführt. Von Sander [SANDER 1994] wurde die Abscheideleistung des Kalksteinwaschverfahrens für acht Spurenelemente (As, B, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb und Se) im dänischen Kraftwerk Avedøre untersucht. Die elementspezifischen Abscheidegrade der in den drei Kraftwerken Scholven, Gelderland und Avedøre eingesetzten Kalkwaschverfahren sind in Abbildung 2-11 dargestellt.



**Abbildung 2-11:** Schwermetallabscheidegrad des Kalkwaschverfahrens in den Kraftwerken Scholven, Gelderland und Avedøre [GUTBERLET et al. 1984], [MEIJ 1989b], [SANDER 1994]

Abbildung 2-12 zeigt für REA-Wäscher und Naßentstauber typische Fraktionsabscheidegrade. Untersuchungen des Fraktionsabscheidegrades in Abhängigkeit vom Tropfenspektrum der Absorptionslösung wurden in [HÖVELMANN 1987] durchgeführt. Es zeigte sich eine Erhöhung des Fraktionsabscheidegrades mit kleiner werdendem Tropfenspektrum.

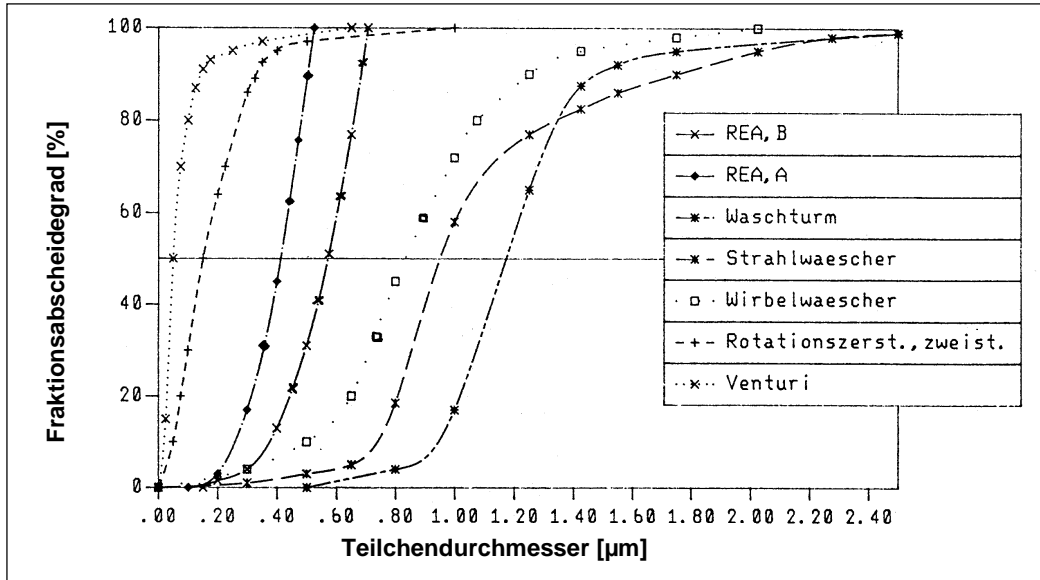


Abbildung 2-12: Fraktionsabscheidegrade von Naßabscheidern [HÖVELMANN 1987]

Sander [SANDER 1994] führte für die acht Elemente As, B, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb und Se weitere Messungen an zwei dänischen Kraftwerken (Kraftwerke Studstrup und Vendsyssel) durch, die mit dem *Sprühabsorptionsverfahren* (inklusive Gewebefilter) und dem *SNOX-Verfahren* ausgerüstet sind. Sander stellte fest, daß das Sprühabsorption- und das Kalkwaschverfahren ähnliche Abscheideleistungen für die Schwermetalle As, Cr, Ni und Pb aufweisen (vgl. Abbildung 2-13). Die untersuchten Rauchgasentschwefelungssysteme unterschieden sich besonders bei der Abscheidung von Cadmium und der gasförmigen Schwermetalle Quecksilber und Selen. Bemerkenswert ist die hohe Abscheidung von Se bei dem Sprühabsorptions- und dem SNOX-Verfahren und die geringe Abscheidung von Hg beim SNOX-Verfahren.

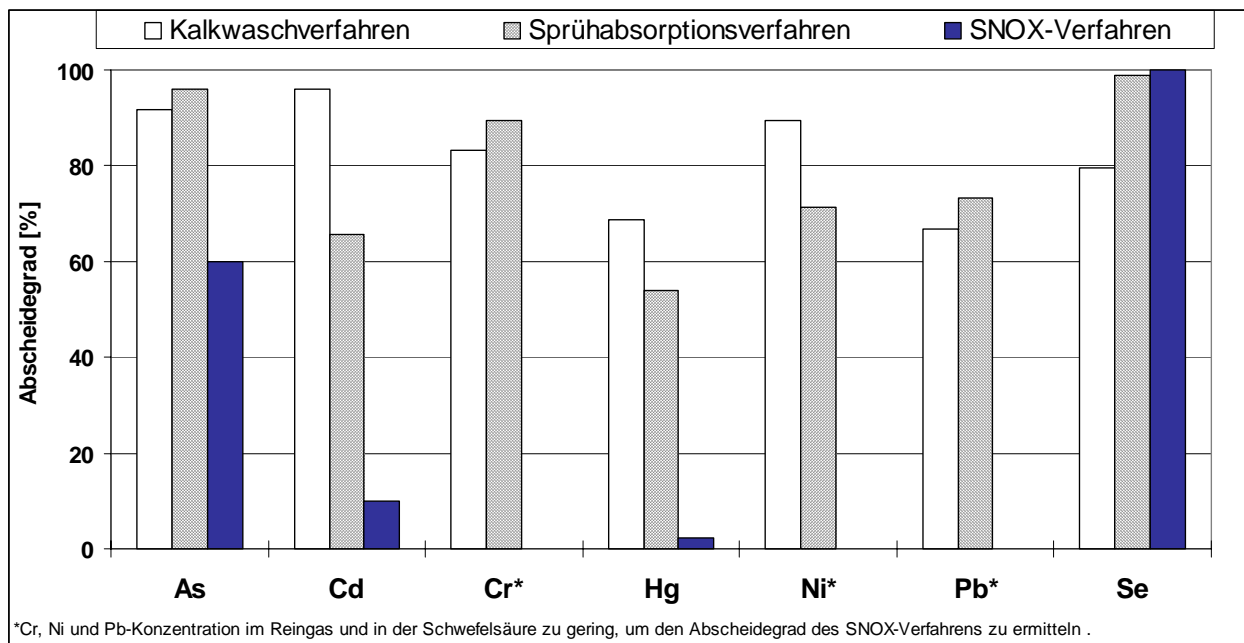
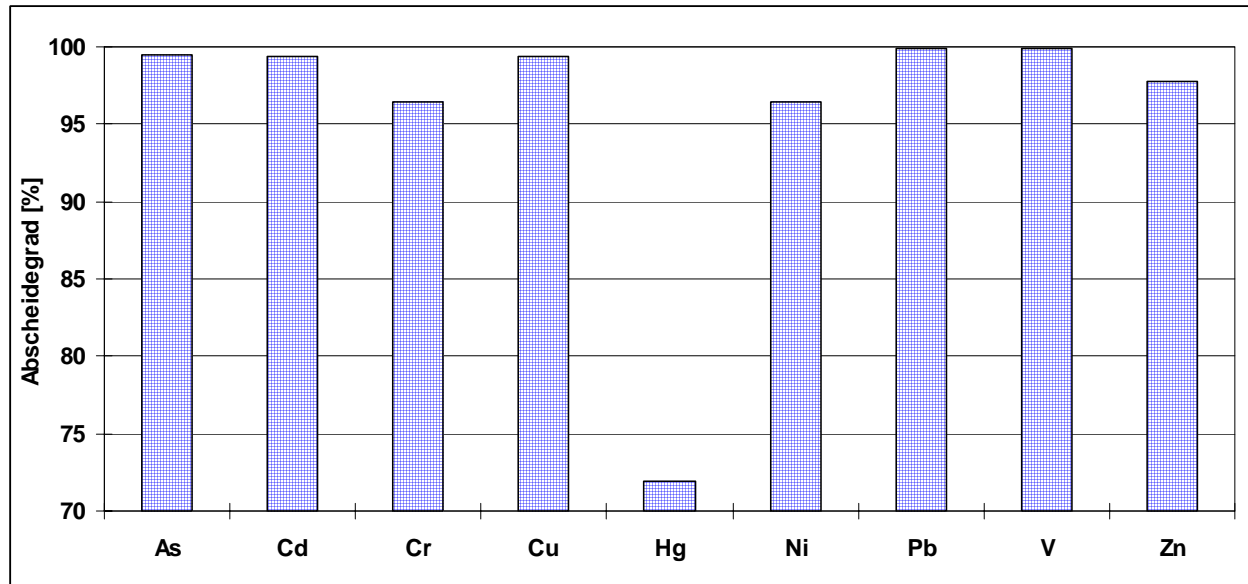


Abbildung 2-13: Elementspezifische Abscheidegrade des Kalkwasch-, Sprühabsorptions- und SNOX-Verfahrens [SANDER 1994]

Karlsson [KARLSSON 1986] untersuchte in einem schwedischen Kraftwerk (Kraftwerk Malmö, 55 MW<sub>el</sub>) das Schwermetallverhalten bei einem weiteren *Sprühabsorptionsverfahren* (inklusive Gewebefilter). Die hohen Abscheidegrade sind auf die durch das Gewebefilter erreichte hohe Staubabscheidung zurückzuführen (vgl. Abbildung 2-14). Nach Karlsson werden die Schwermetalle überwiegend über das Rauchgas in den Sprühabsorptionswäscher eingetragen. Der Eintrag über den Kalk beträgt maximal 3 % (Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn) bzw. 12 % (Cd).



**Abbildung 2-14:** Elementspezifische Abscheidegrade des Sprühabsorptionsverfahrens (inkl. Gewebefilter) [KARLSSON 1986]

### 2.4.3 Einfluß der Rauchgasentstickung auf die Schwermetallströme

Meij und Spoelstra untersuchten den Einfluß von Low-NO<sub>x</sub>-Brennern auf die Emissionen von Haupt- und Spurenelementen am Kraftwerk Maas in den Niederlanden [CLARKE & SLOSS 1992]. Sie konnten jedoch keine signifikante Auswirkung der Brenner auf das Verhalten der Schwermetalle feststellen. Gutberlet [GUTBERLET 1988] beobachtete eine rasche Deaktivierung von SCR-Katalysatoren in High-Dust-Schaltung bei Schmelzfeuerungen mit Ascherückführung. Er stellte fest, daß das Auftreten von gasförmigem Arsentrioxid (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) im Rauchgas vor dem Luftvorwärmer (LUVO) für die Vergiftung der Katalysatoren ausschlaggebend ist. Das Vorliegen von gasförmigem As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Rauchgas vor LUVO wird durch den Arsengehalt in der Kohle, die Anreicherung durch die Kreislaufführung der Flugasche sowie die Reaktivität des Rohgasstaubes bestimmt. Nach [BRAUNSTEIN et al. 1990] hängt die Deaktivierung der SCR-Katalysatoren darüber hinaus von der Art der Schaltung der Katalysatoren (High-Dust-, Low-Dust- oder Tail-End-Schaltung) ab. Nach Gutberlet [GUTBERLET 1988, S. 289] können unter ungünstigen Bedingungen auch bei Trockenfeuerungen Vergiftungen von DeNO<sub>x</sub>-Katalysatoren durch Arsen auftreten.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die Schwermetallabscheidung in der Rauchgasreinigung maßgeblich durch den Staubabscheidegrad des Entstaubers und der REA bestimmt wird. Dies trifft insbesondere für partikelgebundene Schwermetalle zu, die nur wenig in den Feinstaubfraktionen angereichert sind, wie z. B. Nickel oder Vanadium. Diese Schwermetalle werden nahezu im gleichen Umfang wie der Gesamtstaub durch die Rauchgasreinigung zurückgehalten. Die an den kleinen Flugaschepartikeln hochangereicherten Schwermetalle wie Arsen oder Cadmium und die im Rauchgas vorliegenden gasförmigen Schwermetalle wie Quecksilber und Selen werden weniger effizient abgeschieden.





### **3 Kohleklassifizierung**

Wie in Abschnitt 2.3 erläutert, wird das Verhalten von Schwermetallen in Kohlenstaubfeuerungen stark durch die Eigenschaften der Kohle beeinflusst. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit eine Klassifizierung der in Kessel 19 am GKM verfeuerten Kohlen durchgeführt, die in diesem Abschnitt erläutert wird. Die Klassifizierung dient der Bildung von Kohlegruppen aus mehreren Zechen, wobei die Kohlesorten innerhalb einer Gruppe vergleichbare Eigenschaften im Hinblick auf das Verhalten von Schwermetallen bei der Verbrennung erwarten lassen. Das Verhalten der Schwermetalle As, Cd, Hg, Ni und Pb wird anschließend für „repräsentative“ Kohlen einzelner Gruppen experimentell (vgl. Abschn. 5) und theoretisch (vgl. Abschn. 6) untersucht.

Im Jahr 1997 wurden am GKM insgesamt ca. 2,9 Mio. Tonnen Steinkohle verbrannt, davon ca. 1,3 Mio. Tonnen Importkohle. Hierbei kamen ca. 50 % aus Südafrika, 30 % aus Kolumbien und 10 % aus Polen. Die restlichen 10 % stammten aus Venezuela und Australien. Für den Planungszeitraum bis zur Jahrtausendwende wird mit einem steigenden Einsatz von Importkohle gerechnet.

#### **3.1 Auswahl der Klassifizierungsparameter**

Die Verteilung der Schwermetalle auf die Verbrennungsprodukte Grobasche, Flugasche und Rauchgas hängt vom Verbrennungsverhalten der Kohlen ab (vgl. Abschn. 2.3). Daher werden zur Einteilung der Kohlen in Gruppen sowohl verbrennungstechnische Parameter als auch solche, die die Emission der Schwermetalle beeinflussen, verwendet. So werden 12 Parameter ausgewählt, die die physikalischen, chemischen und kalorischen Eigenschaften der Rohkohle bzw. der Asche darstellen und die Freisetzung der Schwermetalle während der Verbrennung beeinflussen. Weitere Parameter, die auch für die Schwermetallemissionen von Bedeutung sind, wie die organische Affinität der Schwermetalle (vgl. Abschn. 2.2.1.1) oder die Oxidations-/Reduktionsverhältnisse im Feuerraum, die aber aufwendige Sonderuntersuchungen verlangen würden, werden hier nicht berücksichtigt. Im folgenden wird der Einfluß der ausgewählten Klassifizierungsparameter auf das Verhalten von Schwermetallen im Feuerraum erläutert.

### 3.1.1 Unterer Heizwert

In Anlehnung an die üblichen Kohle-Klassifikationssysteme wird der untere Heizwert ( $H_u$  (roh)) zur Bewertung der kalorischen Eigenschaften der Kohle herangezogen [ZELKOWSKI 1986, S. 21]. Ein niedriger Heizwert der Kohle erfordert einen erhöhten Brennstoffmassenstrom, um eine vorgegebene Dampfleistung zu erreichen. Dadurch erhöht sich auch die in den Kessel eintretende Schwermetallfracht, was zu einer Veränderung der Partialdrücke der Schwermetalle und somit der Kondensation bzw. Anreicherung der Elemente an der Flugasche führen kann.

### 3.1.2 Inkohlungsgrad

Unter dem Inkohlungsgrad wird der Kohlenstoffgehalt der Kohle in wasser- und aschefreiem Zustand verstanden [ZELKOWSKI 1986]. Der *Zündzeitpunkt* der Kohle hängt von dem Inkohlungsgrad, der Konzentration an flüchtigen Bestandteilen und der Mahlfeinheit der Kohle ab. So setzen kleine Körner und hochinkohlte Kohlen prozentual bis zur Zündung viel mehr von ihren flüchtigen Bestandteilen frei als größere Körner und schwach inkohlte Kohlen. Es wird vermutet, daß die Zündung nur dann erfolgt, wenn sich um das Korn eine genügend hohe Konzentration von flüchtigen Bestandteilen gebildet hat [ZELKOWSKI 1986, S. 132]. Der Inkohlungsgrad beeinflußt außerdem die *Zündtemperatur* [ZELKOWSKI 1986, S. 99]. Kohlen mit einem hohem Inkohlungsgrad zünden bei höheren Temperaturen (teilweise erst oberhalb etwa 1000°C) als niedriger inkohlte Kohlensorten (Zündung ab etwa 600°C). In [ZELKOWSKI et al. 1997, S. 4] konnte eine lineare Korrelation zwischen der Zündtemperatur (bei 21 % O<sub>2</sub>) und dem Inkohlungsgrad asiatischer, afrikanischer, europäischer, australischer und südamerikanischer Kohlen ermittelt werden. Durch die Variation des Zündzeitpunktes und der Zündtemperatur der Kohle als Funktion des Inkohlungsgrades werden die Diffusion der Schwermetalle bis zur Kornoberfläche und Phasenübergänge (Verdampfung/Sublimation) ebenfalls verändert (vgl. Abbildung 3-1).

Mit dem Inkohlungsgrad steigt bei gleicher Verbrennungsführung auch der prozentuale Anteil an Unverbranntem in der Asche. In [YEH et al. 1976] wird eine positive Korrelation zwischen dem Gehalt an Unverbranntem und der Abscheidung von Quecksilber (Hg) im Elektrofilter festgestellt (vgl. auch [LINDAU 1983]). Dies ist gleichzusetzen mit einer erhöhten Hg-Einbindung in die Flugasche bei höherem Gehalt an Unverbranntem bzw. hochporösen Kokspartikeln mit großer spezifischer Oberfläche im Flugstaub.

In [RAASK 1985b, S. 112] wird beobachtet, daß der Schwermetallgehalt der Kohle abhängig vom Inkohlungsgrad ist. So ergeben sich für Braun- und Anthrazitkohlen höhere, für Steinkohle niedrigere Gehalte an Cu, Ni und V. Raask führt dies auf die geochemischen Veränderungen der Kohle während ihrer Entstehung zurück (vgl. Abbildung 3-1).

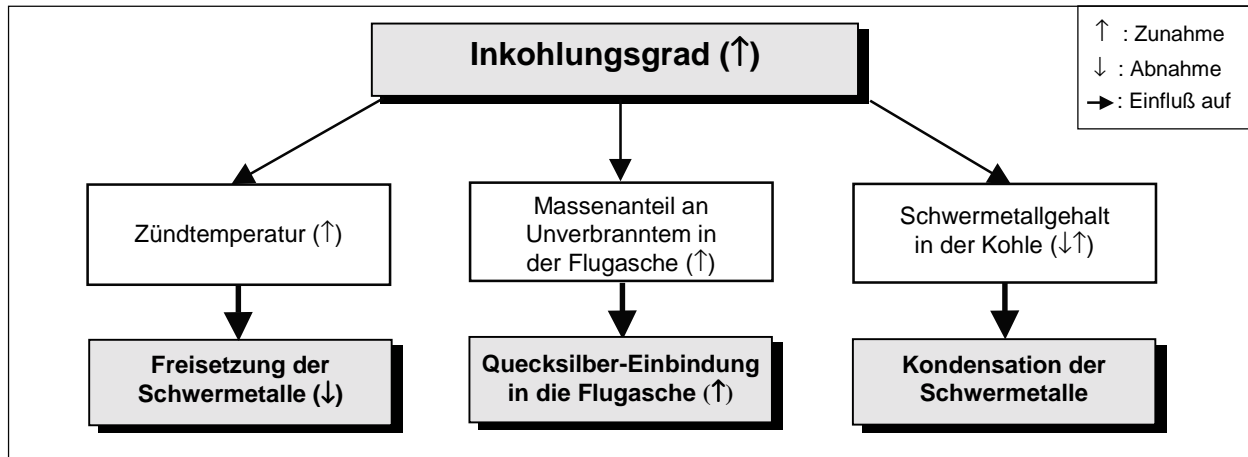


Abbildung 3-1: Zusammenhang zwischen Inkohlungsgrad und Schwermetallverhalten

### 3.1.3 Aschegehalt

Ein hoher Aschegehalt vermindert den Heizwert (wf) der Kohle und erfordert einen erhöhten Brennstoffmassenstrom, um eine vorgegebene Dampfleistung zu erreichen. Durch die damit verbundene Erhöhung der in den Kessel eintretende Schwermetallfracht kann es zu einer Veränderung der Partialdrücke der Schwermetalle und somit des Kondensationspunktes der Elemente kommen (vgl. Abbildung 3-2).

Zwischen dem Asche- und Schwermetallgehalt in Kohlen konnte bisher kein eindeutiger Zusammenhang festgestellt werden. An Steinkohlen<sup>1</sup> wurde jedoch beobachtet, daß mit steigendem Aschegehalt sich die Konzentration der Schwermetalle, insbesondere von Pb und Zn, in der Kohle erhöhen [KAUTZ et al. 1975, S. 674]. In britischen Steinkohlen wurde eine 40 bis 50 % höhere Konzentration der Elemente Cd, Cu, Hg, Pb und Zn in Kohlen mit höheren Aschegehalten (im Durchschnitt 21,1 Gew.% Asche (wf)) als in Kohlen mit niedrigerem Aschegehalten (im Durchschnitt 9,2 Gew.% Asche (wf)) festgestellt [RAASK 1985b, S. 113]. Ob diese Ergebnisse auch für weitere ausländische Kohlen gelten, bleibt jedoch offen<sup>2</sup>. Hierdurch kommt es zu einer Erhöhung der in den Kessel eintretenden Schwermetallfracht und (bei gleichbleibendem Kohle- und Aschemassenstrom) zu einem Anstieg der jeweiligen Partialdrücke einzelner Elemente. Der Kondensationspunkt der Schwermetalle wird in Richtung höhere Temperaturen verschoben (vgl. Abbildung 3-2).

Ein hoher Aschegehalt führt zu einer höheren Staubbelastung des Rohgases. Dadurch entsteht ein höheres Angebot an Kondensationskeimen bzw. Adsorptionsflächen, das die Kondensation bzw. Adsorption der nach der Verbrennung gasförmig vorliegenden Schwermetalle fördert [TAUBER 1988], [TILLMANN 1994] (vgl. Abbildung 3-2).

<sup>1</sup> Insgesamt wurden 27 Kohlesorten (15 Ruhrkohlen, 4 Saarkohlen, 3 Ibbenbürener Kohlen, 2 Mischkohlen verschiedener Provenienzen, 2 polnische Kohlen, 1 südafrikanische Kohle) analysiert.

<sup>2</sup> In Anhang 13 wird der Zusammenhang zwischen Schwermetall- und Aschegehalt für die im Rahmen der Arbeit untersuchten Kohlen dargestellt.

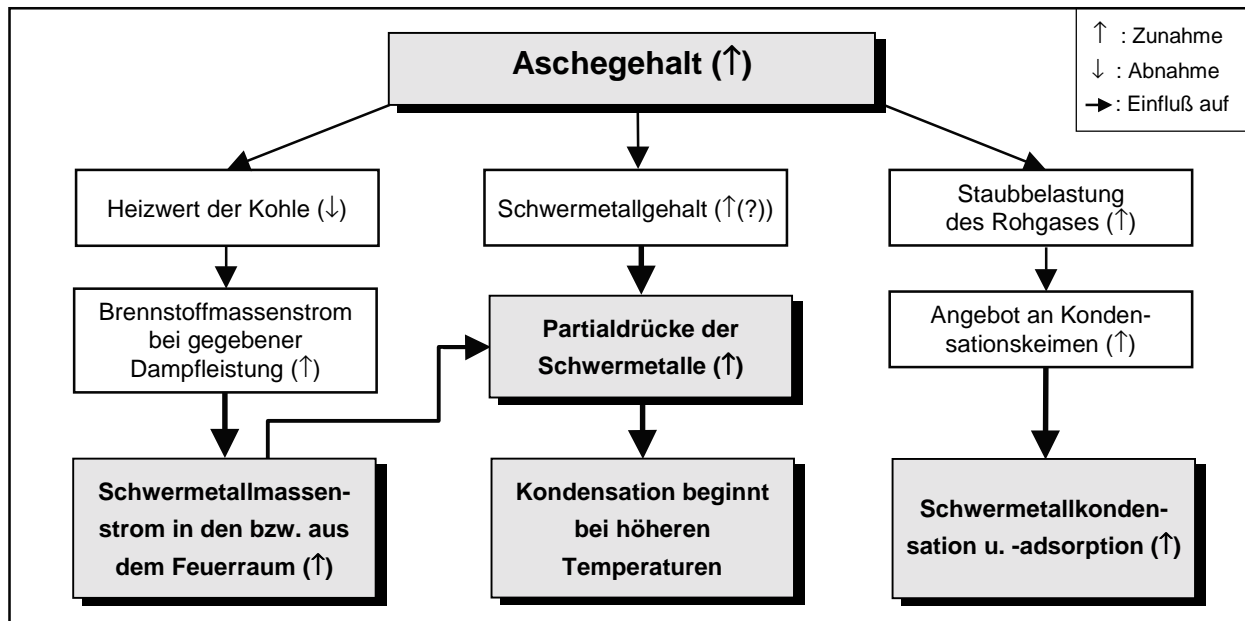


Abbildung 3-2: Zusammenhang zwischen Aschegehalt und Schwermetallverhalten

### 3.1.4 Gehalt an flüchtigen Bestandteilen

Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen beeinflusst die Mahlbarkeit der Kohlen. Schwer mahlbar sind die gasarmen und die gasreichen Kohlen bei Inkohlungsgraden von 80 bis 90 Gew.-%. Die Mahlbarkeit beeinflusst über die Korngrößenverteilung der Kohlenstaubpartikel direkt die Korngrößenverteilung der Flugaschepartikel und somit die korngrößenabhängige Anreicherung der Schwermetalle in der Flugasche (vgl. Abbildung 3-3). Mit größer werdenden Kohlenstaubpartikeln (bei gleicher Aufenthaltszeit in Zonen hoher Temperatur) dauert die Diffusion der Schwermetalle bis zur Oberfläche der festen oder flüssigen Partikel länger. Möglicherweise werden sie direkt in die erstarrende Glasmatrix eingebunden.

Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen der Kohle wird durch die Mazeralzusammensetzung der Kohle d. h. durch die Massenanteile der Mazeralgruppen Vitrinit, Exinit und Inertinit, die unterschiedliche Gehalte an flüchtigen Bestandteilen aufweisen [ZELKOWSKI 1986, S. 15ff], bestimmt. Kohlekörner aus Vitrinit und Exinit schwellen und formen Hohlkugeln, wenn sie schnell aufgeheizt werden. Inertinit-Kohlekörner schwellen und schmelzen nicht während des Verbrennungsprozesses [KAUTZ 1982, S. 206]. Über das Schwellverhalten der Kohlepartikel wird die Bildungsrate von Cenosphären in der Flugasche bestimmt, welche wiederum die Korngrößenverteilung der Flugasche und somit die korngrößenabhängige Anreicherung der Schwermetalle beeinflusst [TAUBER 1988, S. 95ff] (vgl. Abbildung 3-3).

Die flüchtigen Bestandteile einer exinit- und vitrinitreichen Kohle können durch den Schwellvorgang schnell austreten und über die sofortige Verbrennung zu relativ hohen Temperaturen der ersten Flammenzone beitragen. So sind Schwermetallausdampfungen besonders ausgeprägt bei Exinit-/Vitrinit-Kohlepartikeln mit silikatischen Verwachsungen [KAUTZ 1982, S. 210]. Aus einer inertinitreichen Kohle können die flüchtigen Komponenten nur langsam austreten; die Temperaturverteilung in der Flamme vergleichmäßig sich hierdurch.

Exinit- und vitrinitreiche Kohlen führen zu hochporösen Restkokspartikeln mit rundlicher Kornform, deren Partikeloberfläche im wesentlichen vom Partikeldurchmesser abhängt. In Ionenspektren solcher Koksteilchen wurden hohe Schwermetallkonzentrationen gefunden [HOLZAPFEL 1988, S. 1050]. Diese Partikel sind daher nach [HOLZAPFEL 1988] wahrscheinlich als Schwermetalladsorber anzusehen. Inertinitpartikel führen hingegen zu Restkokspartikeln mit eckiger Kornform, für die die Partikeloberfläche nicht mehr direkt vom Durchmesser abhängt. Dies führt zu einer unterschiedlichen partikelgrößenabhängigen Schwermetallanreicherung (vgl. Abbildung 3-3).

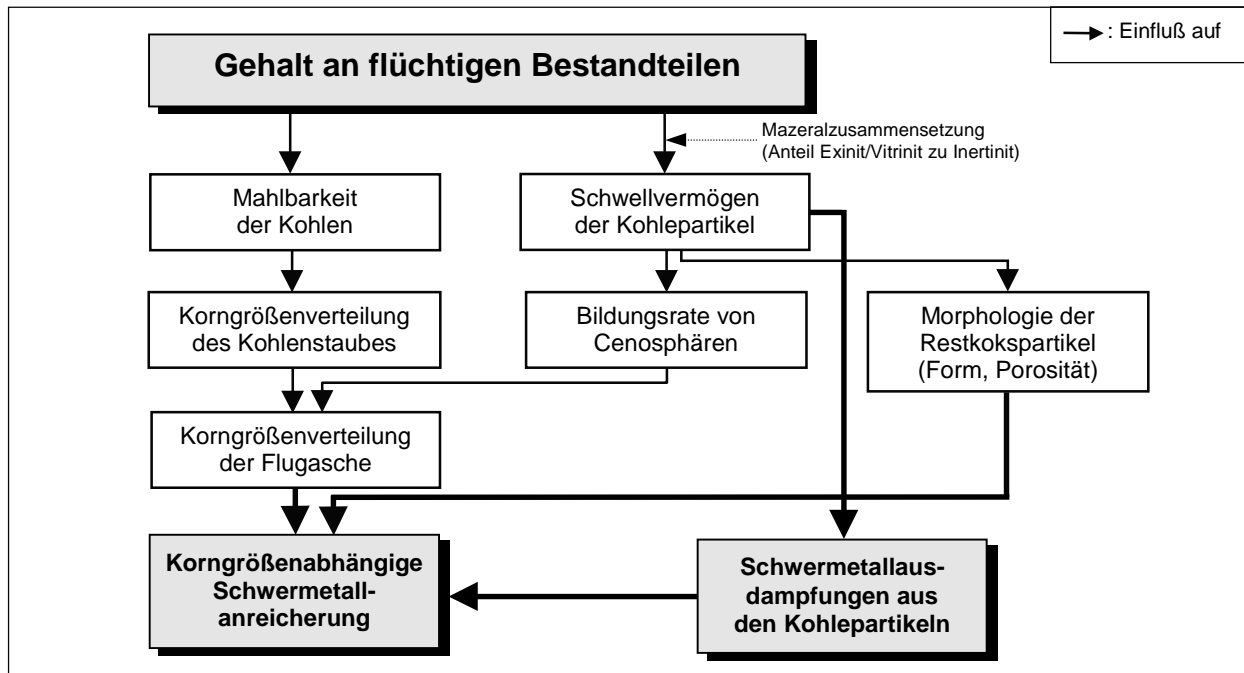


Abbildung 3-3: Zusammenhang zwischen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und Schwermetallverhalten

### 3.1.5 Schwefelgehalt

Die Anwesenheit von Schwefel bei der Verbrennung führt in einem Temperaturbereich bis ca. 700°C zur Bildung stabiler Metallsulfate wie  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{ZnSO}_4$ , was die Bildung von Schwermetalloxiden und -chloriden erst nach der Zersetzung der Sulfate ermöglicht. Somit wird die Verflüchtigung der Schwermetalle in Form von Schwermetalloxiden und -chloriden in Richtung höhere Temperaturen verschoben. Diese Verschiebung beträgt bei der Verflüchtigung von Cd, Pb und Zn bis zu 300 K. Bei As, Cu, Hg und Ni wird der Verflüchtigungspunkt nur unwesentlich durch die Anwesenheit von Schwefel verschoben [VERHULST et al. 1996, S. 54] (vgl. Abbildung 3-4).

Die Anwesenheit von Alkali- und Erdalkalimetallen führt bei homogener Mischung mit dem Schwefel zu stabilen Sulfaten dieser Metalle. Hierdurch wird die Menge des verfügbaren Schwefels zur Reaktion mit anderen Metallen verringert. Inhomogenitäten in der Mischung der Reaktanden und die Art der Einbindung der (Erd-)Alkalimetalle in die Kohlematrix führen

jedoch zum Teil zu der oben genannten Bindung des Schwefels in Form von Schwermetallsulfaten [VERHULST et al. 1996, S. 53].

In Steinkohlen aus Revieren der Bundesrepublik Deutschland sind im Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) etwa 60 % des Gesamtschwefels enthalten, die restlichen 40 % sind an die organische Kohlesubstanz gebunden [FAHLKE 1994, S. 13]<sup>1</sup>. Bei hohem Pyritgehalt steigt neben dem Schwefel- auch der Eisengehalt. Dies führt vor allem in den englischen und amerikanischen Kohlen zu niedrigen Ascheviskositäten [ALBRECHT & POLLMANN 1980, S. 95]. Eine niedrige Ascheviskosität führt zur frühzeitigen Schlackenbildung, was für die Freisetzung der Schwermetalle von Bedeutung ist. Desweiteren wird in [RAASK 1968, S. 342], [RAASK 1985a, S. 71ff] über einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Eisengehalt der Mineralsubstanz (ausgedrückt durch den  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt in der Asche) und dem Anteil an Cenosphären in der Flugasche berichtet. Raask stellt fest, daß die Bildung von CO und  $\text{CO}_2$ , die für das „Balooning“ der flüssigen Aschetropfen verantwortlich sind, vom Eisen katalysiert wird<sup>2</sup>. Bei einem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt > 8 Gew.-% erhöht sich der Massenanteil der Cenosphären in der Flugasche sprunghaft (vgl. auch [TAUBER 1988, S. 77]). Bei sonst ähnlichen Eigenschaften verschiedener Kohlesorten kann über den Schwefelgehalt der Eisengehalt als Hinweis für die mögliche Bildungsrate von Cenosphären und somit für die korngrößenabhängige Anreicherung der Schwermetalle an der Flugasche herangezogen werden (vgl. Abbildung 3-4).

Schließlich läßt ein hoher Schwefelgehalt einen hohen Gehalt an Schwermetallen erwarten, da mineralische Eisensulfide in Form von Pyrit neben den Tonmineralien als Hauptträger von Spurenelementen bekannt sind [TAUBER 1988, S. 33]. Dies konnte an U.S. Steinkohlen für die Elemente As, Cd, Pb und Zn bestätigt werden [RAASK 1985b, S. 112].

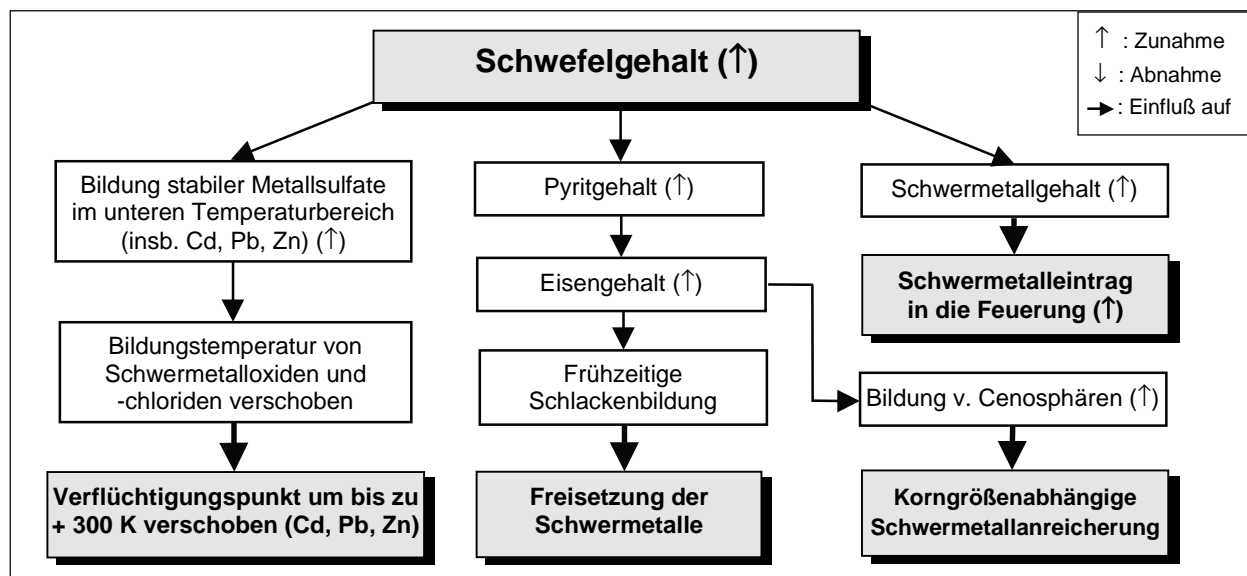


Abbildung 3-4: Zusammenhang zwischen Schwefelgehalt und Schwermetallverhalten

<sup>1</sup> Der Massenanteil der Sulfate (z. B. Eisensulfate) kann vernachlässigt werden. Dieser kann sich jedoch durch Oxidation der (Eisen-)Sulfide an der Luft, z. B. während der Kohlelagerung, erhöhen [RAASK 1985a, S. 19].

<sup>2</sup> Nach Raask [RAASK 1985a, S. 72] läßt sich die Bildung von Cenosphären nach folgender Gleichung erklären:  

$$2 \text{Fe}_3\text{C} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{Si} + 3 \text{Fe} + 2 \text{CO}$$

### 3.1.6 Chlorgehalt/Halogengehalt

Der Chlorgehalt hat einen starken Einfluß auf das Verflüchtungsverhalten von Schwermetallen, indem leicht flüchtige Schwermetallchloride gebildet werden<sup>1</sup>. Dies trifft insbesondere bei Cu ( $\text{CuCl}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Cl}_3$ ) und Zn ( $\text{ZnCl}_2$ ) zu [VERHULST et al. 1996, S. 53]. Auch Cd, Hg und Pb haben ein erhöhtes Verflüchtungsverhalten in Anwesenheit von Chlor, jedoch nicht so ausgeprägt wie das von Cu und Zn. Das Halbmetall As liegt oberhalb von  $650^\circ\text{C}$  vollständig gasförmig vor. Sein Verflüchtungsverhalten wird durch die Anwesenheit von Chlor oder anderer Halogene nicht beeinflusst [VERHULST et al. 1996, S. 55] (vgl. Abbildung 3-5). Die Halogene Fluor, Brom und Iod haben auf das Verflüchtungsverhalten der Schwermetalle einen ähnlichen Einfluß wie das Chlor.

Darüber hinaus wird nach [JAKOB et al. 1996, S. 3281ff.] die Bildung von Schwermetalloxiden ( $\text{MO}$ ,  $\text{M} = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Pb}$  und  $\text{Zn}$ ) und deren Einbindung in die Flugaschematrix in der Form  $x\text{MO}\cdot y\text{SiO}_2$  durch die Anwesenheit von gasförmigem  $\text{Cl}_2$  und  $\text{HCl}$  zum Teil vermieden.

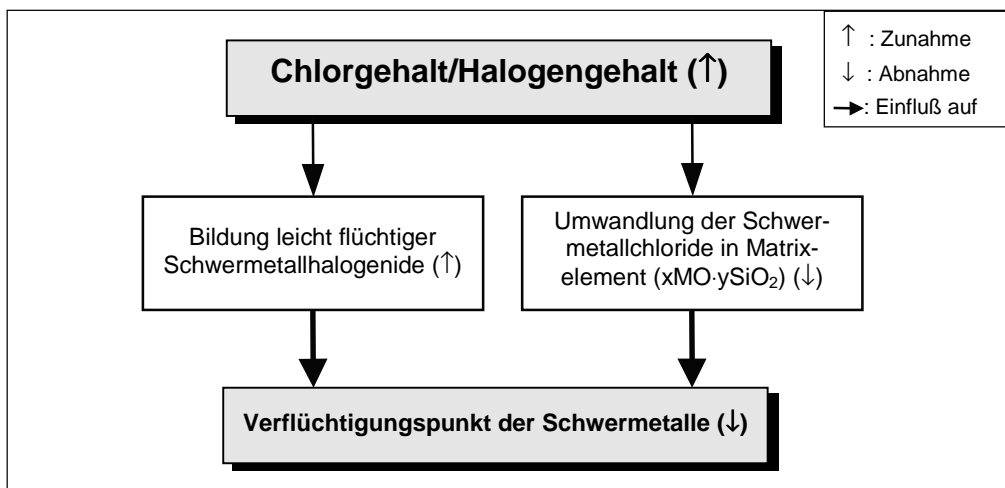


Abbildung 3-5: Zusammenhang zwischen Chlor-/Halogengehalt und Schwermetallverhalten

### 3.1.7 Erdalkaligehalt

$\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  sind basische Hauptbestandteile der Asche (sog. Flußmittel), die den Ascheschmelzpunkt vermindern und die Dünflüssigkeit der Asche bei gegebener Temperatur erhöhen. Bei erhöhtem Gehalt an basischen Bestandteilen erhöht sich dadurch die Verschlackungsneigung der Asche, was auch für die Freisetzung der Schwermetalle von Bedeutung ist.

<sup>1</sup> Das Chlor liegt vor allem als Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ) und Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) im Porenwasser der Kohle gelöst vor [RAASK 1985b, S. 101]. Nach [KIRSCH et al. 1981, S. 484] wird es auch als Chloridion adsorptiv an die Tonmineraloberflächen und die Kohlesubstanz gebunden.

Erdalkalien, insbesondere Ca, besitzen eine bindende Wirkung auf die Schwermetalle in der Kesselasche. In einem Laborversuch wird die stärkere Einbindung der Elemente As, Cd, Pb und Se in den festen Verbrennungsrückstand bei Zugabe von fein gemahlenem  $\text{CaCO}_3$  zur Kohle nachgewiesen [CRAMER 1986, S. 753]. In [KIRSCH et al. 1981, S. 490] wird festgestellt, daß calciumreiche Bettaschen aus Wirbelschichtfeuerungen die höchsten Schwermetall-, insbesondere Arsengehalte, aufweisen. Desweiteren erfolgt bei hohen Calciumgehalten auch eine höhere Einbindung von Chlor in die Kesselasche, was die Menge des für die Reaktion mit den Schwermetallen verfügbaren Chlors vermindert [KIRSCH et al. 1981] (vgl. Abbildung 3-6).

In [ZYGARLICHE & GALBREATH 1998] werden Wechselwirkungen zwischen Quecksilber, Chlor und alkalischen Bestandteilen der Flugasche, insbesondere  $\text{CaO}$ , mit einer U.S.-Kohle (Powder River Basin, Absaloka Mine<sup>1</sup>) an einer 42 MW<sub>th</sub> Feuerungsanlage untersucht. Es wird festgestellt, daß  $\text{CaO}$  in der Flugasche bei gleichzeitiger niedriger Konzentration an chloridischen Bestandteilen ( $\text{HCl}(\text{g})$ ,  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ) für den hohen partikelgebundenen Quecksilbermassenanteil von 41 % im Rauchgas (Temperatur der Probenahme zwischen 200 und 250°C) verantwortlich ist und somit eine wesentliche Sorptionskomponente für gasförmiges Quecksilber darstellt (vgl. Abbildung 3-6). Wird der Chlorgehalt durch Zumischen von  $\text{HCl}(\text{g})$  künstlich nach oben gesetzt, sinkt der partikelgebundene Quecksilbermassenanteil auf 14 %. Diese Untersuchungsergebnisse stehen im Einklang mit jenen von [GHORISHI & GULLET 1997], die eine Abnahme der  $\text{HgCl}_2(\text{g})$ -Adsorption an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  durch die Anwesenheit von  $\text{HCl}(\text{g})$  beobachteten. Sie legten die Annahme zugrunde, daß  $\text{HCl}(\text{g})$  und  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  um die Belegung der alkalischen Zentren konkurrieren. In [ZYGARLICHE & GALBREATH 1998] wird festgestellt, daß die in Folge der Adsorption von  $\text{HCl}(\text{g})$  an der Flugasche hohe Chlorkonzentration der Flugasche nicht zur Bildung von aktiven Cl-Zentren für die Chemisorption von Quecksilber führt.

Die Rolle des Calciums, insbesondere des Anhydrits ( $\text{CaSO}_4$ ) und des Calciumoxids ( $\text{CaO}$ ), für die Sorption der Schwermetalle an der Flugasche wird für die Elemente As, Cd, Hg und Pb bei spanischen Steinkohlen in [QUEROL et al. 1995] beobachtet.

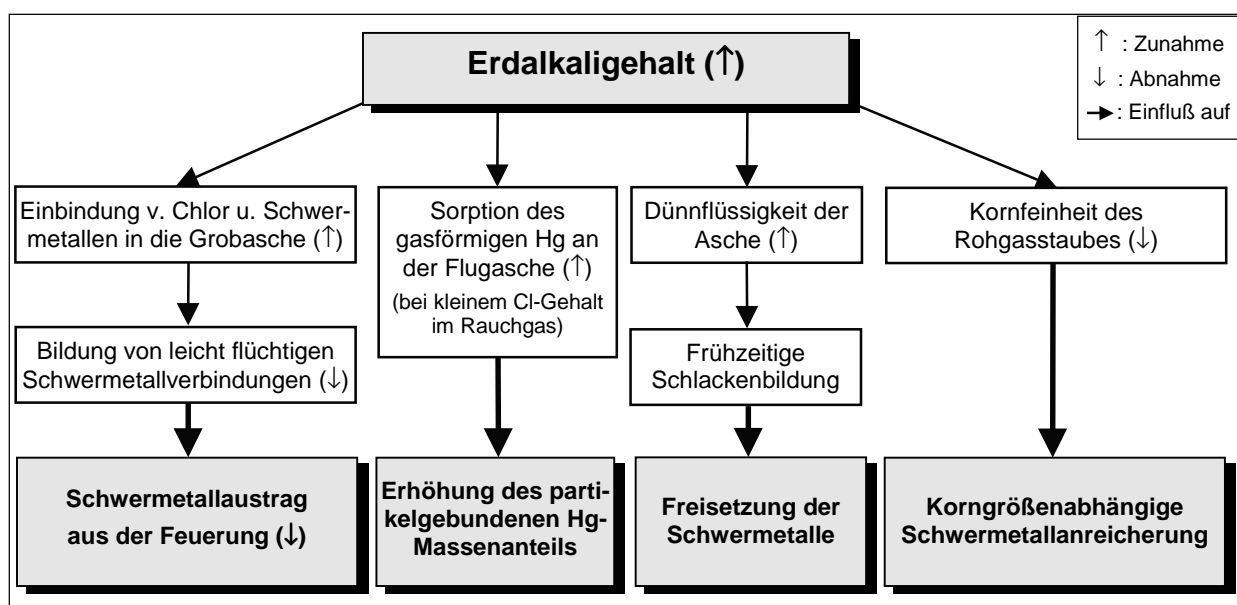


Abbildung 3-6: Zusammenhang zwischen Erdalkaligehalt und Schwermetallverhalten

<sup>1</sup> Chlorgehalt:  $50 \pm 10$  ppm (wasserfrei); Quecksilbergehalt:  $0,052 \pm 0,005$  ppm (wasserfrei)



In [KAUTZ & PRAUSE 1986, S. 1198] wird ein deutlicher Einfluß des CaO-Gehaltes der Kohleasche auf die Korngrößenverteilung der Flugasche festgestellt. Dies ist auf die Gasbildung durch die Freisetzung von CO<sub>2</sub> bei der Umsetzung der Aschekomponente CaCO<sub>3</sub> zurückzuführen (CaCO<sub>3</sub> → CaO + CO<sub>2</sub> bei Temperaturen über 900°C). So ergibt sich bei etwa gleichen Feuerungsbedingungen bei hohem CaO-Gehalt der Aschen eine gröbere Flugasche, wodurch auch die korngößenabhängige Anreicherung der Schwermetalle beeinflusst wird.

### 3.1.8 Verschlackungs- und Verschmutzungsfaktoren

Der Zusammenhang zwischen der Verschlackungs- bzw. Verschmutzungsneigung der Kohle und der Freisetzung der Schwermetalle konnte bisher nicht geklärt werden. Es kann lediglich davon ausgegangen werden, daß Kohlen mit ähnlichen Verschlackungs- bzw. Verschmutzungsneigungen bei gleicher Schwermetallspeziation und -einbindung in der Kohle ein ähnliches Verhalten im Hinblick auf die Freisetzung der Schwermetalle zeigen.

Die Praxis hat gezeigt, daß bestimmte Elemente (z. B. S, Ca, Cl, Na) die Neigung der Kohle zur Verschlackung bzw. Verschmutzung erhöhen. Auch wenn zwischen Aschezusammensetzung und Verschmutzungs-/Verschlackungsintensität wegen zahlreicher Faktoren, die während der Verbrennung auf die Umwandlung der anorganischen Kohlekomponenten einwirken, kein direkter Zusammenhang besteht, sind Erfahrungen in die Definition von sogenannten Verschlackungs- und Verschmutzungsfaktoren eingeflossen, die hier für die Klassifizierung der im GKM eingesetzten Kohlen herangezogen werden. Die Definition der SiO<sub>2</sub>-Verhältniszahl SR, des Basen/Säure-Verhältnisses BS, des Verschlackungsfaktors R<sub>S</sub> (Slagging-Index oder Babcock-Index) und des Verschmutzungsfaktors F<sub>U</sub> (Fouling-Index) sowie ihre Bedeutung für die Verschlackungs- bzw. Verschmutzungsneigung werden im folgenden erläutert. Um die Verschlackungs- bzw. Verschmutzungsneigung einzelner Kohlen vergleichend beurteilen zu können, müssen diese aschekennzeichnenden Faktoren stets gemeinsam betrachtet werden.

#### SiO<sub>2</sub>-Verhältniszahl SR

$$SR = \frac{[SiO_2]}{[SiO_2] + [Fe_2O_3] + [CaO] + [MgO]} \cdot 100 \quad [-] \quad \text{(Gleichung 3-1)}$$

Mit: [X]            [Gew.-%]    Massenkonzentration der Verbindung X in der Kohleasche

Die SiO<sub>2</sub>-Verhältniszahl kann nur allgemeine Tendenzen der Schlackeviskosität aufzeigen. Eine größere SR-Kennzahl bedeutet eine höhere Viskosität der Schlacke und somit eine geringe Verschlackungsneigung, da die sogenannten Flußmittel<sup>1</sup> im Nenner stehen [ZELKOWSKI 1986].

---

<sup>1</sup> Ein höherer Gehalt an basischen Oxiden erhöht die Dünflüssigkeit der Schlacke. Ein höherer Gehalt an sauren Oxiden erhöht die Zähflüssigkeit der Schlacke.

### Basen/Säure-Verhältnis BS

$$BS = \frac{[Fe_2O_3] + [CaO] + [MgO] + [Na_2O] + [K_2O]}{[SiO_2] + [Al_2O_3] + [TiO_2]} \quad [ - ] \quad \text{(Gleichung 3-2)}$$

Je niedriger BS ist, desto günstiger ist die jeweilige Kohle für den Einsatz in einer Trockenfeuerung zu beurteilen [ZELKOWSKI 1986].

### Verschlackungsfaktor $R_s$ (Slagging-Index, Babcock-Index)

$$R_s = BS \cdot S_{wf} \quad [ - ] \quad \text{(Gleichung 3-3)}$$

Mit:  $S_{wf}$  [Gew.-%] Schwefelgehalt der wasserfreien Kohle

Mit größer werdendem  $R_s$  erhöht sich die Verschlackungsneigung der Kohle [ZELKOWSKI 1986].

### Verschmutzungsfaktor $F_u$ (Fouling-Index)

$$F_u = BS \cdot ([Na_2O] + [K_2O]) \quad [ - ] \quad \text{(Gleichung 3-4)}$$

Mit größer werdendem  $F_u$  erhöht sich die Verschmutzungsneigung der Kohle [ZELKOWSKI 1986].

Die vollständigen Daten zu den einzelnen Kohlen sind in [MARTEL 1997] enthalten. Mögliche Korrelationen zwischen den ausgewählten Kohleparametern werden untersucht und sind in Anhang 1 dargestellt. In der Literatur werden Korrelationen zwischen Kohleparametern für Kohlen aus mehreren Zechen gleicher Herkunftsländer (z. B. alle US-Kohlen [WETZOLD 1983]) oder umgekehrt für alle Brennstoffarten, von der Braunkohle bis hin zum Anthrazit, aufgezeigt. Die im GKM verfeuerten Kohlen aus Zechen verschiedener Provenienzen zeigen nur in begrenztem Umfang solche Korrelationen.

### 3.2 Datenbasis und methodisches Vorgehen

Die ausgewählten Kohlen entstammen insgesamt 22 Kohlezechen. Die Parameterwerte sind Jahresmittelwerte für das Jahr 1996, die über die Tonnage der gelieferten Kohlen gewichtet wurden. Allerdings stellen die Ascheanalysen und einzelne Werte zum Chlorid- und Fluoridgehalt sowie zum Ascheschmelzverhalten Einzelanalysenergebnisse dar, die nicht über die Tonnage gewichtet werden konnten.

Zur Klassifizierung der Kohlen ist hier die Anwendung statistischer multivariater Analysemethoden wie der Clusteranalyse nicht sinnvoll, einerseits wegen der Korrelationen zwischen den Parametern (vgl. Anhang 1) und andererseits wegen der schwierigen Lesbarkeit der Ergebnisse bei einer relativ großen Anzahl von Klassifizierungsparametern (hier: 12) im Vergleich zu jener der Merkmalsträger (hier: 22). Weiterhin ist die Durchführung einer explorativen Faktorenanalyse zur Reduzierung der Klassifizierungsparameter auf unabhängige Faktoren nicht praktikabel, da die Korrelationsmatrix der Ausgangsdaten sich für faktoranalytische Zwecke nicht eignet<sup>1</sup>. Zur Identifizierung und Beschreibung von Diskrepanzen zwischen den Eigenschaften der untersuchten Kohlen wird daher auf die Methoden der deskriptiven Statistik zurückgegriffen. Die *Klassenanzahl* wird nach der Regel von Sturges [ANDREFF 1993], [POLASEK 1994] nach folgender Gleichung ermittelt<sup>2</sup>:

$$2^{k-1} = n \quad k = \frac{\ln(n)}{\ln(2)} + 1 \quad k = 5 \quad \text{(Gleichung 3-5)}$$

Mit: k [ - ] Anzahl der Klassen  
n [ - ] Stichprobengröße (hier n = 22)

Es wird entschieden, für jeden Parameter 5 Klassen einzuführen. Die Parameterwerte des betrachteten Brennstoffbandes liegen in einer Bandbreite, die sowohl durch die technische Einsatzfähigkeit der Kohlen bzw. durch gesetzliche Vorgaben (z. B. Schwefelgehalt (roh) < 1 Gew.-%) als auch durch ihre Verfügbarkeit auf dem Kohlemarkt bzw. ihren Bezugspreis bestimmt wird. Innerhalb dieser Bandbreite ist die Bedeutung der einzelnen Parameterwerte gleichzusetzen, daher werden Klassen gleicher Breite gebildet.

Die *Klassenbreite*  $\Delta_i$  für den Parameter  $i$  wird folgendermaßen bestimmt:

$$\Delta_i = \frac{\text{Max}(P_i) - \text{Min}(P_i)}{4} \quad \text{für jedes } i \in [1;12] \quad \text{(Gleichung 3-6)}$$

---

<sup>1</sup> Die Nicht-diagonal-Elemente der Inversen der Korrelationsmatrix und der Anti-Image-Kovarianz-Matrix liegen nicht nahe bei Null. Darüber hinaus weist das Kaiser-Meyer-Olkin-Kriterium, das als Prüfgröße vor der Durchführung einer Faktorenanalyse verwendet wird, einen Wert von 0,58 auf (ein Wert  $\geq 0,8$  ist für eine Faktorenanalyse wünschenswert [BACKHAUS et al. 1996]).

<sup>2</sup> Die Logarithmus-Regel von Sturges ( $k = 1 + \log_2(n)$ ) sowie die Wurzelregel ( $k = \sqrt{n}$ ) liefern im Vergleich zu anderen Regeln (Dreiecksregel ( $k = 2 \cdot \sqrt{n}$ ), 10er-Log-Regel ( $k = 10 \cdot \log_{10}(n)$ )) für eine kleine Anzahl (n) von Beobachtungen weniger Klassen [POLASEK 1994, S. 27f]. Da hier die Ausgangsdaten Jahresmittelwerte darstellen, wäre jedoch eine weitergehende Aufteilung der Parameterwerte nicht sinnvoll.

- Mit:  $P_i$  Wert des Parameters  $i$   
 $\text{Max}(P_i)$  Maximale Ausprägung des Parameters  $i$   
 $\text{Min}(P_i)$  Minimale Ausprägung des Parameters  $i$

Die untere und obere Klassengrenze  $\text{Inf}_i$  und  $\text{Sup}_i$  ergeben sich aus (vgl. Abbildung 3-7):

$$\text{Inf}_i = \text{Min}(P_i) - \frac{\Delta_i}{2} \quad \text{mit } \text{Inf}_i \geq 0 \quad \text{(Gleichung 3-7)}$$

$$\text{Sup}_i = \text{Max}(P_i) + \frac{\Delta_i}{2} \quad \text{(Gleichung 3-8)}$$

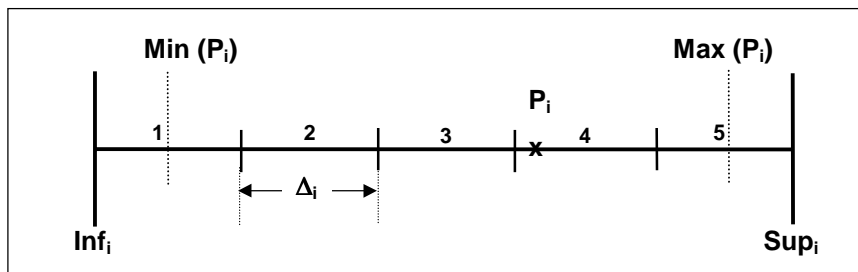


Abbildung 3-7: Bestimmung der unteren und oberen Klassengrenzen (Fall 1)

In Fällen, in denen  $\text{Inf}_i < 0$ , wird folgender Algorithmus zur Bestimmung der Klassenbreite  $\Delta_i'$  angewandt (vgl. Abbildung 3-8):

$$\delta = \text{Inf}_i \quad (\delta < 0) \quad \text{(Gleichung 3-9)}$$

$$\Delta_i' = \frac{\text{Sup}_i' - \text{Inf}_i'}{5} = \frac{\text{Max}(P_i) + \frac{\Delta_i}{2} + \delta}{5} \quad \text{(Gleichung 3-10)}$$

$$\text{Inf}_i' = 0 \quad \text{(Gleichung 3-11)}$$

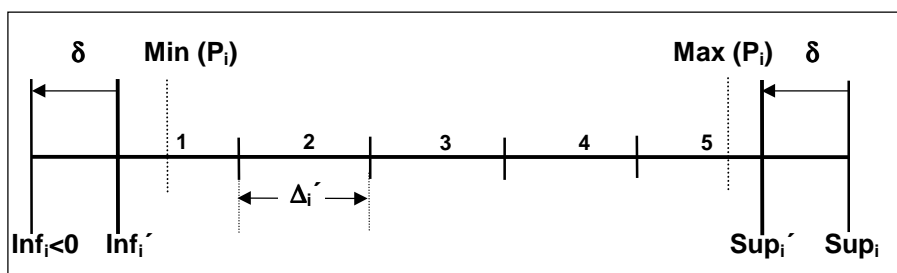


Abbildung 3-8: Bestimmung der unteren und oberen Klassengrenzen (Fall 2)

Zur Vermeidung von Gruppierungsfehlern wird überprüft, ob die Parameterwerte nicht an den Grenzen einer Klasse liegen.

Eine Verzerrung der Klassifizierung mit einer überproportionalen Anzahl von Parameterwerten in den Klassen 1 oder 5 wird bei Parameterwerten beobachtet, die die Standardabweichung ( $s$ ) der Stichprobe um über 15 % erhöhen. Dies trifft bei den Kohlezechen Mountain C. (Kanada) und Galatia (U.S.A.) auf insgesamt fünf Parameterwerte zu (Gehalt an flüchtigen Bestandteilen ( $\Delta s/s = 15\%$ ), Schwefelgehalt ( $\Delta s/s = 21\%$ ), Chlorgehalt ( $\Delta s/s = 28\%$ ), Halogengehalt ( $\Delta s/s = 30\%$ ) und Verschlackungsfaktor ( $\Delta s/s = 22\%$ )). Bei der Klassenbildung werden diese Parameterwerte nicht betrachtet. Sie werden den zusätzlichen Klassen 0 oder 6 zugeordnet und entsprechend markiert. Bei der neu gebildeten Stichprobe aus 20 Kohlezechen haben die Parameterwerte eine Veränderung der Standardabweichung der Stichprobe um maximal 10 % zur Folge, so daß kein weiterer Parameterwert aus der Betrachtung fällt.

### 3.3 Ergebnisse

Aus den Häufigkeitsverteilungen der Parameter ist ersichtlich, daß deren Werte nicht normalverteilt sind. Die beste Annäherung an eine Normalverteilung wird bei dem Parameter Schwefelgehalt beobachtet<sup>1</sup> (vgl. Anhang 2).

Die Kohlesorten werden in Gruppen zusammengefaßt, wobei die betrachteten Parameter innerhalb einer Gruppe um maximal eine Klasse differieren dürfen. Die Vorgehensweise führt zu einer Einteilung in 5 Gruppen. Innerhalb jeder Gruppe wird eine Rangfolge nach der Abweichung von den durchschnittlichen Parameterwerten der Gruppe gebildet. Die an erster Stelle stehende Kohle einer Gruppe weist die durchschnittlichen Merkmalausprägungen der Gruppe auf und kann als „Vertreter“ der Gruppe angesehen werden (vgl. Tabelle 3-1). Eventuell auftretende Diskrepanzen (z. B. Unterschied von zwei Klassen zwischen einem Parameterwert einer Kohlesorte und dem Gruppenmittelwert) werden entsprechend markiert. Die Anzahl der Diskrepanzen zwischen der betrachteten Kohle und dem Gruppenmittelwert nimmt mit der Rangfolge der Kohlen innerhalb der Gruppe zu. Die deutschen Kohlen werden in die Gruppen 1 und 2 eingeteilt. Der Gruppe 1 wird desweiteren die Kohlezeche Galatia aus den U.S.A. zugeordnet. In der Gruppe 3 werden Kohlen aus Australien, Kolumbien und Venezuela zusammengefaßt. Die Gruppe 4 beinhaltet alle Zechen aus Südafrika. Die Zechen aus Kanada bilden jeweils die Gruppe 5.

Die Bewertung der Parameterwerte in Form von „hoch“ oder „niedrig“ nach der Ordinalskala in Tabelle 3-1 gilt ausschließlich für die im GKM verfeuerten Kohlen. Die Wertung ist zur Gewinnung einer absoluten Aussage anhand von Literaturdaten zu gewichten. Zusammenfassend lassen sich die Kohlegruppen folgendermaßen qualitativ charakterisieren:

Die *Gruppen 1 und 2* (deutsche Kohle) enthalten Kohlezechen, die erhöhte bis hohe Heizwerte, Schwefel-, und Halogengehalte aufweisen. Innerhalb der Gruppe 1 stellen die Schwefel- und Halogengehalte der Kohle Galatia Extremwerte dar. Gruppe 1 hat von allen hier betrachteten Kohlezechen die höchste Verschlackungs- und Verschmutzungsneigung. Der Anteil an basi-

---

<sup>1</sup> Daher trifft die Annahme der Normalverteilung zur Bildung von Konfidenzintervallen für den Mittelwert bzw. die Varianz der Parameterwerte nicht zu.

schen Bestandteilen in der Asche dieser Kohlen ist hoch und ist insbesondere auf den höheren Alkali- und Erdalkaligehalt zurückzuführen. Gruppe 2 weist eine etwas niedrigere Verschlackungs-/Verschmutzungsneigung als Gruppe 1 auf und zeigt einen höheren Inkohlungsgrad.

Die Kohlezechen der *Gruppe 3* (Herkunftsländer: Kolumbien, Venezuela, Australien) zeigen im Hinblick auf die untersuchten Parameter mittlere Werte. Eine Ausnahme stellen hierbei der hohe Gehalt an flüchtigen Bestandteilen sowie die relativ hohe  $\text{SiO}_2$ -Verhältniszahl dar.

Die *Gruppe 4* (Südafrika) ist gekennzeichnet durch relativ hohe Werte der Parameter Aschegehalt, Inkohlungsgrad, Schwefel- und Erdalkaligehalt. Vergleichsweise niedrige Werte haben die Parameter Halogengehalt, Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und Heizwert. Desweiteren ist eine niedrige Verschlackungs-/Verschmutzungsneigung bei diesen Kohlen zu erwarten. Dem relativ hohen Erdalkaligehalt steht ein niedriger Gehalt an Alkalimetall- und Eisenoxiden (Hellfärbung der Asche durch das Fehlen von Eisenverbindungen) gegenüber.

Charakteristisch für die *Gruppe 5* (Kanada) sind die zum Teil sehr niedrigen Parameterwerte, wie z. B. der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen ( $F_{\text{waf}} = 24,5 \%$ ). Eine Ausnahme stellen hierbei die Parameter Aschegehalt, Inkohlungsgrad und  $\text{SiO}_2$ -Verhältniszahl dar, die erhöhte bis hohe Werte aufweisen. Gruppe 5 zeigt von allen hier betrachteten Kohlen die niedrigste Verschlackungs- und Verschmutzungsneigung. Dies ist auf den sehr geringen Anteil an basischen Aschebestandteilen (Alkali-, Erdalkalimetalloxide und Eisenoxide) zurückzuführen.

Bei der experimentellen und theoretischen Analyse des Verhaltens von Schwermetallen werden die Kohlen so gewählt, daß möglichst alle ermittelten Kohlegruppen erfaßt werden. Hiermit kann sichergestellt werden, daß die für die Durchführung der Bilanzierungen ausgewählten Kohlen die größtmöglichen Unterscheidungsmerkmale innerhalb des gegebenen anlagenspezifischen Brennstoffbandes besitzen und das Verhalten von Schwermetallen für ein breites Brennstoffband untersucht wird. Dies ist im Hinblick auf die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf weitere Anlagen der Kohleverbrennung von hoher Relevanz (vgl. Abschn. 7.2). Aus den Ergebnissen der Kohleklassifizierung wird deutlich, daß aufgrund der vielfältigen und oftmals entgegengesetzten Wechselwirkungen der einzelnen Parameter (z. B. hoher Chlorgehalt bei gleichzeitig hohem Calciumgehalt der Gruppen 1 und 2) das Verhalten der Kohlen hinsichtlich der Freisetzung der Schwermetalle aus dem Feuerraum sich nicht vorhersagen läßt. Daher wird an einem Großkessel eine experimentelle (vgl. Abschn. 5) und theoretische (vgl. Abschn. 6) Untersuchung des Verhaltens von Schwermetallen durchgeführt, die sich auf die identifizierten Kohlegruppen bezieht. Im folgenden Abschnitt wird zunächst die Vorgehensweise bei der Durchführung der Elementbilanzen um den Kessel erläutert.

**Tabelle 3-1:** Ergebnisse der Kohleklassifizierung (Gruppenbildung)

(22 Kohlesorten, 12 Parameter)

	Unterer Heizwert (roh)	Aschegehalt (wf)	Inkohlungsgrad (waf)	Gehalt an flü. Bestandteilen (waf)	Schwefelgehalt (wf)	Chlorgehalt (wf)	Halogengehalt (wf) (Cl, F)	Erdalkaligehalt (CaO, MgO)	SiO <sub>2</sub> -Verhältniszahl SR	Basen-Säure Verhältnis BS	Verschlackungsfaktor (Slagging-Index) Rs	Verschmutzungsfaktor (Fouling-Index) Fu
	[kJ/kg]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[-]	[-]	[-]	[-]
<b>Gruppe 1</b> Saarkohle Göttelborn <sup>1)</sup>	27030	9,76	83,3	36,5	1,06	0,172	0,183	8,8	68,4	0,34	0,36	1,13
Ruhrkohle Walsum	27850	8,66	k. A.	31,2	1,08	0,168	0,174	7,9	70,1	0,32	0,35	1,40
Saarkohle Warndt	28470	7,13	86,7	37,0	0,70	0,166	0,174	8,0	70,3	0,34	0,24	1,72
U.S.A. Galatia	27040	7,61	84,7	37,0	1,52	0,336	0,348	4,7	71,5	0,32	0,48	1,23
<b>Gruppenmittelwerte</b>	27598	8,29	84,9	35,4	1,09	0,21	0,22	7,4	70,1	0,33	0,36	1,37
<b>Gruppe 2</b> Saarkohle Reden <sup>1)</sup>	27200	10,20	88,5	34,8	0,84	0,143	0,151	5,7	78,1	0,23	0,19	1,10
Ruhrkohle Auguste Victoria	28810	7,38	88,0	31,7	0,96	0,142	0,152	4,2	77,8	0,23	0,22	1,02
<b>Gruppenmittelwerte</b>	28005	8,8	88,3	33,2	0,90	0,14	0,15	5,0	78,0	0,23	0,21	1,06
<b>Gruppe 3</b> Kolumbien El Cerrejon	26110	7,54	84,3	38,2	0,69	0,049	0,057	4,5	82,6	0,20	0,13	0,61
Australien Oakbridge	26370	11,85	84,0	36,8	0,61	0,020	0,029	5,8	85,0	0,14	0,09	0,14
Kolumbien Primero	24540	10,36	82,7	38,8	0,76	0,025	0,036	5,6	80,5	0,22	0,17	0,75
Venezuela Guasare	25570	8,15	85,1	37,9	0,77	0,110	0,118	5,6	82,2	0,19	0,14	0,45
Kolumbien Oreganal	24880	5,92	82,5	39,1	0,74	0,071	0,083	5,2	79,9	0,23	0,17	0,70
Kolumbien Bellcoal	24150	4,84	81,3	40,1	0,43	0,059	0,066	3,8	82,7	0,17	0,07	0,42
Kolumbien Prodeco	25760	6,64	82,1	39,2	0,71	0,069	0,074	7,4	75,4	0,29	0,20	1,06
Australien Lilyvale	26753	12,94	84,2	34,92	0,61	0,070	0,078	2,0	90,6	0,09	0,05	0,16
<b>Gruppenmittelwerte</b>	25663	8,6	83,5	37,7	0,64	0,06	0,07	4,7	82,6	0,19	0,12	0,55
<b>Gruppe 4</b> Südafrika Arthur Taylor	25200	13,90	86,1	31,3	0,83	0,020	0,049	12,5	68,1	0,28	0,23	0,25
Südafrika Douglas	25760	14,15	86,0	30,2	0,61	0,011	0,045	10,0	77,7	0,19	0,11	0,23
Südafrika Taaiboschspruit	24200	17,21	84,2	33,1	1,07	0,008	0,025	9,7	77,5	0,19	0,21	0,13
Südafrika Twistraai	24730	12,00	83,2	36,2	0,83	0,022	0,032	12,7	70,8	0,25	0,21	0,43
Südafrika Tselentis	25030	14,28	84,0	30,9	0,65	0,076	0,089	8,4	77,6	0,19	0,13	0,17
Südafrika Goldfield	25460	13,42	85,5	31,1	0,55	0,031	0,050	9,5	80,7	0,16	0,09	0,13
Südafrika Goede Hoop	25350	14,26	87,0	29,6	0,86	0,047	0,082	15,7	63,7	0,33	0,28	0,49
<b>Gruppenmittelwerte</b>	25063	14,2	84,8	32,1	0,76	0,03	0,05	10,5	75,4	0,21	0,16	0,22
<b>Gruppe 5</b> Kanada Mountain C.	24970	15,38	88,5	24,5	0,36	0,019	0,031	2,5	89,8	0,09	0,03	0,11
Klassenbreite	1165	3,1	1,8	2,6	0,18	0,040	0,040	3,4	6,7	0,06	0,08	0,35
<b>Klasse 1: Niedrige Werte</b>	23567 - 24731,9	3,3-6,39	80,5-82,29	28,3-30,89	0,27 - 0,449	0 - 0,0399	0 - 0,0399	0,3-3,69	60,3-66,99	0,06 - 0,119	0 - 0,079	0 - 0,349
<b>Klasse 2: Relativ niedrige Werte</b>	24732 - 25896,9	6,4-9,49	82,3-84,09	30,9-33,49	0,45 - 0,629	0,04 - 0,0799	0,04 - 0,0799	3,7-7,09	67,0-73,69	0,12 - 0,179	0,08 - 0,159	0,35 - 0,699
<b>Klasse 3: Mittlere Werte</b>	25897 - 27061,9	9,5-12,59	84,1-85,89	33,5-36,09	0,63 - 0,809	0,08 - 0,1199	0,08 - 0,1199	7,1-10,49	73,7-80,39	0,18 - 0,239	0,16 - 0,239	0,70 - 1,049
<b>Klasse 4: Relativ hohe Werte</b>	27062 - 28226,9	12,6-15,69	85,9-87,69	36,1-38,69	0,81 - 0,989	0,12 - 0,1599	0,12 - 0,1599	10,5-13,89	80,4-87,09	0,24 - 0,299	0,24 - 0,319	1,05 - 1,439
<b>Klasse 5: Hohe Werte</b>	28227 - 29391,9	15,7-18,79	87,7-89,49	38,7-41,29	0,99 - 1,169	0,16 - 0,1999	0,16 - 0,1999	13,9-17,29	87,1-93,79	0,30 - 0,359	0,32 - 0,399	1,40 - 1,749

Minimaler Extremwert    Maximaler Extremwert      markierte Diskrepanzstelle zwischen dem Parameterwert der betrachteten Kohle und dem Gruppenmittelwert

<sup>1)</sup> Hier sind die Analysenergebnisse der Zechen Göttelborn und Reden getrennt aufgeführt. Da beide Zechen zusammengeschlossen wurden, müssen in Zukunft neue Analysenergebnisse herangezogen werden.





## **4 Bilanzierungsgrenzen und Probenahmemethodik**

In diesem Abschnitt wird die Durchführung der Elementbilanzen um den Kessel 19 des GKM erläutert. Die Untersuchung des Schwermetallverhaltens in Großkraftwerken ist mit Schwierigkeiten verbunden, da die Probenahme aus großen, in der Regel inhomogenen Gasströmen mit Unsicherheiten behaftet ist. Zusätzlich bewirken die Schwankungen der Schwermetallgehalte der Kohlen entsprechende Änderungen in der Zusammensetzung der bemusterten Ströme [FAHLKE 1993]. Ein einzelnes Meßergebnis läßt sich daher nur über die Durchführung einer Elementbilanz verifizieren. Zur Absicherung der Versuchs- und Analysenergebnisse werden Rohkohle-, Grobasche-, Flugasche- und Rauchgasproben während der Verfeuerung unterschiedlicher Kohlesorten und bei verschiedenen Lastzuständen genommen. Aus den Schwermetallkonzentrationen der aufbereiteten Proben und den jeweiligen Massen- und Volumenströmen lassen sich Rückschlüsse auf den Verbleib und das Anreicherungsverhalten der Schwermetalle in den Produktströmen der Verbrennung für die verschiedenen Betriebszustände ziehen.

### **4.1 Anlagenkonfiguration und Probenahmestellen**

Die Messungen werden am Kessel 19 (Block 8) des GKM durchgeführt. Kessel 19 ist eine Kohlenstaub-Trockenfeuerung mit einer elektrischen Leistung von 480 MW ( $P_{th} = 1150$  MW). Die Feuerung ist als Vier-Ecken-Tangentialfeuerung ausgeführt. Jeder der vier Brennebenen ist jeweils ein Rohkohlebunker, ein Zuteiler und eine Kohlemühle vorgeschaltet, so daß verschiedene Kohlesorten mit unterschiedlichen Massenströmen getrennt in den einzelnen Brennebenen eingesetzt werden können (vgl. Abbildung 4-1). Die Seitenwände des Zwangsdurchlaufkessels (Hersteller: EVT) haben eine Länge von ca. 15 m. Die Gesamthöhe des Kessels beträgt ca. 80 m. Detaillierte Angaben über den Kessel 19 und den Block 8 befinden sich in Anhang 3.

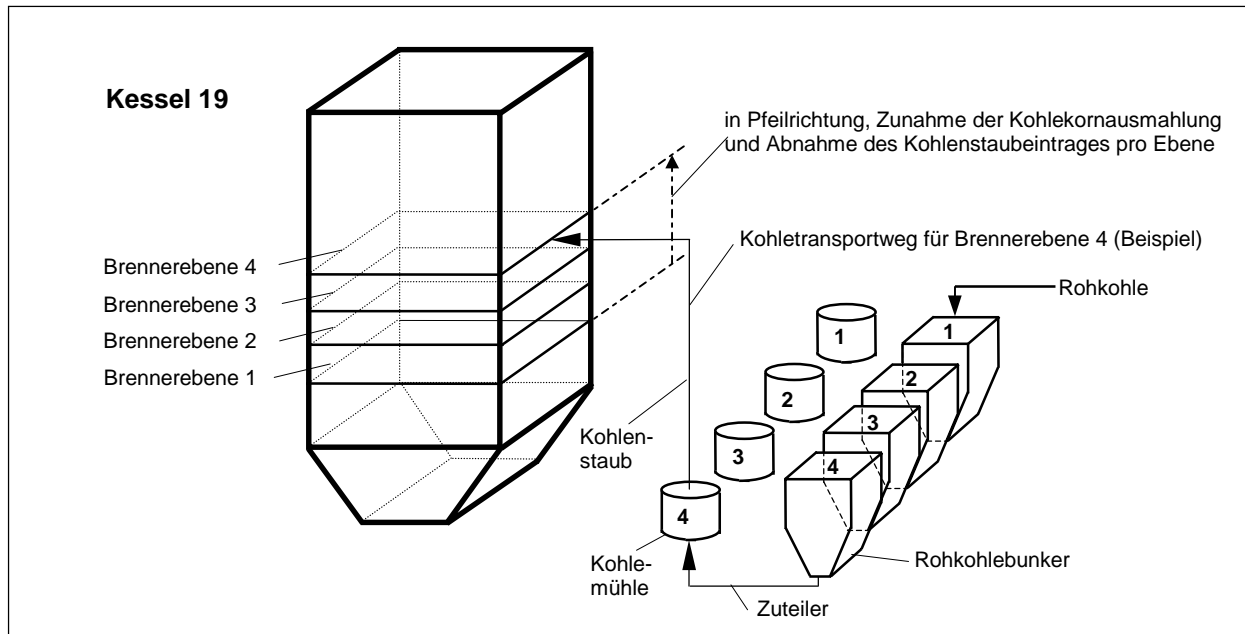


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung des Kessels 19 und des Kohleweges

Die einzelnen Probenahmestellen sind in Abbildung 4-2 dargestellt. Die Verdampfungs- und Kondensationsvorgänge der Schwermetalle im Rauchgas sind für die überwiegende Anzahl der Schwermetalle, außer dem hochflüchtigen Quecksilber, bei Temperaturen um 140°C abgeschlossen, so daß die Elemente nach dem regenerativen Luftvorwärmer (LUVO) partikelgebunden vorliegen. Daher werden die Flugascheprobe an einer Meßstelle zwischen LUVO und Elektroabscheider genommen. Für Quecksilber erfolgt zusätzlich eine Rauchgasprobenahme zur Bestimmung der Konzentration in der Gasphase.

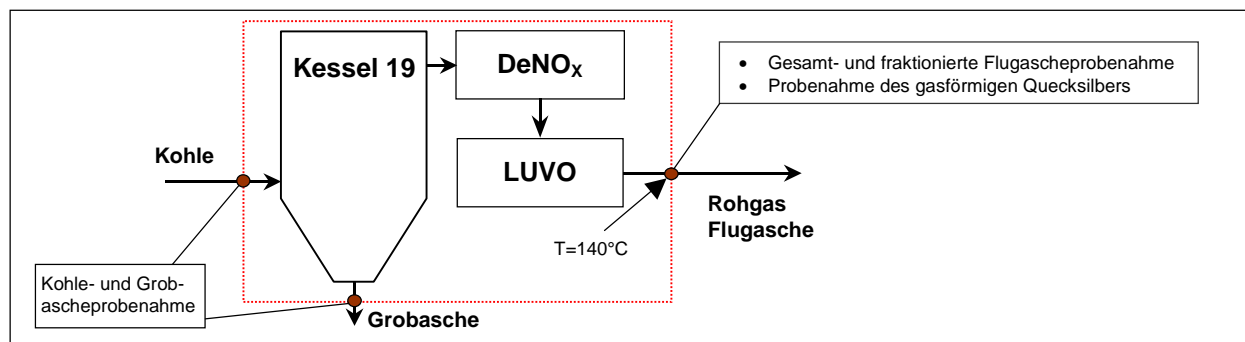
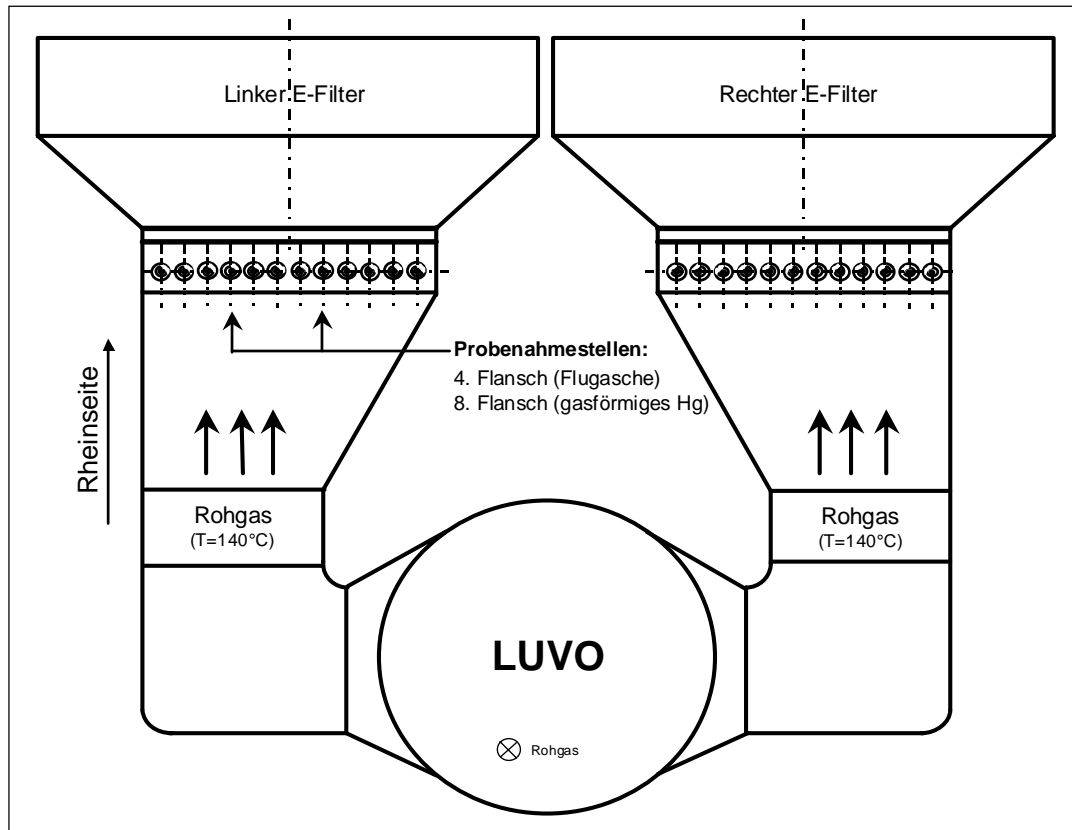


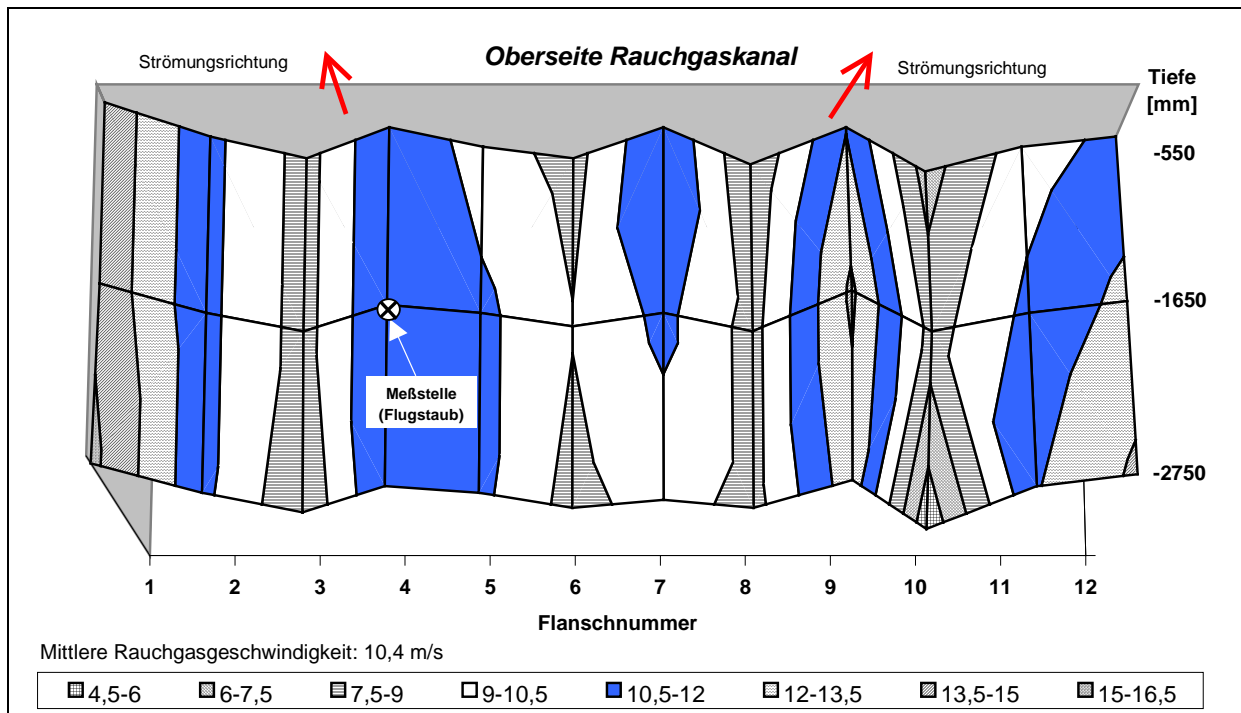
Abbildung 4-2: Probenahmestellen und Bilanzierungsgrenzen

Das Rauchgas wird nach Austritt aus dem LUVO in zwei gleich große Teilströme aufgeteilt und den parallel geschalteten Elektroabscheidern zugeführt. Abbildung 4-3 zeigt das auf den Rauchgasweg beschränkte Anlagenschema mit den Probenahmestellen für Flugasche und gasförmiges Quecksilber. Der Rauchgaskanal besitzt vor dem Elektroabscheider eine Abmessung von 9,3 m x 3,3 m (Breite x Höhe).



**Abbildung 4-3:** Geometrie der Rauchgaskanäle zwischen LUVO und Elektrofilter im Block 8 des GKM

Eine repräsentative Flugasche- und Rauchgasprobenahme setzt eine turbulenzarme und drallfreie Position im Rauchgaskanal voraus. Aus diesem Grund wird an einer axialen Position des linken Rohgaskanals (Rheinseite) ein Geschwindigkeitsprofil aufgenommen. Als Meßstellen dienen 12 auf dem Kanaldach gleichmäßig über die Breite verteilte Flansche (vgl. Abbildung 4-3). Dabei wurde jeweils in einer Tiefe von 550, 1650 und 2750 mm gemessen, so daß sich 36 Meßpunkte für die Geschwindigkeitsnetzmessung ergeben. Eine frühere Abnahmemessung der Firma Lurgi bei Vollast (ca. 1400 t/h Frischdampf) und Teillast (60 %, ca. 840 t/h Frischdampf) lieferte entsprechende Ergebnisse. Die Abnahmemessungen zeigen für die beiden Rohgaskanäle gleiche Ergebnisse bezüglich der Rauchgasgeschwindigkeit, des Druckverlustes und der Staubbelastung, so daß von gleichen Strömungsverhältnissen in beiden Rohgaskanälen ausgegangen werden kann. Aufgrund des geringen Geschwindigkeitsgradienten und der repräsentativen Strömungsgeschwindigkeit von  $11,9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  bei Flansch 4 in einer Tiefe von 1,65 m wird dieser Punkt als geeignete Meßstelle für die Flugascheprobenahme ausgewählt (vgl. Abbildung 4-4). Für die Rauchgasprobenahme zur Erfassung des gasförmigen Quecksilbers ist die Rauchgasgeschwindigkeit von geringerer Relevanz. Hier wird der 8. Flansch in einer Tiefe von 0,4 m gewählt.



**Abbildung 4-4:** Geschwindigkeitsprofil im linken Rauchgaskanal zwischen LUVO und Elektroabscheider (Block 8) bei Vollast (Eigenmessungen mit Prandtl-Rohr)

## 4.2 Durchführung der Probenahmen

### 4.2.1 Kohleprobenahme

Die Beprobung der Kohle erfolgt am Rüttelsieb vor dem Bunkerbekohlungsband. Hierzu wird die Kohle über die gesamte Füllzeit der Rohkohlebunker (2 bis 2,5 Stunden) und in Abhängigkeit von der gebunkerten Kohlemenge alle 2 bis 4 Minuten nach DIN 51701 bemustert. Die Aufbereitung der Kohleprobe (ca. 60 kg) zur Gewinnung einer Sammelprobe von ca. 4 kg erfolgt ebenfalls nach DIN 51701. Um die Schwankungen der Schwermetallfrachten während der Versuche zu minimieren, wurden mindestens 1200 t der gleichen Kohle (ca. 2 Bekohlungen<sup>1</sup>) vor der eigentlichen Probenahme als Vorlaufmenge verfeuert. Dies entspricht einer Vorlaufzeit von ca. 8 Stunden bei Vollast und reicht aus, um den Kessel bezüglich der Schwermetallfrachten in einen stationären Zustand zu versetzen. Die beprobte Kohle kommt anschließend mit einer Zeitverschiebung von ca. 10 Stunden bei Vollast in den Feuerraum (vgl. Abschn. 4.3).

<sup>1</sup> Während einer „durchschnittlichen“ Bekohlung (ca. 2 Stunden) werden ca. 150 t Kohle pro Bunker umgeschlagen. Jedem Bunker ist eine Brennebene mit einem Kohlemassenstrom (roh) von ca. 30 t/h (Brennebene 4, oberste Brennebene), 40 t/h (Brennebenen 2 und 3) bzw. 45 t/h (Brennebene 1, unterste Brennebene) zugeordnet. Dies ergibt eine Vorlaufzeit von ca. 4 Stunden bei Vollast pro Bekohlung.

## **4.2.2 Grobascheprobe**

Die Grobasche wird von einem Kratzband mit L-Trägern entlang einer schiefen Ebene, auf der der Wassergehalt der Grobasche reduziert wird, aus dem Löschwassertrog zu einem Förderband transportiert. Die Proben der Grobasche werden direkt vom Trogkettenförderer etwa auf der Hälfte der Wegstrecke zwischen dem Austrag der Asche aus dem Löschwassertrog und dem Abwurf auf das Förderband entnommen. An der gleichen Stelle wird mit einem Probestecher eine Sonderprobe von ca. 5 kg zur Bestimmung des Wassergehaltes entnommen. Es werden im Abstand von etwa 30 Minuten zwei komplette, möglichst repräsentative Beladungen der L-Träger entnommen und gewogen. Dies stellt eine Gesamtschemenge von 300 kg dar, die durch Mischen und Teilen auf eine Sammelprobe mit einem Gewicht von ca. 5 kg vermindert wird. Zudem wird die Geschwindigkeit des Kratzbandes zur Bestimmung des Grobaschemassenstroms herangezogen (vgl. Abschn. 4.5.2).

## **4.2.3 Flugascheprobe**

Hier wird sowohl eine Gesamtstaubprobe als auch eine nach der Korngröße fraktionierte Staubprobe entnommen. In Anlehnung an VDI 2066 Blatt 1 werden bei der Konstruktion der Meßapparatur „inerte“ und beheizbare Meßleitungen zur Vermeidung einer Schwermetalladsorption an Materialwänden und Taupunktunterschreitungen in der Meßstrecke verwendet. Darüber hinaus werden blindwertarme Staubrückhaltesysteme (z. B. Quarzwolle oder Quarzfaserfilter) eingesetzt. Die gesamte Meßapparatur besteht aus einer Absaugsonde, einem Kasten mit den Zyklonen und dem Endfilter, sowie einer Meß- und Regelstrecke (vgl. Abbildung 4-5).

### **– Absaugsonde**

Die Absaugsonde ist eine 2,70 m lange beheizbare Titan-Nulldrucksonde (Fa. Gothe, Bochum). Die Erfassung des statischen Drucks an der Innen- und Außenwand der Absaugsonde für die isokinetische Absaugung erfolgt durch zwei Druckmeßbohrungen im Sondenkopf.

Für die Gesamtstaubprobenahme wird zunächst eine mit Quarzwatte gestopfte Titanhülse verwendet und in die Abscheidungskammer der Sonde montiert. Da die gravimetrische Auswertung der beladenen Quarzwatte sowie die Weiterverarbeitung und Analyse der Probe sich als schwierig erweist, wird im Rahmen dieser Arbeit auf das in [BRAUNSTEIN et al. 1984] beschriebene Verfahren der Staubabscheidung auf einer Membran aus gesintertem Silber (sog. „Silbermembran“) zurückgegriffen (vgl. Abbildung 4-6). In Anhang 4 sind die Merkmale der Staubabscheidung mit Quarzwatthülse und Silbermembranfilter sowie die Untersuchungsergebnisse aus dem Vergleich der Staubabscheidung mittels beider Systeme zusammengefaßt. Entscheidender Vorteil des Silbermembranfilters gegenüber Quarzwolle bzw. Quarzwatthülse ist ein geringerer Staubverlust. Hierdurch läßt sich durch Staubrückgewinnung eine repräsentative Staubprobe erhalten.

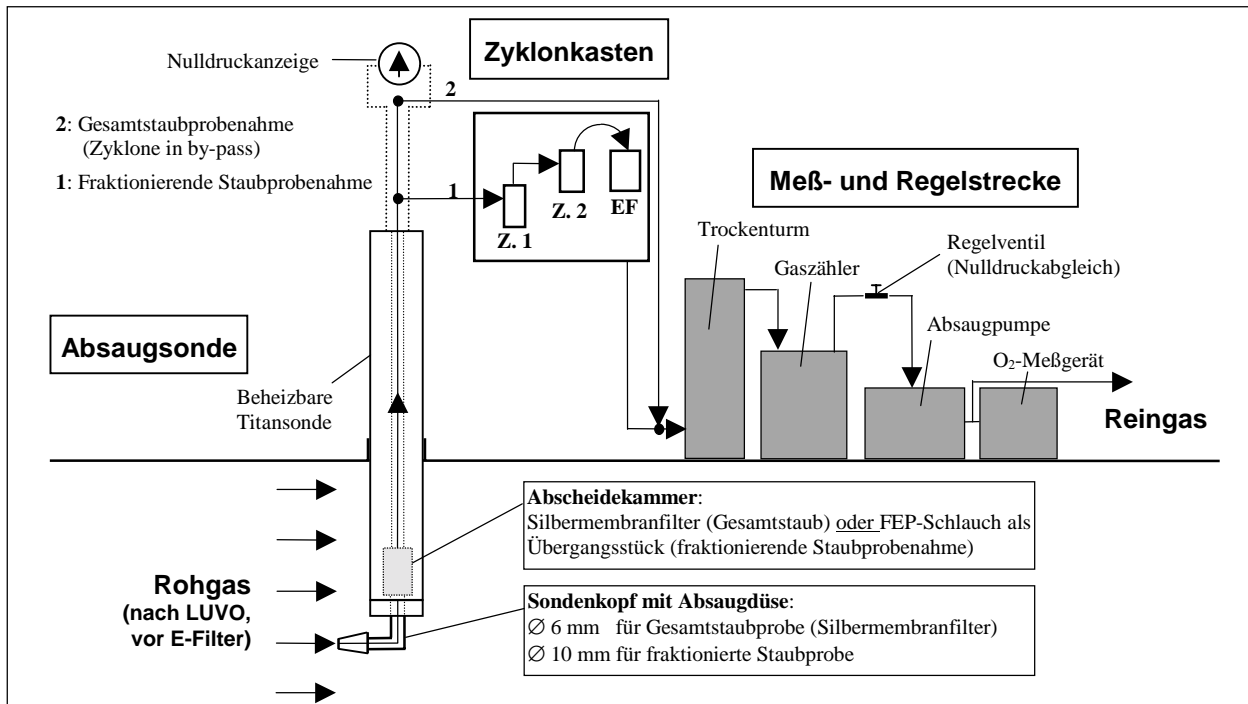


Abbildung 4-5: Aufbau der Meßapparatur

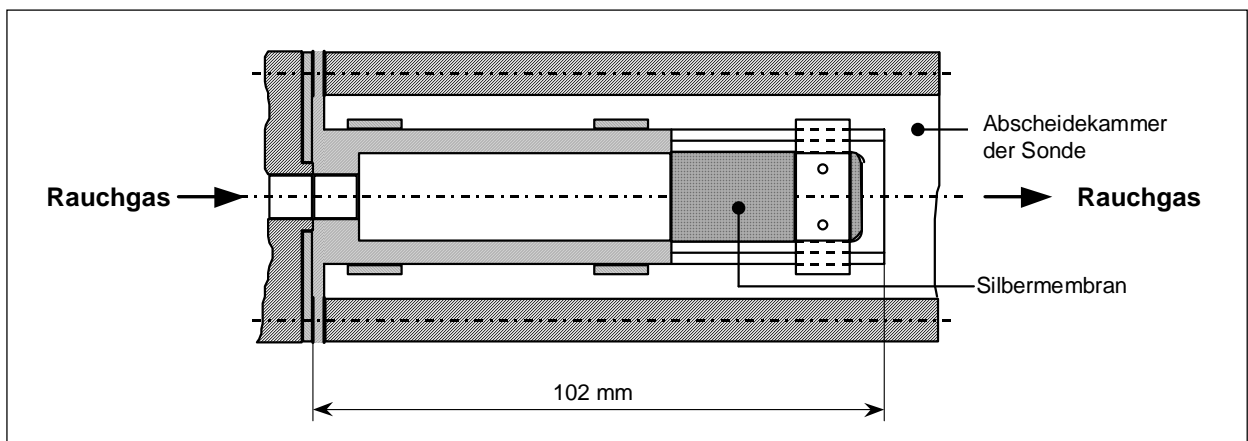


Abbildung 4-6: Silbermembranfilter für die Gesamtstaubprobenahme

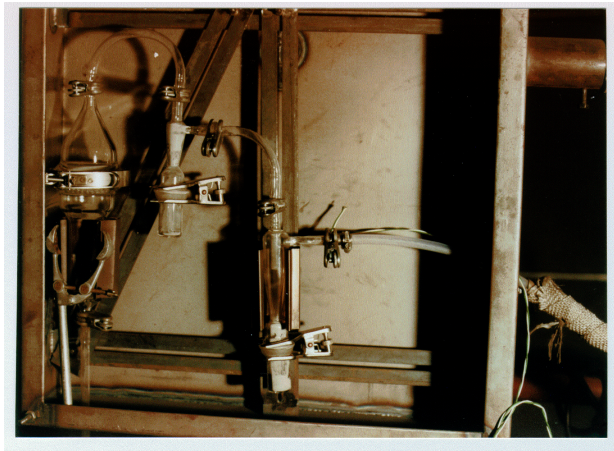
Zur Fraktionierung des Gesamtstaubes stehen Labormethoden, In-Situ- und extraktive Verfahren zur Verfügung, die in Anhang 5 kurz dargestellt sind. Nach Analyse der verschiedenen Methoden wurde entschieden, ein den örtlichen Bedingungen angepaßtes klassierendes Staubentnahmesystem auf der Basis einer extraktiven Zyklonkaskade zu entwickeln.

Bei der fraktionierenden Staubprobenahme erfolgt ein einfacher Umbau der Sonde, indem die Abscheidekammer mit einem Teflonschlauch (FEP Material) überbrückt wird (vgl. Abbildung 4-5). Die Nulldrucksonde ist mit dem Zyklonkasten über einen beheizbaren Teflonschlauch (FEP Material) verbunden. Der mit einem großen Krümmungsradius versehene Schlauch ermöglicht eine allmähliche Veränderung der Strömungsrichtung und schließt Staubablagerungen im Krümmerbereich aus. Darüber hinaus wurden hier Teflonschläuche mit einer besonders glatten Innenoberfläche zur Vermeidung von Staubablagerungen verwendet.

– Zyklonkasten (inkl. Endfilter)

Der durch ein Heißluftgebläse gleichmäßig auf 140°C beheizte Zyklonkasten enthält zwei Zyklo- nen und ein Endfilter zur Abscheidung des Feinstaubes vor der Meßstrecke (vgl. Abbildung 4-7 und 4-8). Mit den beiden Zyklo- nen und dem Planfilter werden drei Staubfraktionen gewonnen. Die Zyklo- ne, die Verbindungsstücke sowie die Halterung für das Endfilter werden aus Quarzglas gefertigt. Angaben zu den charakteristischen Größen der Zyklo- ne befinden sich in Anhang 6. Der Endabscheider besteht aus einem runden Quarzfaser-Planfilter (Typ MK 360, Fa. Munktel). Dieses Filtermaterial zeichnet sich durch niedrige Blindwerte für Spurenelemente und zum anderen durch hohe Partikelabscheidegrade aus. Bei Staubpartikeln mit  $d = 0,3 \mu\text{m}$  beträgt der Abscheidegrad noch 98,7 % bezogen auf die Partikelanzahl [JOCKEL 1994]. Die Verbindungsstücke werden mit den größtmöglichen Krümmungsradien zur Vermeidung von Staubablagerungen gefertigt. Darüber hinaus wird besonders auf die Strömungsverhältnisse geachtet, indem Änderungen der Querschnittsfläche und der Strömungsrichtung so weit als möglich vermieden werden.

Von der Optimierung des Trennverhaltens der Meßapparatur wird an anderer Stelle berichtet [DISSON 1997], [VEAUX et al. 1997]. Mit zwei Zyklo- nen werden zwei ausreichend große Staubfraktionen mit Medianwerten des Partikeldurchmessers (Mediandurchmesser der Volumenverteilung) von ca. 20  $\mu\text{m}$  bzw. 3  $\mu\text{m}$  gewonnen. Die auf dem Planfilter abgeschiedenen Staubpartikel wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie hinsichtlich ihrer Korngröße ausgewertet. Der Partikeldurchmesser liegt unabhängig von der verfeuerten Kohlesorte bei 0,2  $\mu\text{m}$  [HOCQUEL 1997].



**Abbildung 4-7:** Großer und kleiner Zyklon

**Abbildung 4-8:** Zyklonkasten

#### 4.2.4 Probenahme des gasförmigen Quecksilbers

Zur Ermittlung der gasförmigen Quecksilber Konzentration werden Rohgasproben mittels einer am Forschungszentrum Karlsruhe entwickelten Speziationsmethode entnommen [BRAUN et al. 1988]. Die Meßapparatur besteht aus einem Staubrückhaltesystem (Quarzglasglocke mit Quarzwolle) und einer zweistufigen Adsorptionsstrecke (vgl. Abbildung 4-9). In der ersten Adsorp-

tionsstufe dient ein stark basischer Anionenaustauscher (Dowex® 1X8 Cl<sup>-</sup>-Form) zur Abscheidung von Quecksilber(II)-Chlorid<sup>1</sup>. In der zweiten Adsorptionsstufe werden alle weiteren Quecksilberspezies wie Quecksilberoxid, Quecksilbersulfid und Quecksilber(I)-Chlorid mittels Iodkohle abgeschieden (vgl. auch DIN 51865 Teil 1). Zur Bestimmung der Gesamtquecksilberkonzentration in Rauchgas werden auch bei einigen Messungen alternativ zwei Iodkohleröhrchen in Serie verwendet.

Über die Entwicklung der Meßapparatur wird in [JÄGER 1995], [HOCQUEL 1997] und [BRENDER 1998] berichtet. Dabei wird besonderer Wert auf die Vermeidung von Kaltstellen (z. B. durch Eindringen von Falschluff) gelegt, um eine Kondensation des gasförmigen Quecksilbers entlang der Meßstrecke zu vermeiden. Die Verwendung von Materialien wie Polytetrafluorethylen-(PTFE-) Schlauch und Quarzglas für die Meßstrecke schließt eine Sorption des Quecksilbers an den Materialwänden aus [BRAUN & GERIG 1994]. Es werden bei 140°C etwa 200 l (tr., NTP) mit einem Volumenstrom von 2 l/min angesaugt. Bei der anschließenden Analyse der Adsorbensubstanzen liegt somit eine genügend hohe Quecksilberkonzentration vor. Darüber hinaus können Schwankungen der gasförmigen Quecksilberkonzentration im Rauchgas aufgrund der langen Beprobungszeit von ca. 100 Minuten ausgeglichen werden.

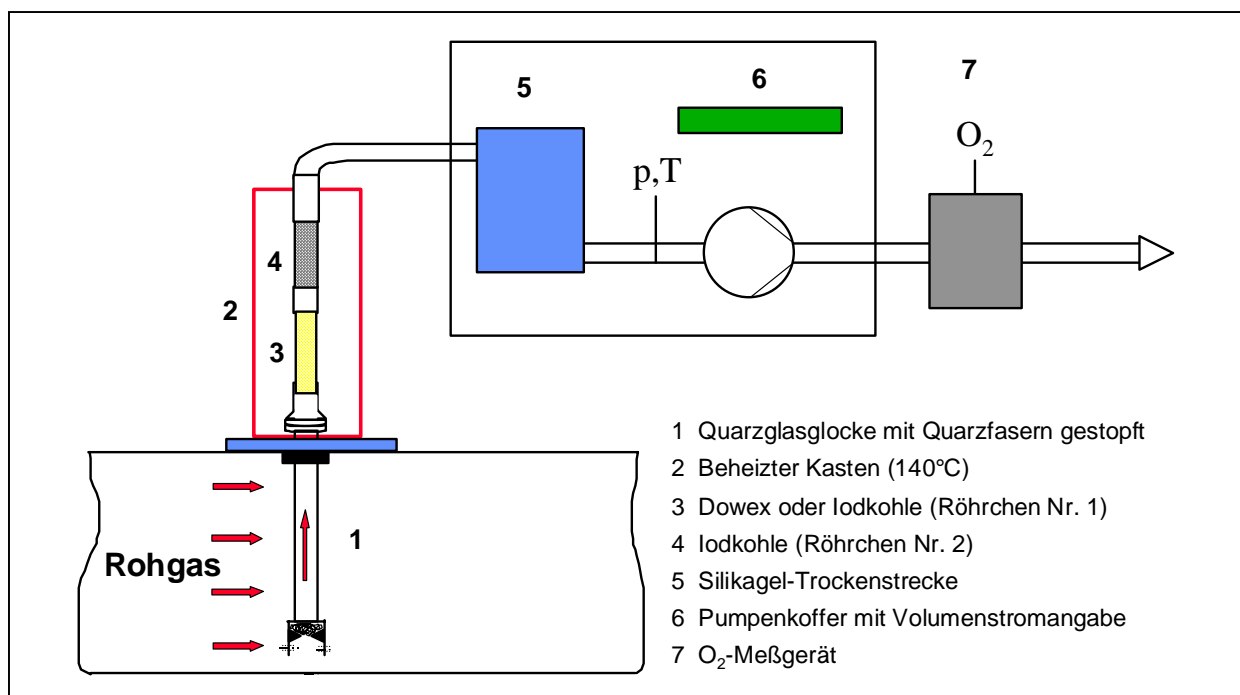


Abbildung 4-9: Apparatur zur Probenahme des gasförmigen Quecksilbers

<sup>1</sup> Bei Dowex® 1X8 handelt es sich um ein Polystyrolharz mit Trimethylammonium als funktioneller Gruppe. Es wird vor der Verwendung mit HCl vorbehandelt, um eine vollständige Überführung in die Chloridform sicherzustellen. Im Rauchgas vorhandenes Quecksilber(II)-Chlorid reagiert mit dem Chlorid des Harzes unter Komplexierung zu [HgCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> bzw. [HgCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> und Anlagerung als Anion nach folgender Gleichung [GUTBERLET et al. 1992]:  $R - N^+(CH_3)_3Cl^- + HgCl_2 \rightarrow R - N^+(CH_3)_3HgCl_3^-$



### 4.3 Zeitlicher Ablauf der Probenahmen

In Abbildung 4-10 ist der zeitliche Ablauf der Kohle-, Grobasche-, Flugasche- und Rauchgasprobenahme dargestellt. Die Entnahme der Gesamtstaubprobe (GSP) erfolgt zeitversetzt zu der fraktionierten Staubprobenahme (FSP). Bei jeder Probenahme wird ein Satz von je zwei Proben (GSP, FSP, Hg) entnommen. Die Probenahmedauer beträgt ca. 5 Minuten für die GSP und ca. 30 Minuten für die FSP in Abhängigkeit von der Staubbelastung des Rohgases.

Zur Ermittlung des nötigen Zeitverzugs zwischen der Grobasche- und der Flugasche- bzw. Rauchgasprobenahme wird die Geschwindigkeit des Kratzbandes ermittelt. Bei einer mittleren Geschwindigkeit von ca.  $15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  dauert die Wanderung eines L-Trägers des Grobascheförderbandes durch den Kessel bis zum Probenahmeort der Grobasche ca. 1,5 Stunden. Darüber hinaus muß das Speicherverhalten des Kessels berücksichtigt werden. Daher erfolgt die Grobascheprobenahme mit einem Zeitverzug von 1,5 bis zu 3 Stunden im Vergleich zur Flugasche- bzw. Rauchgasprobenahme.

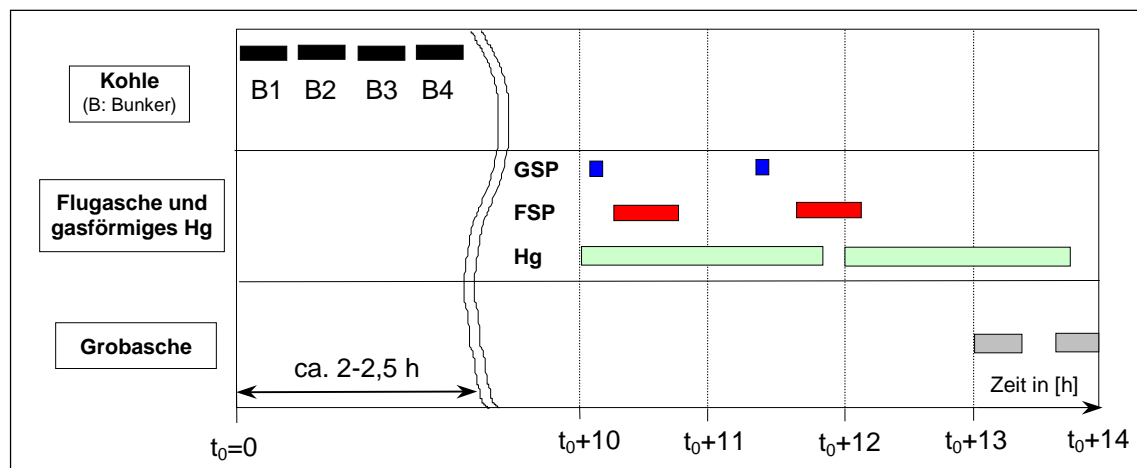


Abbildung 4-10: Zeitlicher Ablauf der Probenahmen

### 4.4 Vorbereitung und Analyse der Proben

Die Vorbereitung und Analyse der Proben erfolgen weitgehend im Labor des GKM. Die Hauptaufgaben sind dabei die Korngrößenanalyse (inkl. Gravimetrie), die Probenvorbereitung (Aufschluß und Verbrennung) und die Schwermetallanalyse.

#### 4.4.1 Übersicht über die Verfahren zur Vorbereitung und Analyse der Proben

Zur Beurteilung und Auswahl der Vorbereitungs- und Analyseverfahren der Proben werden Referenzsubstanzen vom National Bureau of Standards (NBS) verwendet. Hierbei werden die Standards NBS 1632b für Arsen, Cadmium, Nickel und Blei in der Kohle, NBS 1630 für

Quecksilber in der Kohle und NBS 1633a für alle hier betrachteten Elemente im Flugstaub verwendet. Ausgewählt wird diejenige Methode, bei welcher die kleinste Abweichung der gemessenen von der zertifizierten Konzentration des NBS-Standards auftritt. Tabelle 4-1 faßt die angewandten Verfahren zur Vorbereitung und Analyse der Proben zusammen. Eine Zusammenstellung der gemessenen und zertifizierten Werte befindet sich in Anhang 7.

Zur Korngrößenanalyse wird ein Lasergranulometer (Fa. MALVERN, Series 2600c), das nach dem Prinzip der Fraunhofer-Beugung arbeitet, verwendet. Hiermit sind Partikel mit einem Durchmesser zwischen 1,2 und 118 µm erfaßbar.

Die Probenaufbereitung für die chemischen Analysen besteht in einem Druck- oder Mikrowellenaufschluß in PTFE-Kolben, der in [BURGMANN & SCHWARZ 1983] erläutert wird (vgl. auch BB 22022 Teil 1 bis 6). Die Flug- und Grobascheprobe werden bei 20 bar (ca. 180°C) in PTFE-Druckbomben aufgeschlossen. Die Kohleproben werden aufgrund der starken Gasentwicklung während des Aufschlusses (insb. Kohlenstoffoxide und nitrose Gase) in einem Mikrowellenaufschlußgerät (Fa. Berghof) bei 85 bar (ca. 270°C), das durch konstruktive Maßnahmen<sup>1</sup> für höhere Drücke ausgelegt ist, aufgeschlossen. Die starke Gasentwicklung führt bei den Druckaufschlußbomben zu Undichtigkeiten und somit zu Verlusten insbesondere der leichter flüchtigen Elemente Arsen und Quecksilber.

Die Schwermetallanalyse erfolgt nach den Angaben in Tabelle 4-1. Es werden für die Vorbereitung und Analyse der Proben ausschließlich bidestilliertes Wasser und Säuren der Klasse suprapur verwendet. Der Schwermetalleintrag durch diese Substanzen bzw. durch kontaminierte Probengefäße wird durch den Blindwert ausgedrückt. Der Blindwert der verwendeten Säuren und des verwendeten Wassers liegt unter der Schwermetallnachweisgrenze der Analysengeräte. Somit wird der Blindwert nur dann berücksichtigt, falls zur Probenahme oder Analyse weitere Substanzen benutzt werden, die zu einem relevanten Eintrag an Schwermetallen führen (Iodkohle bei der Bestimmung des gasförmigen Quecksilbers; schwefelsaure Kaliumpermanganat-Lösung bei der Bestimmung des Quecksilbers in Kohle).

---

<sup>1</sup> Der Unterschied zu dem Mikrowellenaufschlußgerät besteht, außer der konstruktiven Beschaffenheit, in der Art der Energiezufuhr. Die Temperatur- bzw. Druckerhöhung erfolgt beim Druckaufschluß über eine elektrische Heizung.

**Tabelle 4-1:** Übersicht über die angewandten Verfahren zur Vorbereitung und Analyse der Proben

Bezeichnung der Probe	Gewinnung einer Analysenprobe	Probenvorbereitung zur Massebestimmung		Probenvorbereitung zur Schwermetallbestimmung	Verfahren zur Schwermetallanalyse	Untere Nachweisgrenze <sup>1)</sup>
<b>Rohkohle</b>	Sammelprobe (ca. 4 kg) bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank bei 75°C getrocknet; nach Mischung und Teilung werden 200 g in einer Achatkugelmühle gemahlen	Aschegehalt  Grobfeuchte, hygroskopische Feuchte	Thermogravimetrische Analyse nach DIN 51719  Einwaage vor und nach Trocknung im Trockenschrank  Im Trockenschrank bei 106°C nach DIN 51718	<b>Cd, Ni, Pb:</b> Saurer Mikrowellenaufschluß (ca. 250 mg Probe, 9 ml HNO <sub>3</sub> + 3 ml HF); 20 ml kalt gesättigte B(OH) <sub>3</sub> <sup>2)</sup>  <b>Hg:</b> Verbrennung von ca. 3 g Kohle und Absorption in saurer KMnO <sub>4</sub> -Lösung  <b>As</b> <sup>3)</sup> : Saurer Druckaufschluß (ca. 100 mg Probe, 9 ml HNO <sub>3</sub> + 3 ml HF); 20 ml kalt gesättigte B(OH) <sub>3</sub>	<b>Cd, Pb:</b> Zeeman-AAS; (Graphitrohrtechnik) Gerät Perkin Elmer 4100 ZI  <b>Ni:</b> ICP OES; Gerät: Perkin Elmer Optima 3000	<b>Cd:</b> 0,1 µg/l  <b>Pb:</b> 3,0 µg/l  <b>Ni:</b> 10 µg/l
<b>Grobasche</b>	Sammelprobe (ca. 5 kg) bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank bei 75°C getrocknet; nach Mischung und Teilung werden 500 g in einer Schüsselmühle gemahlen  Sonderprobe (ca. 5 kg) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet	Wassergehalt	Einwaage vor und nach Trocknung im Trockenschrank	<b>As, Cd, Hg, Ni, Pb:</b>  Saurer Druckaufschluß: (ca. 100 mg Probe, 9 ml HNO <sub>3</sub> + 3 ml HF); 20 ml kalt gesättigte B(OH) <sub>3</sub>	<b>As:</b> AAS-Hydridverfahren Gerät: Perkin Elmer Z 2100 AAS  <b>Hg:</b> AAS-Kaltdampfhydrid; Gerät: Perkin Elmer Fims; Reduktionsmittel SnCl <sub>2</sub>	<b>As:</b> 1,0 µg/l  <b>Hg:</b> 0,1 µg/l
<b>Flugasche</b> (GSP und FSP)	Silbermembranfilter (GSP) bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator getrocknet	Korngrößenanalyse  Gravimetrie	Lasergranulometer  Einwaage vor und nach Trocknung im Exsikkator	<b>As, Cd, Hg, Ni, Pb:</b>  Saurer Druckaufschluß: (ca. 100 mg Probe, 9 ml HNO <sub>3</sub> + 3 ml HF); 20 ml kalt gesättigte B(OH) <sub>3</sub>		

**Tabelle 4-1 (Forts.):** Übersicht über die angewandten Verfahren zur Vorbereitung und Analyse der Proben

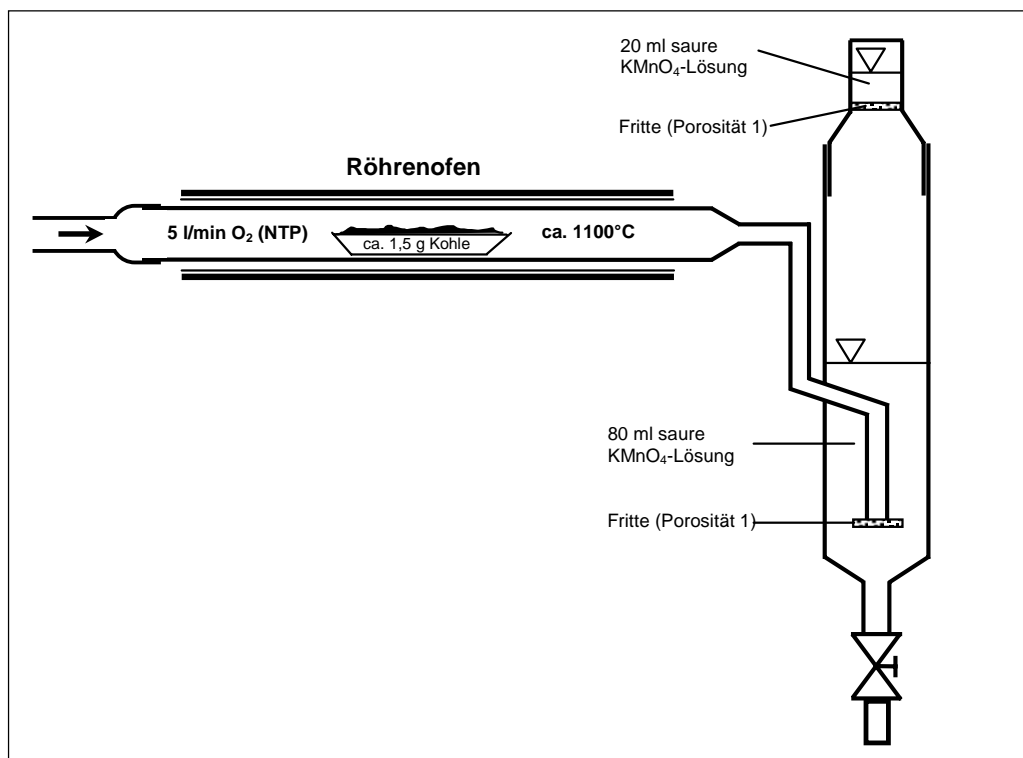
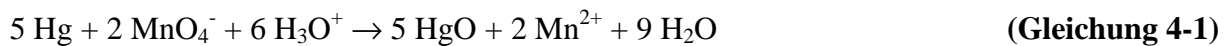
Bezeichnung der Probe	Gewinnung einer Analysenprobe	Probenvorbereitung zur Massebestimmung	Probenvorbereitung zur Schwermetallbestimmung	Verfahren zur Schwermetallanalyse	Untere Nachweisgrenze <sup>1)</sup>
<b>Planfilter</b> (FSP)	Bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator getrocknet	Gravimetrie	Einwaage vor und nach Trocknung im Exsikkator	<b>As, Cd, Hg, Ni, Pb:</b> Saurer Druckaufschluß (komplettes Planfilter, 5 ml HNO <sub>3</sub> + 7 ml HF; 20 ml kalt gesättigte B(OH) <sub>3</sub> )	vgl. Schwermetallanalyse in Flugaschen
<b>Iodkohle</b> (gasförm. Hg)			Königswasseraufschluß mit 15 ml HCl, 5 ml HNO <sub>3</sub> <sup>4)</sup>	<b>Hg:</b> AAS-Kaltdampfhydrid; Gerät: Perkin Elmer Fims; Reduktionsmittel SnCl <sub>2</sub> oder NaBH <sub>4</sub> <sup>5)</sup>	<b>Hg:</b> 0,1 µg/l
<b>Dowex</b> (gasförm. Hg)			Aufschluß mit 16 ml HNO <sub>3</sub> , 4 ml bidestilliertem Wasser <sup>4)</sup>		

- <sup>1)</sup> Die Nachweisgrenze (NWG) wird folgendermaßen berechnet:  $NWG = \bar{m} + 3 \cdot s$  mit  $\bar{m}$  der Mittelwert der Absorption des Blindwertes (Untergrundsignal) und  $s$  die Standardabweichung des Blindwertes. Der Mittelwert und die Standardabweichung werden aus drei Wiederholungsmessungen ermittelt.
- <sup>2)</sup> Die freie Flußsäure kann störend bei der Spurenelementbestimmung wirken. Die Maskierung der Fluorid-Ionen der Lösung erfolgt durch Zudosierung von Borsäure (Reaktionsgleichung:  $B(OH)_3 + 4 HF \rightarrow H_3O^+ + BF_4^- + 2 H_2O$ ).
- <sup>3)</sup> Die Arsenbestimmung in der Kohle erfolgt alternativ nach der Methode der Ruhrkohle AG. Hier werden 10 ml der aufgeschlossenen Probe mit 100 µl H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgeraucht (Erhitzung bis zur Bildung der SO<sub>3</sub>-Dämpfe, vgl. auch BB 22022 Teil 6).
- <sup>4)</sup> Angaben nach [BRAUN et al. 1988]
- <sup>5)</sup> Anfänglich wurde mit dem Reduktionsmittel SnCl<sub>2</sub> gearbeitet. Wegen der stark schwankenden Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und der durch das Iod möglicherweise hervorgerufenen Wechselwirkungen mit SnCl<sub>2</sub> (vgl. VDI 3868 Blatt 2) wurde anschließend NaBH<sub>4</sub> verwendet.

#### 4.4.2 Bestimmung des Quecksilbers in der Kohle

Die Bestimmung der Quecksilberkonzentration in der Kohle aus den aufgeschlossenen Kohleproben führte nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen. Vermutlich entweicht bei dem Kohleaufschluß das Quecksilber aufgrund der starken Gasentwicklung (vgl. Abschnitt 4.4.1). Daher wird im Rahmen dieser Arbeit eine Verbrennungsapparatur zur Bestimmung der Quecksilberkonzentration in der Kohle verwendet.

Es werden etwa 1,5 g Kohle in ein Porzellanschiffchen eingewogen und bei 1100°C im Sauerstoff-Strom in einer Quarzglasapparatur verbrannt (vgl. Abbildung 4-11). Die u. a. quecksilberhaltigen Rauchgase werden über eine zweistufige schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung<sup>1</sup> geleitet, in der das Quecksilber gemäß folgenden Gleichungen abgeschieden wird (vgl. auch DIN 51865 Teil 3):



**Abbildung 4-11:** Verbrennungs- und Absorptionsapparatur zur Bestimmung der Quecksilberkonzentration in der Kohle

<sup>1</sup> Zusammensetzung der Absorptionslösung: 130 ml bidestilliertes Wasser, 2 ml Schwefelsäure konz., 0,2 g Kaliumpermanganat.

Um eine genügend hohe Quecksilberkonzentration in der Kaliumpermanganatlösung zu erhalten, werden nacheinander<sup>1</sup> zwei Verbrennungen durchgeführt. Die Lösungen der ersten und zweiten Stufe werden vereinigt und mit einer Hydroxylammoniumchloridlösung<sup>2</sup> bis zur Farblosigkeit reduziert. Mit bidestilliertem Wasser wird auf 200 ml aufgefüllt und mit dem in Tabelle 4-1 aufgeführtem Verfahren die Quecksilberkonzentration bestimmt. Mit diesem Verfahren wird der zertifizierte Wert des NBS 1630 für Hg reproduzierbar ermittelt (vgl. Anhang 7). Der Quecksilbereintrag durch Kaliumpermanganat und Hydroxylammoniumchlorid beträgt bei einem Probenvolumen von 200 ml ca. 0,2 µg/l und wird als Blindwert berücksichtigt.

Vorteile dieses Verfahrens sind die wegen der größeren Kohleeinwaage (3 g im Vergleich zu 200 mg beim Druckaufschluß) erhöhten Quecksilberkonzentrationen in der KMnO<sub>4</sub>-Lösung gegenüber der Druckaufschlußlösung. Somit wird die Gerätenachweisgrenze deutlich überschritten. Darüber hinaus ist die Repräsentativität der ermittelten Quecksilberkonzentration höher bei einer größeren Einwaage. Schließlich werden die organischen Bestandteile der Kohle bei der Verbrennung vollständig oxidiert, wodurch mögliche Probleme durch Matrixeinflüsse bei der Analyse vermieden werden.

## 4.5 Bestimmung der Massen- und Volumenströme

### 4.5.1 Bestimmung des Kohlemassenstroms

Auf die präzise Ermittlung des Kohlemassenstroms wird besonderen Wert gelegt, da eine Variation dieser Größe sich stark auf das Bilanzierungsergebnis, insbesondere die Wiederfindungsrate, auswirkt (vgl. Abschn. 5.4.3). Die verschiedenen Möglichkeiten zur Ermittlung des Kohlemassenstroms wurden untersucht und sind in Anhang 8 detailliert beschrieben. Die Ermittlung des Kohlemassenstroms läßt sich auf folgende methodische Ansätze zurückführen:

- Ermittlung über die Angabe der Zuteilermassenströme
- Ermittlung des Gesamtkohlemassenstroms über eine Wärmebilanz

Nach Analyse der verschiedenen Berechnungswege wird der Kohlemassenstrom aus der Bilanz der Enthalpieströme im Wasser-/Dampfkreislauf wie folgt berechnet:

$$\dot{m}_{K,roh} = \frac{\dot{Q}_D}{\eta \cdot H_u} \quad [\text{Mg/h}] \quad (\text{Gleichung 4-3})$$

---

<sup>1</sup> Die direkte Verbrennung von 3 g Kohle kann zu Glasbruch aufgrund zu heftiger Hitzeentwicklung führen.

<sup>2</sup> Zusammensetzung der Reduktionslösung: 1,2 g Hydroxylaminhydrochlorid (Formel: NH<sub>2</sub>OH-HCl) in 1 l bidestilliertem Wasser.

Mit:

$\dot{m}_{K,roh}$	[Mg/h]	Brennstoffmassenstrom (roh)
$\eta$	[ - ]	Kesselwirkungsgrad ( $\eta = 0,93$ für Kessel 19, vgl. Anhang 9)
$H_u$	[MJ/kg]	Unterer Heizwert der Kohle (roh)
$\dot{Q}_D$	[MJ/h]	Erzeugungswärmeleistung

Die Erzeugungswärmeleistung  $\dot{Q}_D$  lässt sich aus dem Wasser- und Dampfkreislauf des Kessel 19 (vgl. Anhang 10) nach folgender Gleichung berechnen:

$$\dot{Q}_D = \dot{m}_{FD} \cdot (h_{FD} - h_{SPW}) + (\dot{m}_{HZÜ} - \dot{m}_{ZÜEK}) \cdot (h_{HZÜ} - h_{KZÜ}) + \dot{m}_{ZÜEK} \cdot (h_{HZÜ} - h_{ZÜEK})$$

**(Gleichung 4-4)**

Mit:

$h_{FD}$	[MJ/Mg]	Spezifische Enthalpie des Frischdampfes (180 bar, 530°C bei Vollast)
$h_{SPW}$	[MJ/Mg]	Spezifische Enthalpie des Speisewassers (ca. 225 bar, 220°C bei Vollast)
$h_{HZÜ}$	[MJ/Mg]	Spezifische Enthalpie des Wasserdampfes am Zwischenüberhitzer-Austritt (ca. 20 bar, 530°C bei Vollast)
$h_{KZÜ}$	[MJ/Mg]	Spezifische Enthalpie des Wasserdampfes am Zwischenüberhitzer-Eintritt (ca. 20 bar, 250°C bei Vollast)
$h_{ZÜEK}$	[MJ/Mg]	Spezifische Enthalpie des Einspritzwassers (ca. 90 bar, 220°C bei Vollast)
$\dot{m}_{FD}$	[Mg/h]	Frischdampfmenge
$\dot{m}_{HZÜ}$	[Mg/h]	Zwischenüberhitzerdampfmenge
$\dot{m}_{ZÜEK}$	[Mg/h]	Einspritzwassermenge im Zwischenüberhitzer

Die Dampf- und Einspritzwassermengen sowie Druck und Temperatur zur Bestimmung der spezifischen Enthalpien werden mit einer Genauigkeit von  $\pm 5\%$  gemessen<sup>1</sup>. Die Gleichung 4-3 und 4-4 können zur Ermittlung des Gesamtkohlemassenstromes bei Voll- sowie Teillastbetrieb herangezogen werden.

Aus dem Massenstrom der Rohkohle wird der Massenstrom der wasserfreien Kohle nach Gleichung 4-5 berechnet:

$$\dot{m}_{K,wf} = \dot{m}_{K,roh} (1 - W_K) \quad [\text{Mg/h}]$$

**(Gleichung 4-5)**

Mit:  $W_K$  [ - ] Gesamtwassergehalt der Rohkohle

---

<sup>1</sup> Temperatur- und Druckangaben bzw. Massenstromangaben liegen als Stundenmittelwerte in Betriebsdatenblättern (Abteilung WT, Wärmewirtschaft u. Techn. Controlling) archiviert vor.

#### 4.5.2 Bestimmung des Grobaschemassenstroms

Der Grobaschenmassenstrom (roh) wird aus der Bandgeschwindigkeit des Kratzbandes, dem Abstand der einzelnen L-Träger und der Beladung der einzelnen L-Träger bestimmt. Der wasserfreie Grobaschemassenstrom wird entsprechend Gleichung 4-6 ermittelt:

$$\dot{m}_{GA, wf} = \dot{m}_{GA, roh} \cdot (1 - W_{GA}) \quad [\text{Mg/h}] \quad \text{(Gleichung 4-6)}$$

Mit:  $W_{GA}$  [ - ] Wassergehalt der Grobasche

#### 4.5.3 Bestimmung des Flugaschemassenstroms

Der Flugaschemassenstrom wird nach Gleichung 4-7 aus einer Massenbilanz der mineralischen Bestandteile der Kohle um den Kessel berechnet.

$$\dot{m}_{FA, wf} = \dot{m}_{K, wf} \cdot A_{wf} - \dot{m}_{GA, wf} \quad [\text{Mg/h}] \quad \text{(Gleichung 4-7)}$$

Mit:  $A_{wf}$  [ - ] Aschegehalt der wasserfreien Kohle

#### 4.5.4 Bestimmung des Rauchgasvolumenstroms

Der trockene, auf 6 Vol.-%  $O_2$  korrigierte Rauchgasvolumenstrom (NTP)  $\dot{V}_{RG, tr}$  wird nach Boie auf Basis einer statistischen Verbrennungsrechnung ermittelt [BOIE 1957]. Dort werden Zusammenhänge zwischen dem Heizwert, dem Aschegehalt der Kohle und dem spezifischen Luftbedarf zugrundegelegt. Die statistische Verbrennungsrechnung liefert hinreichend genaue Ergebnisse, so daß auf eine Elementaranalyse der Kohle und eine detaillierte Verbrennungsrechnung verzichtet wird.

$$\dot{V}_{RG, tr} = \dot{m}_{K, roh} \cdot v_{tr} \quad [\text{m}^3/\text{h}] \quad \text{(Gleichung 4-8)}$$

Mit:  $v_{tr}$  [ $\text{m}^3/\text{kg}$ ] Spezifisches Rauchgasvolumen (trocken, 6 Vol.-%  $O_2$ , NTP)



$$v_{tr} = \frac{20,5}{21 - [O_2]} \cdot \frac{H_{u,bez} + 2303}{4187} \quad [m^3/kg]^1 \quad \text{(Gleichung 4-9)}$$

Und

$$H_{u,bez} = H_u \cdot \frac{0,94}{1 - A_{roh}} \quad [kJ/kg] \quad \text{(Gleichung 4-10)}$$

Mit:

$H_u$	[kJ/kg]	Unterer Heizwert der Kohle (roh)
$[O_2]$	[Vol.-%]	Bezugsauerstoffkonzentration im trockenen Rauchgas (Trockenfeuerung: 6 Vol.-%)
$H_{u, bez}$	[kJ/kg]	auf 6 Gew.-% Asche (roh) bezogener unterer Heizwert der Kohle (roh)
$A_{roh}$	[-]	Aschegehalt der Rohkohle

## 4.6 Auswertung der Bilanzierung

### 4.6.1 Wiederfindungsrate der Schwermetalle

Die Güte der Bilanzierung und damit die Aussagekraft der Versuchs- und Analyseergebnisse lassen sich über die *Wiederfindungsrate* ( $WR_i$ ) für jedes Schwermetall  $i$  ausdrücken. Hierzu werden die Masseneingangs- und Massenausgangsströme der Elemente zueinander ins Verhältnis gesetzt. Für die vollständig kondensiert vorliegenden Elemente  $i$  ( $i = As, Cd, Ni, Pb$ ) gilt die folgende Gleichung:

$$WR_i = \frac{\dot{m}_{GA, wf} \cdot c_{GA, i, wf} + \dot{m}_{FA, wf} \cdot c_{FA, i, wf}}{\dot{m}_{K, wf} \cdot c_{K, i, wf}} \cdot 100 \quad [\%] \quad \text{(Gleichung 4-11)}$$

Mit:

$\dot{m}_{GA, wf}, \dot{m}_{FA, wf}, \dot{m}_{K, wf}$	[kg/h]	Massenstrom der Grobasche (GA), der Flugasche (FA) und der Kohle (K) im wasserfreien Zustand
$c_{GA, i, wf}, c_{FA, i, wf}, c_{K, i, wf}$	[mg/kg]	Konzentration des Schwermetalls $i$ in der Grobasche (GA), der Flugasche (FA) und der Kohle (K) im wasserfreien Zustand

---

<sup>1</sup> In [BOIE 1957] beziehen sich die Konstanten auf die Einheit [kcal/kg]. Mit einer Umrechnung auf [kJ/kg] ergeben sich die hier angegebenen Größen.

Die Schwermetallkonzentration  $c_{K,i,wf}$  einer Kohlemischung<sup>1</sup> wird aus den mit den Zuteilermassenströmen gewichteten Schwermetallkonzentrationen der puren Kohlensorte berechnet. Die Zuteilermassenströme sind in den Betriebsprotokollen des Blocks 8 angegeben.

Für das teilweise gasförmig vorliegende Element Hg gilt folgende Gleichung:

$$WR_{Hg} = \frac{\dot{V}_{RG,tr} \cdot c_{RG,Hg,tr} + \dot{m}_{FA,wf} \cdot c_{FA,Hg,wf} + \dot{m}_{GA,wf} \cdot c_{GA,Hg,wf}}{\dot{m}_{K,wf} \cdot c_{K,Hg,wf}} \cdot 100 \quad [\%] \quad \text{(Gleichung 4-12)}$$

Mit:

$\dot{V}_{RG,tr}$  [Nm<sup>3</sup>/h]      Volumenstrom des trockenen Rauchgases (vgl. Gleichung 4-8)  
 $c_{RG,Hg,tr}$  [mg/Nm<sup>3</sup>]      Konzentration des gasförmigen Quecksilbers im Rohgas

Wiederfindungsraten lassen sich für die Gesamtstaubprobe (GSP) und die fraktionierte Staubprobe (FSP) berechnen. Für die GSP wird die Konzentration  $c_{FA,i,wf}$  des Schwermetalls  $i$  in der Gesamtstaubprobe herangezogen. Für die fraktionierte Staubprobe errechnet sich die Konzentration  $c_{FA,ij,wf}$  aus den Konzentrationen in den Staubfraktionen  $j$  ( $j = 0, 1, 2, F$ ) gemäß folgender Gleichung:

$$c_{FA,i,wf} = \frac{m_{0,wf} \cdot c_{FA,i0,wf} + m_{1,wf} \cdot c_{FA,i1,wf} + m_{2,wf} \cdot c_{FA,i2,wf} + m_{F,wf} \cdot c_{FA,iF,wf}}{m_{0,wf} + m_{1,wf} + m_{2,wf} + m_{F,wf}} \quad [\text{mg/kg}] \quad \text{(Gleichung 4-13)}$$

“0“ steht für den evtl. auftretenden Staubrückstand in der Sonde, “1“ für die Staubfraktion aus Zyklon 1, “2“ für die Staubfraktion aus Zyklon 2, “F“ für die Staubfraktion auf dem Planfilter.

#### 4.6.2 Einbindegrad der Schwermetalle in die Grobasche

Aus den Schwermetallkonzentrationen der aufbereiteten Proben und den jeweiligen Massenströmen lassen sich darüber hinaus Rückschlüsse auf den Verbleib der Schwermetalle in den Produktströmen nach der Verbrennung ziehen. Hierfür werden *Einbindegrade* ( $EB_i$ ) der *Schwermetalle in die Grobasche* ermittelt. Dabei wird für As, Cd, Ni und Pb die Schwermetallfracht in der Grobasche ins Verhältnis zu der gesamten Schwermetallausgangsfraucht (Flugasche und Grobasche) gesetzt.

---

<sup>1</sup> Kohlemischung heißt, daß den einzelnen Brennebenen verschiedene, aber pure Kohlensorten aus den einzelnen Bunkern zugeteilt werden.

$$EB_i = \frac{\dot{m}_{GA, wf} \cdot c_{GA, i, wf}}{\dot{m}_{FA, wf} \cdot c_{FA, i, wf} + \dot{m}_{GA, wf} \cdot c_{GA, i, wf}} \cdot 100 \quad [\%] \quad \text{(Gleichung 4-14)}$$

Mit  $i = \text{As, Cd, Ni, Pb}$

Für das teilweise gasförmige Element Quecksilber gilt Gleichung 4-15. Da für Quecksilber die Rauchgasfracht zusätzlich beachtet wird, und außerdem die Hg-Konzentration in der Flugasche innerhalb einiger Versuche stark schwankt (vgl. Abschnitt 5.3.1), wird die Quecksilberfracht in der Grobasche auf die Hg-Eingangsfracht<sup>1</sup> (Kohle) bezogen.

$$EB_{Hg} = \frac{\dot{m}_{GA, wf} \cdot c_{GA, Hg, wf}}{\dot{m}_{K, wf} \cdot c_{K, Hg, wf}} \cdot 100 \quad [\%] \quad \text{(Gleichung 4-15)}$$

#### 4.6.3 Anreicherungsfaktor der Schwermetalle in der Flugasche

Der *Anreicherungsfaktor* ( $AF_{ij}$ ) *des Schwermetalls*  $i$  *in der Flugaschefraktion*  $j$  beschreibt die An- bzw. Abreicherung der Schwermetalle  $i$  in den einzelnen Staubfraktionen  $j$  gegenüber der Schwermetallkonzentration in der Kohle (bezogen auf die Kohleasche):

$$AF_{ij} = \frac{c_{FA, ij, wf}}{c_{K, i, wf}} \cdot A_{wf} \quad [-] \quad \text{(Gleichung 4-16)}$$

Mit:

$c_{FA, ij, wf}$	[mg/kg]	Konzentration des Schwermetalls $i$ ( $i = \text{As, Cd, Hg, Ni, Pb}$ ) in der Flugaschefraktion $j$ ( $j = 0, 1, 2, F$ ) der fraktionierten Staubprobe
$A_{wf}$	[-]	Aschegehalt der wasserfreien Kohle

Die ermittelten Anreicherungsfaktoren werden zu Vergleichen des elementspezifischen Anreicherungsverhaltens von Kohlesorten mit unterschiedlichen Schwermetall- und Aschegehalten herangezogen. In der Literatur werden Werte für den AF zwischen 0 und etwa 10 für Partikeldurchmesser im  $\mu\text{m}$ -Bereich angegeben. Für Feinstpartikel kann der AF auch deutlich größere Werte annehmen. Liegt der AF zwischen 0 und 1, so zeigt das untersuchte Element ein Abreicherungsverhalten. Ein  $AF > 1$  läßt auf eine Anreicherung des untersuchten Elementes in der jeweiligen Fraktion schließen.

---

<sup>1</sup> Bei einer Wiederfindungsrate von 100 % liefert die Berechnung der Einbindegrade der Elemente in die Grobasche bzgl. Ein- und Ausgangsfracht identische Werte.

#### 4.6.4 Massenanteil des gasförmigen Quecksilbers

Aus den Quecksilberkonzentrationen der aufgeschlossenen Adsorbentmaterialien und dem angesaugten Rauchgasvolumen wird die Quecksilberkonzentration im Rohgas ermittelt. Zur Ermittlung des prozentualen Massenanteils des gasförmigen Quecksilbers an der Quecksilber-Eingangslast durch die Kohle gelten folgende Gleichungen:

$$\text{Hg}_{\text{gas}} = \frac{c_{\text{RG,Hg}} \cdot \dot{V}_{\text{RG,tr}}}{\dot{m}_{\text{K,wf}} \cdot c_{\text{K,Hg,wf}}} \cdot 100 \quad [\%] \quad \text{(Gleichung 4-17)}$$

Mit:

$$c_{\text{RG,Hg}} = c_{\text{RG,HgCl}_2} + c_{\text{RG,HgRest}} \quad [\text{mg/Nm}^3] \quad \text{(Gleichung 4-18)}$$

$c_{\text{RG,HgCl}_2}$  [mg/Nm<sup>3</sup>]    Konzentration des Quecksilber(II)-Chlorids im Rohgas  
 $c_{\text{RG,HgRest}}$  [mg/Nm<sup>3</sup>]    Konzentration der weiteren gasförmigen Quecksilberverbindungen  
im Rohgas

## **5 Experimentelle Untersuchung des Verhaltens von Schwermetallen**

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse dargestellt und interpretiert. Für einzelne Bilanzierungen wird eine Fehlerrechnung durchgeführt, um die Belastbarkeit der gewonnenen Ergebnisse zu überprüfen. Anschließend werden die Schwermetallfrachten über die verschiedenen Fraktionen des Rohgasstaubes sowie über die einzelnen Stoffströme (Elektrofilterstaub, Reingas, REA-Reststoffe) mittels eines entwickelten Modells ermittelt.

### **5.1 Einfluß des Rußblasens auf die Ergebnisse der Bilanzierung**

Im Zusammenhang mit der Bilanzierung von Spurenelementen in einem Kraftwerkskessel wird in [TAUBER 1988, S. 129] die Gefahr einer Probenahme während eines Rußblasvorgangs genannt. Das Rußblasen könne einen Einfluß auf die chemische Zusammensetzung der Probe haben, die dann als nicht mehr repräsentativ anzusehen wäre. In diesem Abschnitt wird über den Einfluß des Rußblasens auf die Ergebnisse der Bilanzierungen in Abhängigkeit von der geblasenen Ebene und die dabei gewonnenen Erkenntnisse für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Bilanzierungen berichtet.

#### **5.1.1 Ziel des Rußblasversuches und Vorgehensweise**

Der bei der Verbrennung entstehende Flugstaub lagert sich teilweise aufgrund seiner Trägheit und seines Haftvermögens an den Verdampfer- und Überhitzerrohren sowie auf den wärmeübertragenden Blechen des LUVO an. Diese Verschmutzung bewirkt eine Verschlechterung des Wärmeübergangs von dem heißen Rauchgas auf den Wasser-/Dampfkreislauf sowie auf die Verbrennungsluft, wodurch der Wirkungsgrad des Kessels sinkt [SCHLEBING 1997].

Die Rußbläser reinigen mit Dampf aus der Mitteldruckschiene (20 bar) die verschmutzten Heizflächen ab. Im Block 8 werden die Überhitzerebenen häufig, der LUVO hingegen nur einmal pro Schicht (8 Stunden) geblasen. Der Einfahr- und Ausfahrvorgang der Rußbläserlanzen einer Überhitzer- oder Verdampferebene beträgt etwa 20 Minuten, der Blasvorgang für den LUVO dauert etwa 1 bis 1,5 Stunden. Das Rußblasen stellt somit einen instationären Vorgang dar, mit dem eine Veränderung der Staubbeladung des Rauchgases sowie eine Verschiebung des Parti-

kelgrößenspektrums einhergehen könnte. Letzteres würde bei partikelgrößenabhängigem Anreicherungsverhalten der Schwermetalle zu fehlerhaften Ergebnissen führen. Im Rahmen dieser Arbeit fanden an zwei Tagen während der Verfeuerung von zwei verschiedenen Kohlesorten Probenahmen im Vollastzustand statt. Es wurden gezielt dann Staubproben genommen, wenn routinemäßig ein Blasvorgang stattfand. Dabei werden Verdampfer- und Überhitzerebenen sowie der LUVO erfaßt.

### 5.1.2 Beschreibung der Rußblasversuche und Ergebnisse

An beiden Versuchstagen wird ausschließlich Kohle einer Zeche verfeuert. Während der ersten Messung wird die Ruhrkohle der Zeche Auguste Victoria verfeuert. Während des zweiten Rußblasversuchs wird die Saarkohle der Zeche Göttelborn verfeuert. Während der Verfeuerung der Kohle Auguste Victoria erfolgen ausschließlich Rußblasvorgänge im Verdampfer- und Überhitzerbereich. Abbildung 5-1 zeigt die Anordnung der Verdampfer- und Überhitzerebenen im Kessel 19.

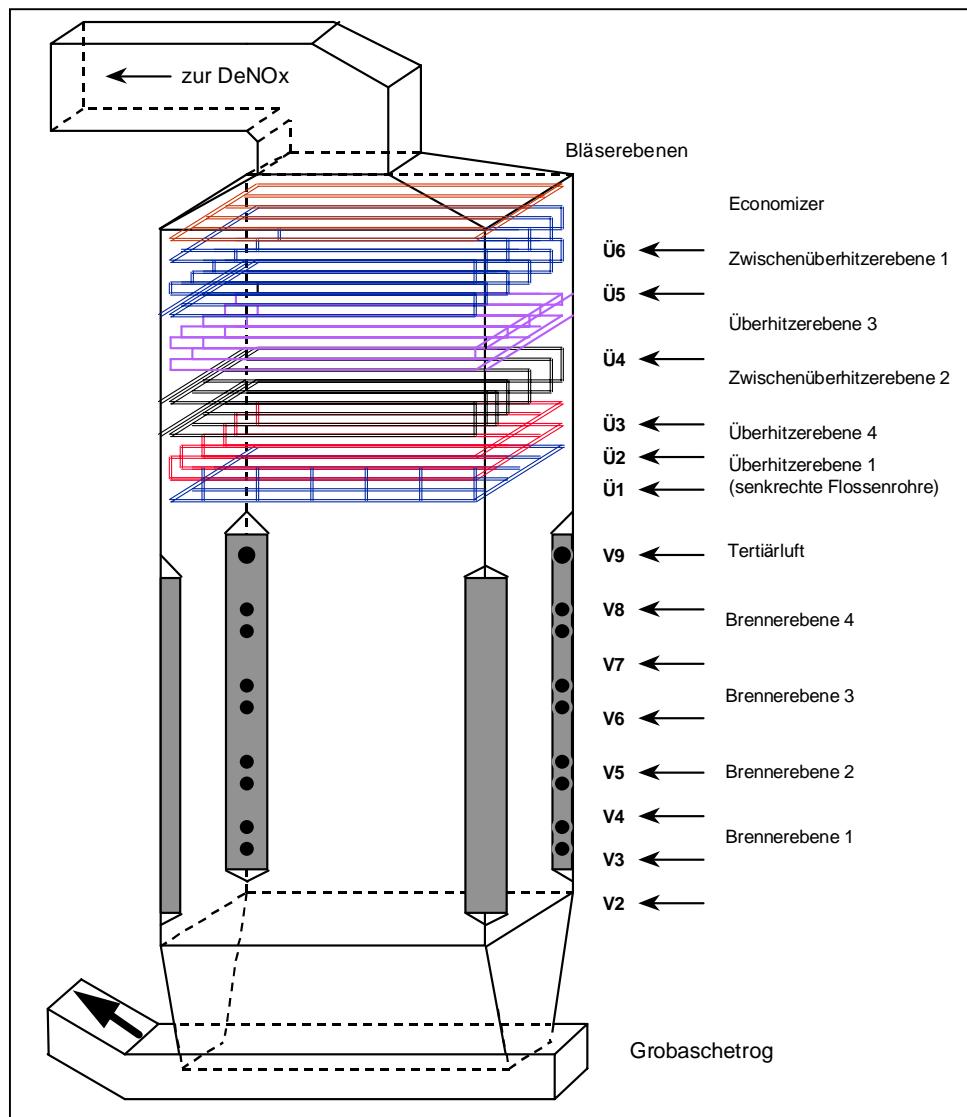
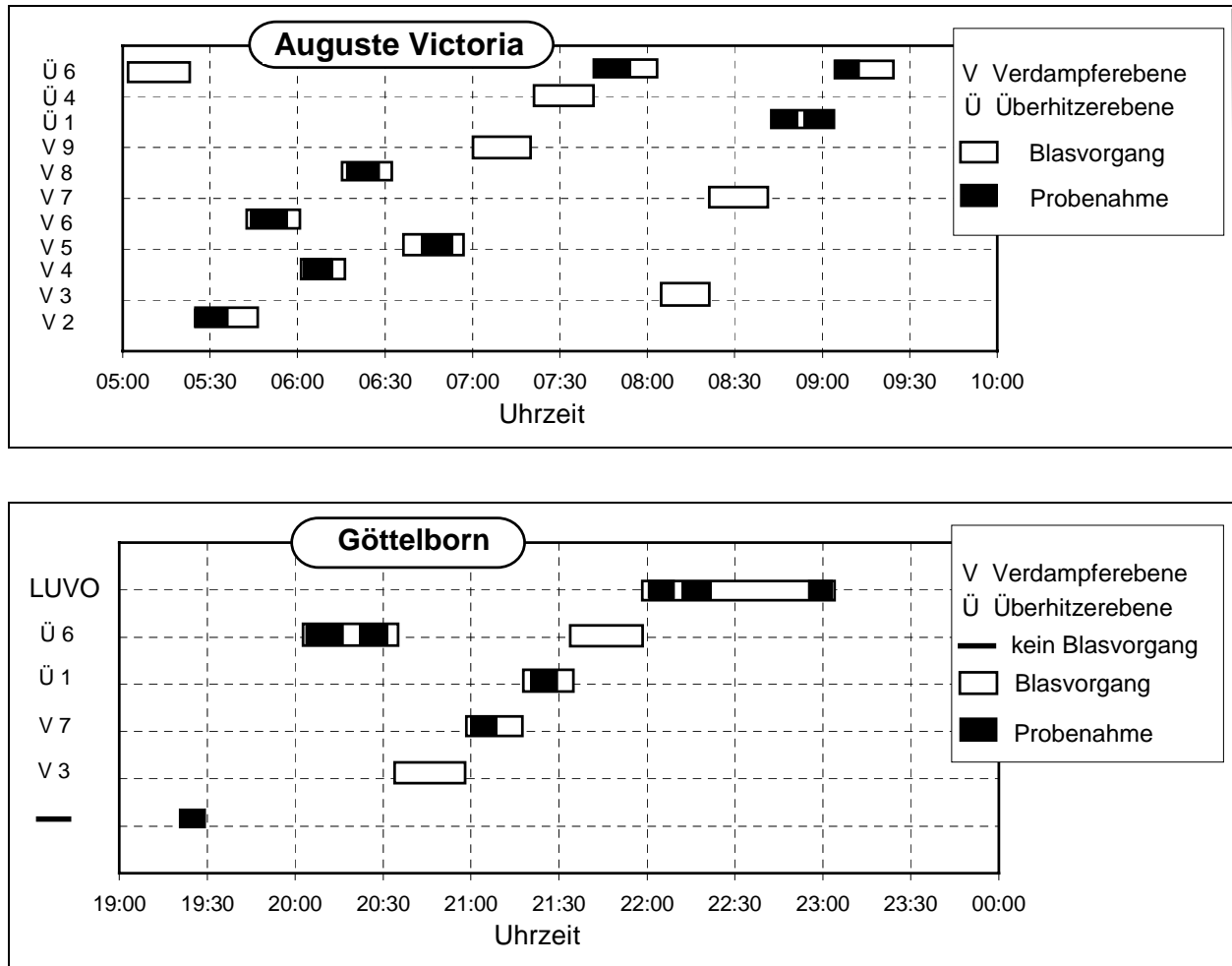


Abbildung 5-1: Anordnung der Verdampfer- und Überhitzerebenen im Kessel 19

Bei der Verfeuerung der Kohle Götteleborn stehen vor allem Untersuchungen während der Blasvorgänge im Bereich des LUVVO im Vordergrund, da dieser im Vergleich zu den Verdampfer- und Überhitzerebenen relativ selten geblasen wird und es aufgrund der großen Oberfläche der Heizbleche zu erheblichen Staubablagerungen kommen kann. Abbildung 5-2 zeigt den zeitlichen Ablauf der Rußblasprogramme und die dabei durchgeführten Probenahmen.



**Abbildung 5-2:** Zeitlicher Ablauf des Rußblasprogrammes und der durchgeführten Probenahmen

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den Tabellen 5-1 und 5-2 zusammengefaßt dargestellt.

**Tabelle 5-1:** Ergebnisse des Rußblasversuchs (Kohle: Auguste Victoria,  $A_{wf} = 6,5 \%$ )

Auguste Victoria				Staub- belastung <sup>1)</sup> [g/Nm <sup>3</sup> ]	Mediankorn- durchmesser $d_{50,3}$ [µm]	Schwermetallkonzentration der Staubproben [ppm]				
Proben Nr.	Geblassene Ebene	Probenahmezeit ein      aus				Hg	As	Cd	Pb	Ni
RB1	Verdampfer Ebene 2	05:32	05:40	4,6	20,7	keine Schwermetallanalyse				
RB2	Verdampfer Ebene 6	05:52	06:00	4,4	19,7	1,7	41	2,0	237	334
RB3	Verdampfer Ebene 4	06:08	06:16	6,1	30,4	1,2	49	1,8	195	287
RB4	Verdampfer Ebene 8	06:24	06:32	5,0	14,8	keine Schwermetallanalyse				
RB5	Verdampfer Ebene 5	06:45	06:53	3,9	15,8	keine Schwermetallanalyse				
RB6	Überhitzer Ebene 6 (1)	07:41	07:47	<b>12,8</b>	22,1	0,6	47	1,8	201	380
RB7	Überhitzer Ebene 1 (1)	08:38	08:44	5,7	16,3	1,3	<b>86</b>	<b>3,2</b>	250	343
RB8	Überhitzer Ebene 1 (2)	08:50	08:56	4,8	17,8	<b>0,5</b>	50	2,2	239	306
RB9	Überhitzer Ebene 6 (2)	09:00	09:06	5,8	15,9	1,6	43	2,1	232	319
Mittelwert der gemessenen Staubbelastung:				5,9						
Theoretische Staubbelastung:				6,4						

<sup>1)</sup> Die Staubbelastung wird aus der abgeschiedenen Flugstaubmasse und dem angesaugten Rauchgasvolumen berechnet.

**Tabelle 5-2:** Ergebnisse des Rußblasversuchs (Kohle: Götterborn,  $A_{wf} = 8,8 \%$ )

Götterborn				Staub- belastung <sup>1)</sup> [g/Nm <sup>3</sup> ]	Mediankorn- durchmesser $d_{50,3}$ [µm]	Schwermetallkonzentration der Staubproben [ppm]				
Proben Nr.	Geblassene Ebene	Probenahmezeit ein      aus				Hg	As	Cd	Pb	Ni
RB10	ohne Blasen	19:25	19:30	4,6	20,5	0,6	208	1,9	354	397
RB11	Überhitzer 6 (1)	20:11	20:14	<b>18,5</b>	14,9	0,3	189	1,6	339	349
RB12	Überhitzer 6 (2)	20:28	20:33	10,4	18,0	0,4	206	1,6	347	327
RB13	Verdampfer Ebene 7	21:00	21:05	5,6	24,9	<b>2,4</b>	206	1,7	344	311
RB14	Überhitzer Ebene 1	21:19	21:24	8,1	18,8	0,5	201	<b>3,0</b>	<b>437</b>	319
RB15	LUVO (1)	22:00	22:05	6,2	19,4	0,7	217	1,7	384	323
RB16	LUVO (2)	22:12	22:17	5,4	23,8	0,8	210	1,6	380	308
RB17	LUVO (3)	22:54	22:59	5,1	22,7	0,7	182	1,7	377	292
Mittelwert der gemessenen Staubbelastung:				8,0						
Theoretische Staubbelastung:				7,8						

<sup>1)</sup> Die Staubbelastung wird aus der abgeschiedenen Flugstaubmasse und dem angesaugten Rauchgasvolumen berechnet.

### 5.1.2.1 Einfluß des Rußblasens auf die Staubbelastung des Rauchgases

Die Abbildungen 5-3 und 5-4 zeigen für die zwei Rußblasversuche die theoretischen<sup>1</sup> und die an der Meßstelle gemessenen Staubbelastungen<sup>2</sup> des trockenen Rauchgases (6 Vol.-% O<sub>2</sub>, NTP). Darüber hinaus ist die über die einzelnen Probenahmen gemittelte Staubbelastung eingezeichnet.

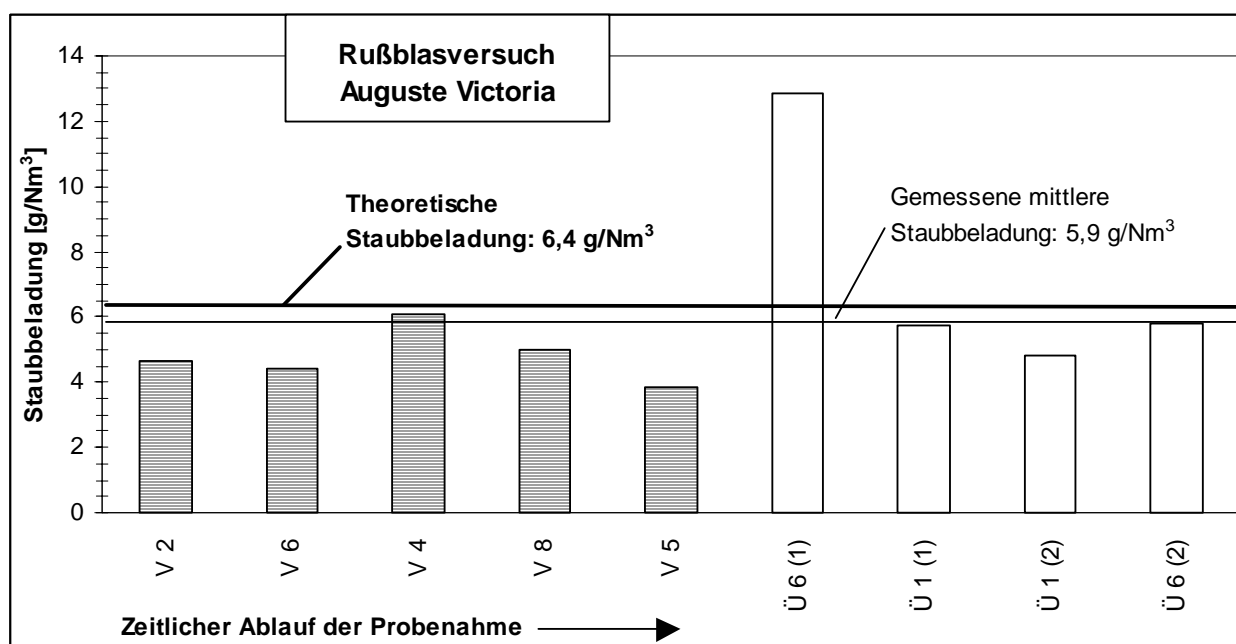
<sup>1</sup> Die Berechnung der theoretischen Staubbelastung des Rauchgases erfolgt mit dem Rauchgasvolumenstrom und dem Flugstoffschemastrom, der mit einer Bilanz der mineralischen Bestandteile der Kohle um den Kessel errechnet wird (vgl. Abschn. 4.5.3, Gleichung 4-7).

<sup>2</sup> Die gemessene Staubbelastung wird aus der abgeschiedenen Flugstaubmasse und dem angesaugten Rauchgasvolumen berechnet (vgl. Tabelle 5-1 und 5-2).



Dieser Mittelwert besteht aus wenigen stichprobenartigen Messungen und wird nur zu Vergleichszwecken herangezogen.

Bei dem Rußblasversuch mit der Kohle Auguste Victoria (vgl. Abbildung 5-3) weicht die mittlere Staubbelastung kaum von der theoretisch zu erwartenden Staubbelastung ab. Das Rußblasen führt somit im Rahmen des Beprobungszeitraumes zu keinem erhöhten mittleren Staubausstoß. Rußblasen im Bereich der Verdampferebenen (RB1 bis RB5) führt zu einer konstanten aber geringeren Staubbelastung im Vergleich zum Mittelwert. Vermutlich lagert sich der im unteren Teil des Kessels aufgewirbelte Staub im oberen Teil des Kessels im Bereich der Überhitzerebenen an. Wird dann anschließend dieser Bereich geblasen (Überhitzerebene 6 (1); RB6), kommt es zu einer deutlich erhöhten Beladung. Es ergibt sich keine erhöhte Staubbelastung wenn, diese dann saubere Ebene nach 1,5 Stunden ein weiteres Mal geblasen (Überhitzerebene 6 (2); RB9) wird. Da die Rohre der Überhitzerebene 1 als senkrechte Flossenrohre ausgebildet sind, kann sich auf diesen nur schlecht Staub anlagern. Somit führt das Blasen im Bereich der Überhitzerebene 1 zu keiner erhöhten Staubbelastung.



**Abbildung 5-3:** Staubbelastung während des Rußblasversuchs (Kohle: Auguste Victoria)

Bei dem Rußblasversuch mit der Kohle Götterborn (vgl. Abbildung 5-4) stimmt die mittlere Staubbelastung wie beim Rußblasversuch Auguste Victoria gut mit der theoretisch zu erwartenden Staubbelastung überein. Die Probenahme ohne Rußblasen (RB10) führt im Vergleich zur theoretischen Staubbelastung zu einem erniedrigten Staubausstoß (etwa Faktor 2). Erklärung hierfür könnte das Speicherverhalten des Kessels sein. Dies sollte aufgrund einer einzigen Probenahme noch durch weitere Messungen belegt werden. Für das Rußblasen im Bereich der Überhitzer- und Verdampferebenen ergeben sich analoge Aussagen zu dem Rußblasversuch Auguste Victoria. Das Rußblasen des LUV0 führt zu Staubbelastungen, die der Staubbelastung ohne Blasen bzw. Blasen im Bereich der Verdampferebenen und der Überhitzerebene 1 entsprechen.

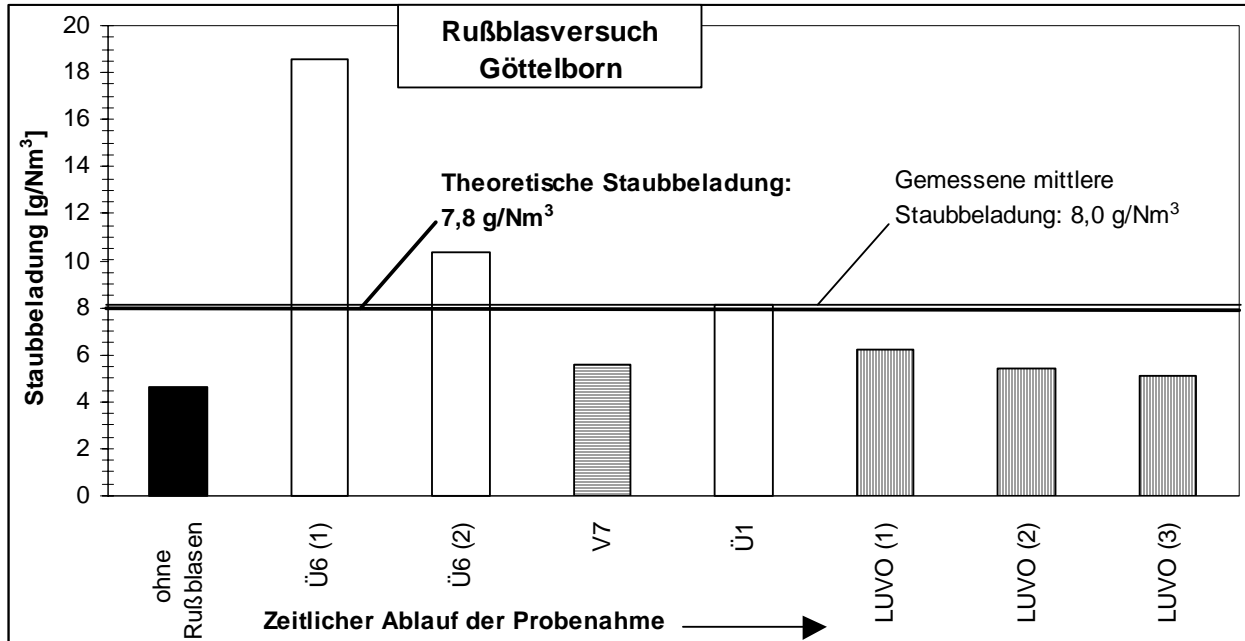


Abbildung 5-4: Staubbelastung während des Rußblasversuchs (Kohle: Götterborn)

### 5.1.2.2 Einfluß des Rußblasens auf die Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilungen der Staubproben sind in Abbildung 5-5 dargestellt. Der Kurvenverlauf der Volumenverteilungsdichte zeigt für alle Staubproben trotz unterschiedlicher Kohleigenschaften (vgl. Abschn. 3.1), insbesondere Aschegehalte, einen ähnlichen Verlauf. Die Partikel haben einen Durchmesser von 2 bis 80  $\mu\text{m}$ , der Mediandurchmesser  $d_{50,3}$ <sup>1</sup> liegt bei 15-25  $\mu\text{m}$  (Ausnahme: RB3, vgl. Tabelle 5-1).

Die Proben während des Rußblasversuchs Götterborn zeigen für die Überhitzerebenen etwas kleinere Medianwerte als die Proben während des Blasens im Bereich des LUV0 und der Verdampferebenen bzw. ohne Blasen (17,3  $\mu\text{m}$  im Vergleich zu 22,3  $\mu\text{m}$ ). Für den Rußblasversuch Auguste Victoria ist dieser Unterschied von untergeordneter Bedeutung (18  $\mu\text{m}$  im Vergleich zu 20,3  $\mu\text{m}$ ). Darüber hinaus zeigt die Probe RB10 (Probenahme ohne Rußblasen) gegenüber den Proben mit Rußblasen keine besonderen Merkmale hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung. Somit hat das Rußblasen keinen wesentlichen Einfluß auf die Partikelgrößenverteilung bzw. spezifische Oberfläche des Flugstaubes.

<sup>1</sup> Der Mediandurchmesser  $d_{50,3}$  teilt das untersuchte Partikelkollektiv in zwei volumengleiche Teile. Eine Verschiebung dieses Durchmessers zu kleineren Werten ist mit einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche verbunden. Bei konstanter Partikeldichte stimmen Massen- und Volumenverteilung überein.

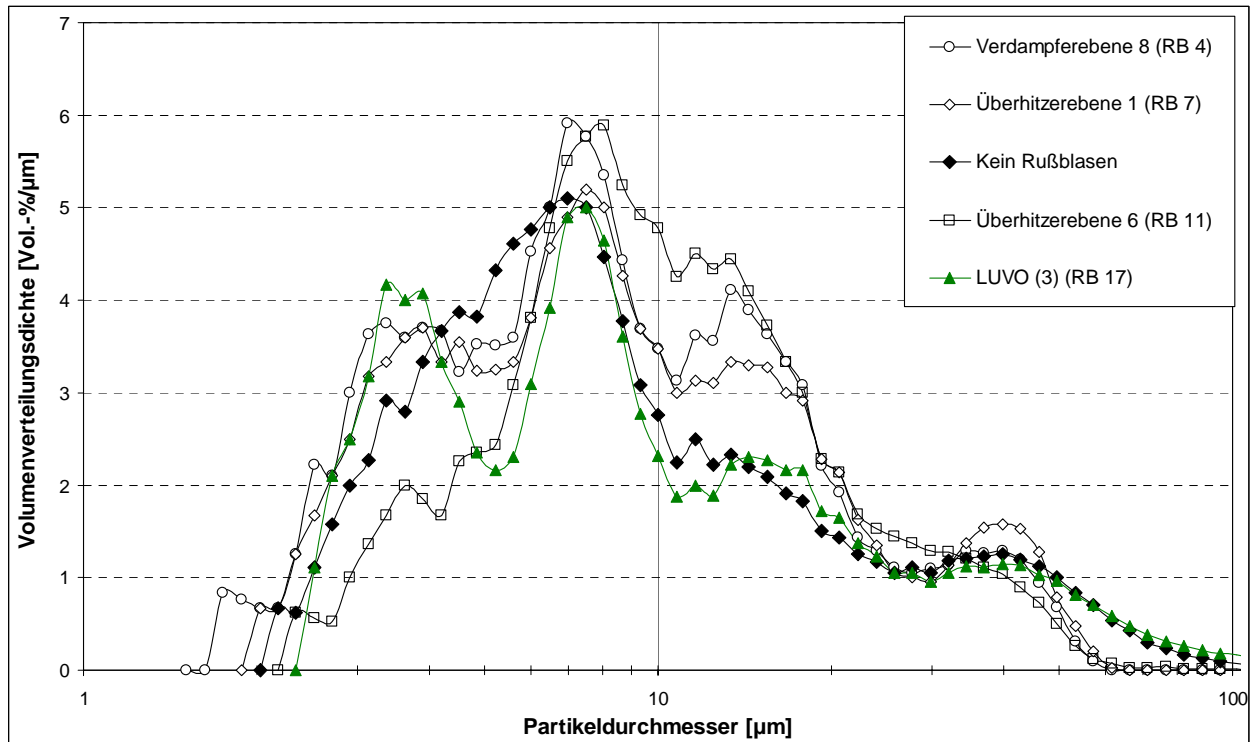


Abbildung 5-5: Partikelgrößenverteilungen (Volumenverteilungsdichte) der Staubproben

### 5.1.2.3 Einfluß des Rußblasens auf die Schwermetallkonzentration im Flugstaub

Während des Rußblasens der Überhitzerebene 1 sind die größten Abweichungen der Schwermetallkonzentrationen (As und Cd bei Auguste Victoria, Cd und Pb bei Göttelborn) zu beobachten (vgl. Tabelle 5-1 und 5-2). Die Schwermetallkonzentrationen für As, Cd, Ni und Pb der übrigen Staubproben (Probenahme ohne Blasen bzw. während des Blasens der übrigen Ebenen sowie des LUVO) liegen innerhalb einer schmalen Bandbreite. Quecksilber weist für beide Rußblasversuche eine große Schwankungsbreite auf, die jedoch nicht auf das Blasen bestimmter Ebenen zurückgeführt werden kann.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß das Rußblasen nur einen begrenzten Einfluß auf die Bilanzierungsergebnisse hinsichtlich Staubbelastung, Partikelgrößenverteilung und Schwermetallkonzentration im Flugstaub hat. Im folgenden werden die Bilanzierungen während des Normalbetriebes *mit* Rußblasen durchgeführt. Da jedoch Abweichungen während des Blasens, insbesondere einzelner Überhitzerebenen nicht auszuschließen sind, werden während der Probenahmen für die Bilanzierungen die geblasenen Ebenen protokolliert, um evtl. abweichende Ergebnisse auf das Blasen bestimmter Ebenen zurückführen zu können.

## 5.2 Durchgeführte Messungen

Die in Tabelle 5-3 aufgeführten Versuche werden während der Verfeuerung reiner Kohlesorten und von Mischungen zweier Kohlen durchgeführt. Dies stellt insgesamt 22 Bilanzierungen während des Routinebetriebes<sup>1</sup> von Kessel 19 dar. Hierbei werden alle in Abschnitt 3.3 ermittelten Kohlegruppen erfaßt. Insgesamt werden 14 verschiedene Kohlesorten bzw. Kohlemischungen aus maximal zwei Kohlen untersucht. Die Beprobung reiner Kohlesorten hat dabei Vorrang.

**Tabelle 5-3:** Durchgeführte Messungen

Versuchs-Nr.	Kohle- sorte	Herkunfts- land	Kohle- gruppe	Brenner- ebene	Last <sup>1)</sup>	Kohlemassenstrom (roh) in t/h
1	Douglas	Südafrika	4	1-3-4	100%	141
	Warndt	BRD (Saar)	1	2		27
2	Douglas	Südafrika	4	1-2-3-4	100%	161
3	Mountain C.	Kanada	5	1-2	100%	93
	Göttelborn	BRD (Saar)	1	3-4		64
4	Tselentis	Südafrika	4	1-2-3	100%	130
	Göttelborn	BRD (Saar)	1	4		29
5	Göttelborn	BRD (Saar)	1	1-2-3-4	100%	157
6	Tselentis	Südafrika	4	1-2-3-4	100%	162
7	Twistraai	Südafrika	4	1-2-3-4	100%	163
8	Goede Hoop	Südafrika	4	1-2-3-4	100%	160
9	Lilyvale	Australien	3	1-2	100%	82
	Goede Hoop	Südafrika	4	3-4		71
10	Lilyvale	Australien	3	1-3-4	100%	113
	Goede Hoop	Südafrika	4	2		41
11	Douglas	Südafrika	4	1-2-3-4	100%	158
12	Douglas	Südafrika	4	1-2-3-4	85%	141
13	Twistraai	Südafrika	4	1-2	100%	91
	Göttelborn	BRD (Saar)	1	3-4		69
14	Auguste Victoria	BRD (Ruhr)	2	1-2-3-4	100%	141
15	Arthur Taylor	Südafrika	4	1-2-3-4	100%	164
16	El Cerrejon	Kolumbien	3	1-2-3-4	100%	161
17	El Cerrejon	Kolumbien	3	1-2-3-4	100%	161
18	Göttelborn	BRD (Saar)	1	1-2-3-4	100%	148
19	El Cerrejon	Kolumbien	3	1-2-3-4	100%	156
20	Göttelborn	BRD (Saar)	1	1-2-3-4	100%	148
21	Twistraai	Südafrika	4	1-2-3-4	100%	164
22	Tselentis	Südafrika	4	1-2-3-4	100%	162

<sup>1)</sup> Eine Frischdampfmenge von  $1400 \pm 50$  t/h entspricht einem Lastzustand von 100 %

<sup>1</sup> Betrieb mit Rußblasen und ohne Mitverbrennung des Filterkuchens aus der REA-Abwasseraufbereitung.

## **5.3 Ergebnisse**

### **5.3.1 Wiederfindungsraten der Schwermetalle**

Die vollständigen Ergebnisse (Protokolle der Bilanzierungen mit Angabe der Konzentrationen und Massen- bzw. Volumenströme) sind in Anhang 11 umfassend dokumentiert. In Tabelle 5-4 sind die Wiederfindungsraten der Schwermetalle für die Gesamtstaubprobe (GSP) und die fraktionierte Staubprobe (FSP) aufgeführt. Die Ergebnisse sind für die einzelnen GSP, FSP und Hg-Probenahmen einer Bilanzierung getrennt dargestellt.

Innerhalb eines Versuchs liegen die Wiederfindungsraten der zwei GSP für ein Element bis auf wenige Ausnahmen dicht beieinander. Dies läßt auf eine gute Reproduzierbarkeit der Schwermetallbilanzierung für die Gesamtstaubprobenahme während eines Versuches schließen. Die Wiederfindungsraten für die zwei FSP zeigen eine ähnlich gute Übereinstimmung wie die der Gesamtstaubproben. Die Übereinstimmung zwischen den Bilanzierungsergebnissen von GSP und FSP bestätigt die gefundenen Konzentrationen der einzelnen Staubfraktionen.

Für die weitere Auswertung der Bilanzierungen (vgl. Abschn. 5.3.2 bis 5.3.5) werden nur diejenigen berücksichtigt, die eine Wiederfindungsrate von 67 bis 150 % (fett gedruckte Werte) aufweisen. Dies entspricht den Grenzen, bei denen entweder die 1,5-fache Eingangsfracht als Ausgangsfracht ( $WR = 150\%$ ) oder bei denen das 1,5-fache der Ausgangsfracht als Eingangsfracht ermittelt wird ( $WR = 67\%$ ). Diese Grenzen werden auf Basis einer Fehlerrechnung festgelegt (vgl. Abschn. 5.4). Für die meisten der durchgeführten Bilanzierungen liefern die ermittelten Wiederfindungsraten der Schwermetalle Cd, Ni, und Pb Werte innerhalb dieser Grenzen.

Für As und Hg weichen manche Wiederfindungsraten stark vom Idealwert von 100 % ab. Trotz dieser Abweichungen liegen die Wiederfindungsraten für As innerhalb eines Versuchs eng beieinander (vgl. Bilanzierung-Nr. 6 und Nr. 15), was auf Schwierigkeiten bei der Analyse der Kohleaufschlüsse hinweist. Für diese Bilanzierungen konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse trotz unterschiedlicher Methoden für die As-Analyse der Kohleaufschlüsse (vgl. Abschn. 4.4.1) ermittelt werden. Stark schwankende Hg-Konzentrationen in der Flugasche sind teilweise Ursache für die Schwankung der Wiederfindungsraten innerhalb eines Versuches. Zudem stellt die gasförmige Hg-Fracht eine zusätzliche Einflußgröße auf die Wiederfindungsrate dar.

**Tabelle 5-4:** Wiederfindungsraten der Schwermetalle für die Gesamtstaubprobe (GSP) und die fraktionierte Staubprobe (FSP) (fett gedruckte Werte liegen im Bereich [67;150])

Versuchs-Nr.	Kohle-sorte	Wiederfindungsrate (GSP) [%]					Wiederfindungsrate (FSP) [%]				
		Ni	Pb	Cd	As	Hg	Ni	Pb	Cd	As	Hg
1	Douglas Warndt	119	118	>500	469	187	166	126	89	269	269
		153	116	>500	315	>500	150	133	>500	325	246
2	Douglas	117	76	80	83	>500	105	80	104	413	78
		Keine Probenahme					112	113	115	287	81
3	Mountain C. Götterborn	117	174	119	321	268	122	181	168	220	52
		Keine Probenahme					Keine Probenahme				
4	Tselentis Götterborn	146	136	133	165	98	146	128	199	128	82
		132	118	132	150	108	145	128	191	108	97
5	Götterborn	99	113	89	109	41	99	128	154	121	43
		104	123	103	103	29	102	123	150	118	87
6	Tselentis	159	163	101	259	71	150	168	89	91	84
		149	154	83	280	52	135	168	93	322	87
7	Twistraai	136	189	103	97	83	130	75	117	90	112
		119	113	90	99	99	126	89	101	271	120
8	Goede Hoop	123	95	96	141	140	104	105	142	140	193
		103	108	133	129	130	115	121	197	378	51
9	Lilyvale Goede Hoop	117	112	100	95	127	130	128	112	173	119
		117	120	79	34	161	125	140	91	229	118
		109	117	79	119	132	Keine Probenahme				
10	Lilyvale Goede Hoop	135	53	74	133	138	148	52	91	378	127
		127	93	80	77	120	153	54	83	73	114
11	Douglas	123	120	159	75	145	140	110	184	63	143
		144	102	107	80	43	155	99	137	50	52
12	Douglas	131	96	142	87	41	148	109	176	57	91
		166	92	105	72	165	163	104	123	79	150
13	Twistraai Götterborn	104	117	140	138	148	122	121	183	138	129
		118	110	188	111	155	117	109	175	114	112
		145	107	345	115	107	Keine Probenahme				
		157	101	159	116	107	Keine Probenahme				
14	Auguste Victoria	94	109	113	107	119	92	102	123	106	69
		81	89	100	127	93	89	102	123	132	72
		106	92	102	121	68	Keine Probenahme				
		96	114	182	222	97	Keine Probenahme				
		86	109	123	128	62	Keine Probenahme				
		89	106	121	111	109	Keine Probenahme				
15	Arthur Taylor	122	98	96	257	93	210	101	89	298	103
		136	119	90	285	104	185	106	100	185	89
		175	107	147	285	73	160	110	90	261	81
16	El Cerrejon	190	140	131	164	179	279	118	131	198	171
		259	131	90	298	128	208	137	110	120	159
17	El Cerrejon	125	177	72	162	280	142	111	87	295	214
		38	113	82	153	134	43	112	86	387	94
18	Götterborn	109	142	118	107	35	Keine Probenahme				
		96	136	103	97	25	Keine Probenahme				
		90	140	99	106	30	Keine Probenahme				
		86	138	107	106	110	Keine Probenahme				
		88	175	192	103	34	Keine Probenahme				
		89	154	108	112	40	Keine Probenahme				
		86	153	103	108	45	Keine Probenahme				
		81	152	108	93	43	Keine Probenahme				
		Keine Probenahme									
19	El Cerrejon	246	83	131	121	124	Keine Probenahme				
		339	74	128	229	150	Keine Probenahme				
20	Götterborn	138	100	113	127	67	154	122	125	110	67
		104	126	171	112	22	138	113	130	115	22
21	Twistraai	66	99	106	>500	136	67	125	129	533	139
		73	183	209	>500	135	68	149	191	720	115
22	Tselentis	101	127	72	84	104	176	130	109	93	63
		109	136	110	92	51	135	124	87	346	59
		98	122	74	82	39	Keine Probenahme				

### 5.3.2 Einbindegrade der Schwermetalle in die Grobasche

In Tabelle 5-5 sind die Einbindegrade (EB) für die einzelnen Schwermetalle nach Kohlegruppe aufgeführt. Die Werte für As, Cd, Ni und Pb stellen den Mittelwert aus den Ergebnissen der einzelnen Gesamtstaubprobenahmen dar. Liegen alle WR der Gesamtstaubproben einer Bilanzierung unter 67 % bzw. über 150 %, erscheint eine graue Zelle ohne Zahlenangabe. Wird für eine Bilanzierung nur eine Gesamtstaubprobe verwendet, ist der Einbindegrad in der Tabelle grau hinterlegt.

Eine Analyse des Aschelöschwassers, welches die relevanten Schwermetalle aus der Grobasche auswaschen könnte, ergibt Schwermetallkonzentrationen, die unter der Nachweisgrenze der Analysengeräte liegen. Der Schwermetallaustrag durch das Aschelöschwasser wird daher nicht berücksichtigt.

**Tabelle 5-5:** Einbindegrade der Schwermetalle und der Kohleasche in die Grobasche<sup>1)</sup>

Versuchs-Nr.	Kohle-sorte	Kohle-gruppe	Einbindegrade [Gew.-%]					Kohleasche <sup>3)</sup>
			Ni	Pb	Cd	As	Hg <sup>2)</sup>	
3	Mountain C./Göttelborn	5/1	1,6	-	0,8	-	-	5,0
5	Göttelborn	1	4,8	1,4	1,3	0,5	-	7,3
18	Göttelborn	1	5,3	2,0	1,2	0,6	0,4	7,5
20	Göttelborn	1	5,1	2,1	0,9	1,6	0,3	7,7
14	Auguste Victoria	2	2,4	0,8	0,8	0,3	0,7	4,1
16	El Cerrejon	3	-	2,7	1,7	-	2,0	6,2
17	El Cerrejon	3	4,1	3,4	1,5	-	2,4	6,5
19	El Cerrejon	3	-	3,9	2,2	3,9	0,4	5,5
8	Goede Hoop	4	3,9	0,8	2,7	3,1	1,6	6,1
9	Lilyvale/Goede Hoop	3/4	3,7	0,1	1,7	3,0	2,9	5,9
10	Lilyvale/Goede Hoop	3/4	3,5	0,4	1,2	2,0	1,3	5,0
1	Douglas/Warndt	4/1	3,4	1,4	-	-	-	4,5
2	Douglas	4	2,6	1,2	0,7	4,8	-	4,5
11	Douglas	4	4,1	1,1	1,5	2,4	0,3	5,1
4	Tselentis/Göttelborn	4/1	3,0	1,1	1,0	0,7	1,2	4,4
6	Tselentis	4	3,4	-	0,6	-	0,9	5,5
22	Tselentis	4	5,1	2,0	2,2	-	0,9	6,4
13	Twistraai/Göttelborn	4/1	3,4	< 0,1	1,1	1,2	0,8	5,3
7	Twistraai	4	4,0	0,2	1,2	1,3	1,0	5,8
21	Twistraai	4	7,7	5,0	-	-	0,2	9,5
15	Arthur Taylor	4	2,9	1,2	0,6	-	0,4	3,5

- 1) Grau markierte Zellen weisen auf Einbindegrade hin, bei denen kein Mittelwert gebildet werden kann, weil keine (graue Zelle ohne Wert) bzw. nur eine (graue Zelle mit Wert) Wiederfindungsrate der GSP zwischen 67 und 150 % liegt.
- 2) Der Quecksilberaustrag über die Grobasche bezieht sich auf die Eingangsfracht durch die Kohle (vgl. Abschn. 4.6.2).
- 3) Prozentualer Austrag der Kohleasche über die Grobasche.

Die EB aus Tabelle 5-5 sind für die einzelnen Kohlearten bzw. Mischungen in den Abbildungen 5-6 und 5-7 graphisch dargestellt.

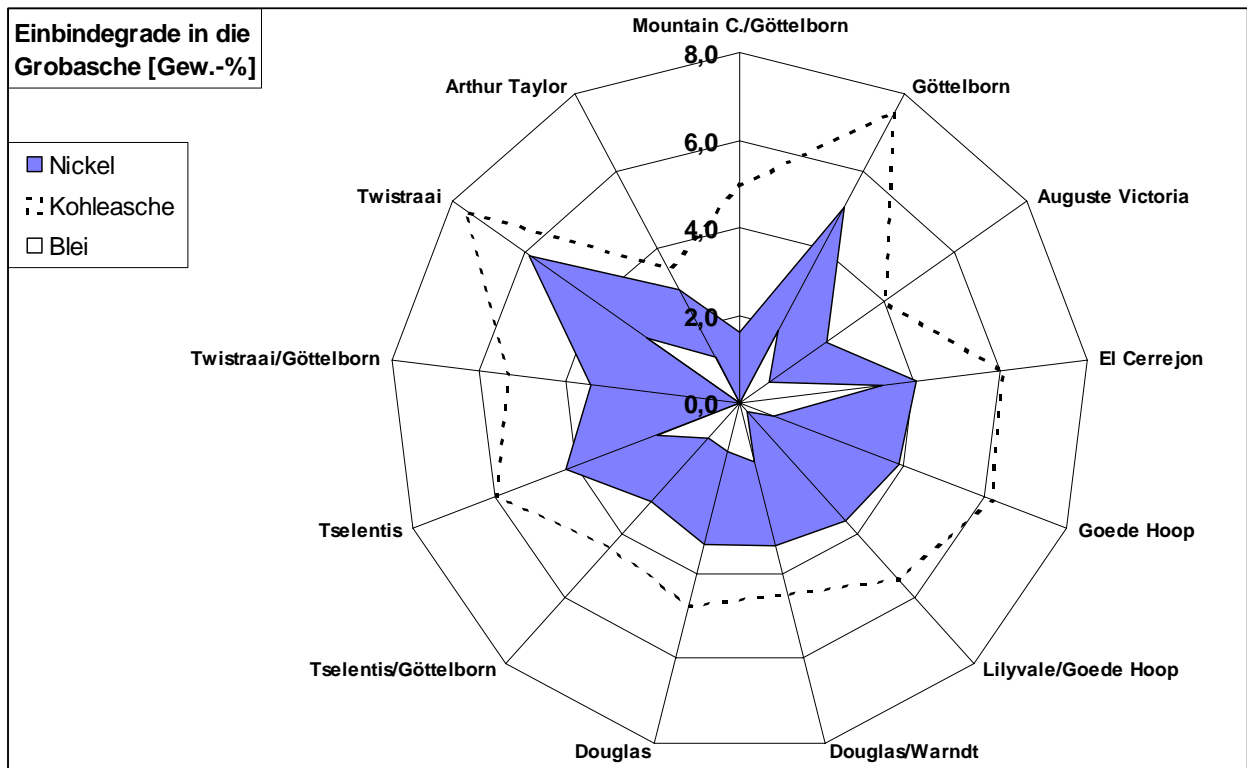


Abbildung 5-6: Einbindegrade der Kohleasche und von Nickel und Blei in die Grobasche

Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Schwermetalle werden weniger stark über die Grobasche ausgetragen, als die Kohleasche. Die höchsten Einbindegrade werden entsprechend den Dampfdrücken der Elemente (vgl. Abschn. 2.3.1) für das schwerer flüchtige Element Nickel beobachtet. Aus Abbildung 5-6 ist ersichtlich, daß in Abhängigkeit von der verfeuerten Kohlesorte die Einbindegrade von Nickel und Blei dem Verlauf der Einbindung der Kohleasche in die Grobasche folgen. So werden für die Kohlesorten Göttelborn und Twistraai sowohl für die Kohleasche als auch für Nickel und Blei etwas höhere Einbindegrade beobachtet. Im Durchschnitt wird für Nickel ein Einbindegrad von ca. 5 Gew.-%, für Blei von ca. 2,3 Gew.-% für diese Kohlesorten beobachtet. Die Einbindung der Kohleasche in die Grobasche beträgt hierbei ca. 7,5 Gew.%. Diese Kohlen weisen eine vergleichsweise hohe Verschlackungs- und Verschmutzungsneigung auf, d. h. sie enthält höhere Anteile an basischen Oxiden wie CaO oder MgO, die die Dünflüssigkeit der Asche erhöhen und somit eine bindende Wirkung auf die Schwermetalle in die Kesselasche haben (vgl. Abschn. 3.1 und 3.3). Vermutlich ist dies der entscheidende Einflußfaktor auf die höhere Einbindung der Elemente Ni und Pb in die Grobasche der Kohlen Göttelborn und Twistraai im Vergleich zu den anderen Kohlen. Bei den Elementen mit höheren Dampfdrücken, wie As, Cd und Hg, spielt dies eine untergeordnete Rolle.



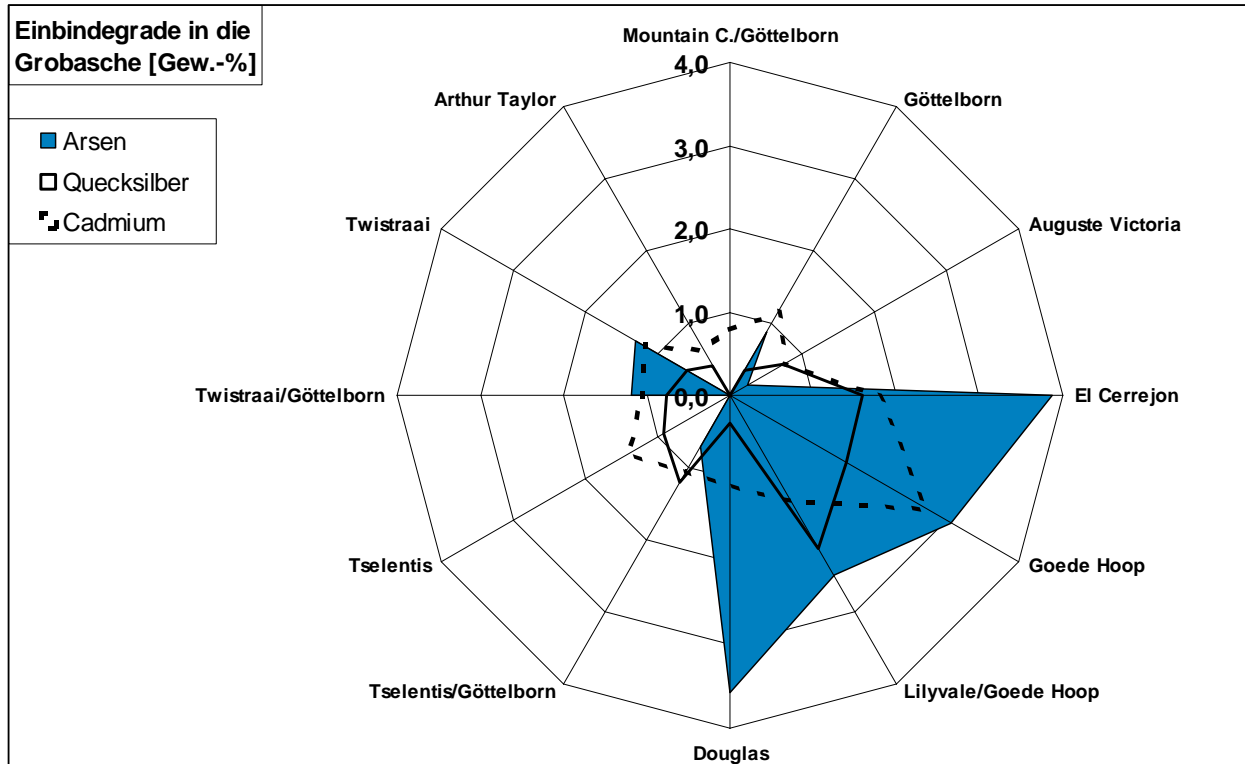


Abbildung 5-7: Einbindegrade von Arsen, Cadmium und Quecksilber in die Grobasche

EB für Arsen und Cadmium liegen zwischen 0,6 % und etwa 4 % (vgl. Abbildung 5-7). Für das leicht flüchtige Element Quecksilber wird im Durchschnitt die niedrigste Einbindung in die Grobasche beobachtet. Die EB liegen hier zwischen 0,2 (Kohle Twistraai) und 2,9 % (Kohlemischung Lilyvale/Goede Hoop). Für die Kohlesorten Goede Hoop und Lilyvale/Goede Hoop werden um einen Faktor 2 bis 3 höhere EB für Arsen, Cadmium und Quecksilber beobachtet als für die deutschen und die anderen südafrikanischen Kohlen (außer der Kohle Douglas für As, vgl. Abbildung 5-7) beobachtet. Die Kohle Auguste Victoria zeigt für die Elemente As und Cd EB, die zum Teil unter denen der südafrikanischen Kohlen liegen. Die Unterschiede in den EB der Elemente As, Cd und Hg zwischen den Kohlesorten Goede Hoop und Auguste Victoria lassen sich jedoch aufgrund der zahlreichen Unterschiede in den Kohleeigenschaften (Aschegehalt, Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, Halogen- und Erdalkaligehalt sowie Verschlackungs-/Verschmutzungsneigung) nicht eindeutig auf einen Haupteinflußfaktor zurückführen.

Insgesamt sind die Unterschiede in den Einbindegraden der Schwermetalle, insbesondere der Elemente As, Cd und Hg, in Abhängigkeit von der verfeuerten Kohlesorte zwar erkennbar, bleiben jedoch vergleichsweise gering. Es kann daher kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den einzelnen Kohleeigenschaften und den Einbindegraden der Schwermetalle identifiziert werden.

### 5.3.3 Massenanteil des gasförmigen Quecksilbers bei Vollast

In Tabelle 5-6 sind die prozentualen Anteile der Quecksilber-Rohgasfracht ( $Hg_{gas}$ ) bezogen auf die Quecksilber-Eingangsfracht durch die Kohle sowie das Massenverhältnis der  $HgCl_2$ -Spezies zu jenem aller gasförmigen Quecksilberspezies ( $HgCl_2/Hg_{gas}$ ) dargestellt. Leere Zellen weisen auf Bilanzierungen hin, bei denen die Speziation des Quecksilbers im Rauchgas nicht untersucht wurde. Hier wurde ausschließlich eine Adsorberstrecke mit Iodkohle verwendet (vgl. Abschn. 4.2.4).

Die in der Tabelle 5-6 aufgeführten Bilanzierungen entsprechen jenen, bei denen die Wiederfindungsraten für die Gesamtstaubproben (vgl. Tabelle 5-4) zwischen 67 und 150 % liegen. Da jedoch die Hg-Konzentrationen im Rohgas für die beiden Hg-Probenahmen einer Bilanzierung gut reproduzierbar sind (vgl. Anhang 11), erscheinen in Tabelle 5-6 die Ergebnisse beider Rohgasprobenahmen. Ausnahmen bilden hierbei die Bilanzierung Nr. 17 und 21, die eine hohe Schwankung der Hg-Rohgasfracht zeigen. Sie sind in Tabelle 5-6 grau hinterlegt.

**Tabelle 5-6:**

Massenanteil des gasförmigen Quecksilbers an der gesamten Quecksilber-Eingangsfracht ( $Hg_{gas}$ ) und Massenverhältnis von  $HgCl_2$  zu  $Hg_{gas}$ <sup>1)</sup>

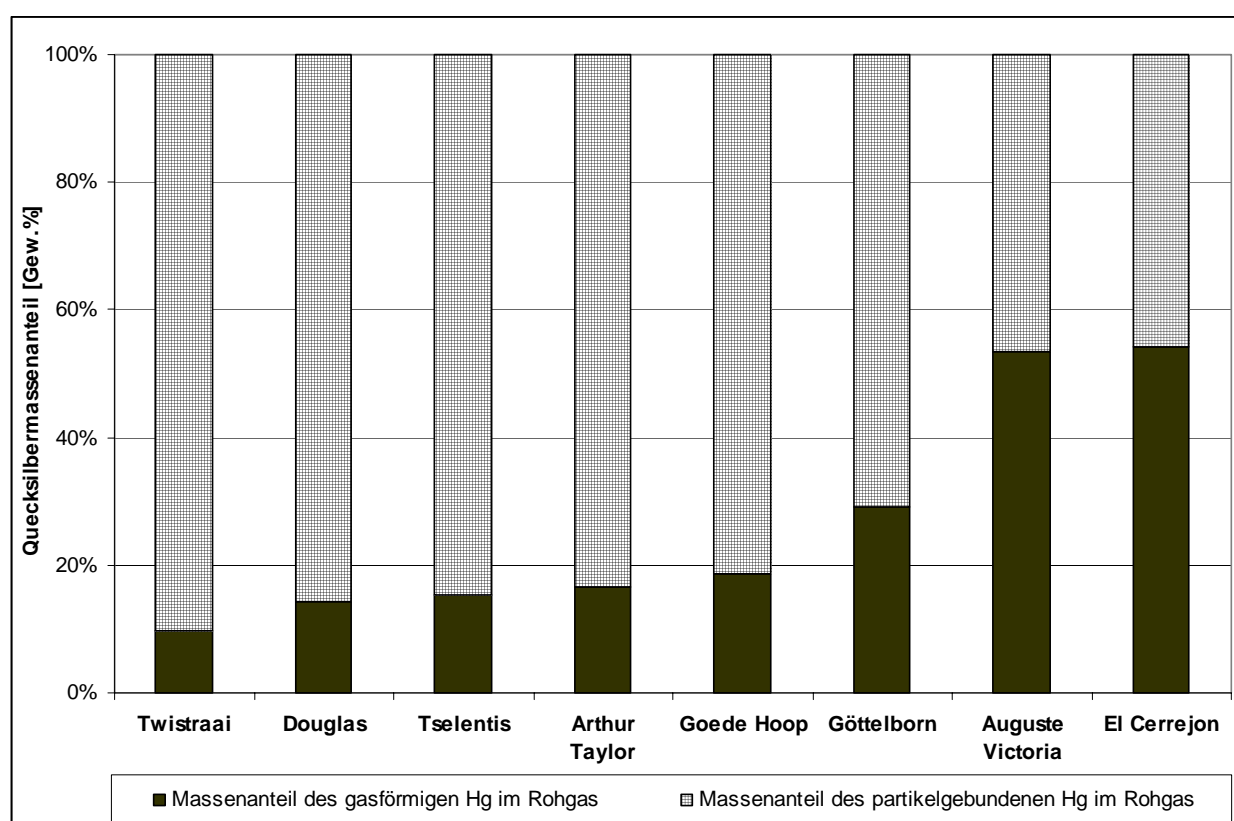
Versuchs-Nr.	Kohle-sorte	Kohle-gruppe	$Hg_{gas}$ <sup>2)</sup> [Gew.-%]	$HgCl_2/Hg_{gas}$ [Gew.-%]
18	Göttelborn	1	13	84
20	Göttelborn	1	21 9	100 100
14	Auguste Victoria	2	40 50	
16	El Cerrejon	3	93 69	19 59
17	El Cerrejon	3	130 83	14 24
8	Goede Hoop	4	20 29	
9	Lilyvale/Goede Hoop	3/4	33 24	
10	Lilyvale/Goede Hoop	3/4	30 39	
4	Tselentis/Göttelborn	4/1	6 5	
6	Tselentis	4	14 13	
22	Tselentis	4	5 6	40 36
13	Twistraai/Göttelborn	4/1	15 16	
7	Twistraai	4	10 12	
21	Twistraai	4	7 1	52 100
11	Douglas	4	21	
15	Arthur Taylor	4	13 18 14	0 0 6

<sup>1)</sup> Grau markierte Zellen weisen auf Bilanzierungen hin, bei denen der Massenanteil des gasförmigen Quecksilbers stark schwankt.

<sup>2)</sup> Während der Bilanzierungen Nr. 1, 2, 3 und 19 wurden keine Rauchgasproben genommen.

Die systematische Variation der Kohlesorte ermöglicht hier erstmals, die Schwankungsbreite der Einbindung von Quecksilber in die Flugasche zu beobachten. Für die pur verfeuerten Kohlesorten ist in Abbildung 5-8 der Massenanteil des gasförmigen und des partikelgebundenen Quecksilbers, bezogen auf die Quecksilberfracht am Kesselaustritt über die Rauchgase, dargestellt.

Es ist ersichtlich, daß der gasförmige Quecksilbermassenanteil in Abhängigkeit von der Kohlesorte erheblich variiert. So zeigen die südafrikanischen Kohlen im Mittel den höchsten partikelgebundenen Quecksilbermassenanteil von ca. 85 Gew.-%. Für die übrigen Kohlen ist ein niedrigerer Massenanteil des partikelgebundenen Quecksilbers zu beobachten. So beträgt dieser für die Ruhrkohle Auguste Victoria sowie für die kolumbianischen Kohlen ca. 46 Gew.-%. Die Kohle Göttelborn hat eine Zwischenstellung mit einem partikelgebundenen Quecksilbermassenanteil von ca. 70 Gew.-%.

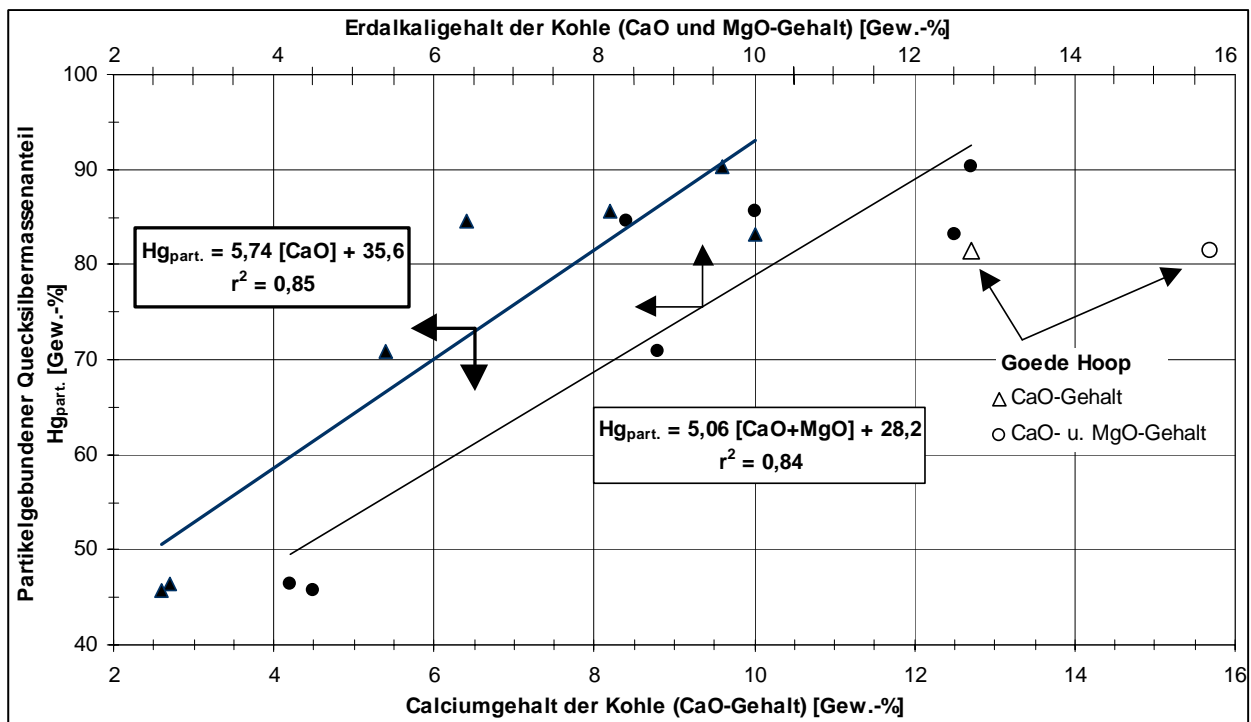


**Abbildung 5-8:** Gasförmiger und partikelgebundener Quecksilbermassenanteil im Rohgas in Abhängigkeit von der Kohlesorte bezogen auf die Quecksilberfracht am Kesselaustritt

In Abbildung 5-9 ist der partikelgebundene Quecksilbermassenanteil in Abhängigkeit vom Calcium- bzw. Erdalkaligehalt der Kohle dargestellt. Für Calciumgehalte (CaO) zwischen 2 und 8 Gew.-% bzw. Erdalkaligehalte (CaO + MgO) zwischen 4 und 10 Gew.-% nimmt die Einbindung des Quecksilbers in die Flugasche mit zunehmenden Calcium- bzw. Erdalkaligehalt zu. Die Einbindung des Quecksilbers in die Flugasche steigt somit der Reihenfolge kolumbianische Kohlen bzw. Ruhrkohle Auguste Victoria (mittlerer CaO-Gehalt: ca. 2,6 Gew.-%), Saarkohle

Göttelborn (mittlerer CaO-Gehalt: ca. 5,4 Gew.-%), südafrikanische Kohlen (mittlerer CaO-Gehalt: ca. 9,4 Gew.-%). Bei Erdalkaligehalten um ca. 10 Gew.-% erreicht der partikelgebundene Quecksilbermassenanteil ein Maximum. So ist bei der Kohle Goede Hoop mit einem Erdalkaligehalt von ca. 16 Gew.-% keine weitere Erhöhung des partikelgebundenen Quecksilbermassenanteils im Vergleich zu den anderen südafrikanischen Kohlen zu beobachten.

Insgesamt läßt sich festhalten, daß der hohe Erdalkaligehalt, insbesondere der hohe Calciumgehalt der Kohlen für die Sorption des Quecksilbers an der Flugasche eine entscheidende Rolle spielt. Die in [ZYGARLICHE & GALBREATH 1998] festgestellte Erhöhung des partikelgebundenen Quecksilberanteils bei einem hohen Calciumgehalt der Kohle wird hier bestätigt und erstmals quantifiziert.



**Abbildung 5-9:** Abhängigkeit des partikelgebundenen Quecksilbermassenanteils vom Calcium- bzw. Erdalkaligehalt der Kohle (Bei Berücksichtigung der erdalkalireichen Kohle Goede Hoop beträgt der Bestimmtheitsmaß der Regression noch 0,70)

In der Kohle Göttelborn entfallen ca. 90 Gew.-% der gasförmigen Hg-Fracht auf das Quecksilber(II)-Chlorid. Der Massenanteil der HgCl<sub>2</sub>-Spezies variiert für die anderen Kohlen zwischen ca. 4 Gew.-% (Arthur Taylor), 30 Gew.-% (El Cerrejon) und 40 Gew.-% (Tselentis). Bei Auftragung des HgCl<sub>2</sub>-Massenanteils über dem Chlorgehalt der Kohle (wasserfrei) kann für alle Kohlen mit Ausnahme der Kohle Twistraai ein linearer Zusammenhang zwischen diesen Größen erkannt werden (vgl. Abbildung 5-10). Dies steht im Einklang mit der in der Literatur beschriebenen Rolle des Chloridgehaltes bei der Bildung von Quecksilberchlorid (vgl. z. B. [GUTBERLET et al. 1992] und Abschn. 3.1.6). Dieser Zusammenhang kann hier erstmals aufgrund der Vielzahl der untersuchten Kohlensorten quantifiziert werden.

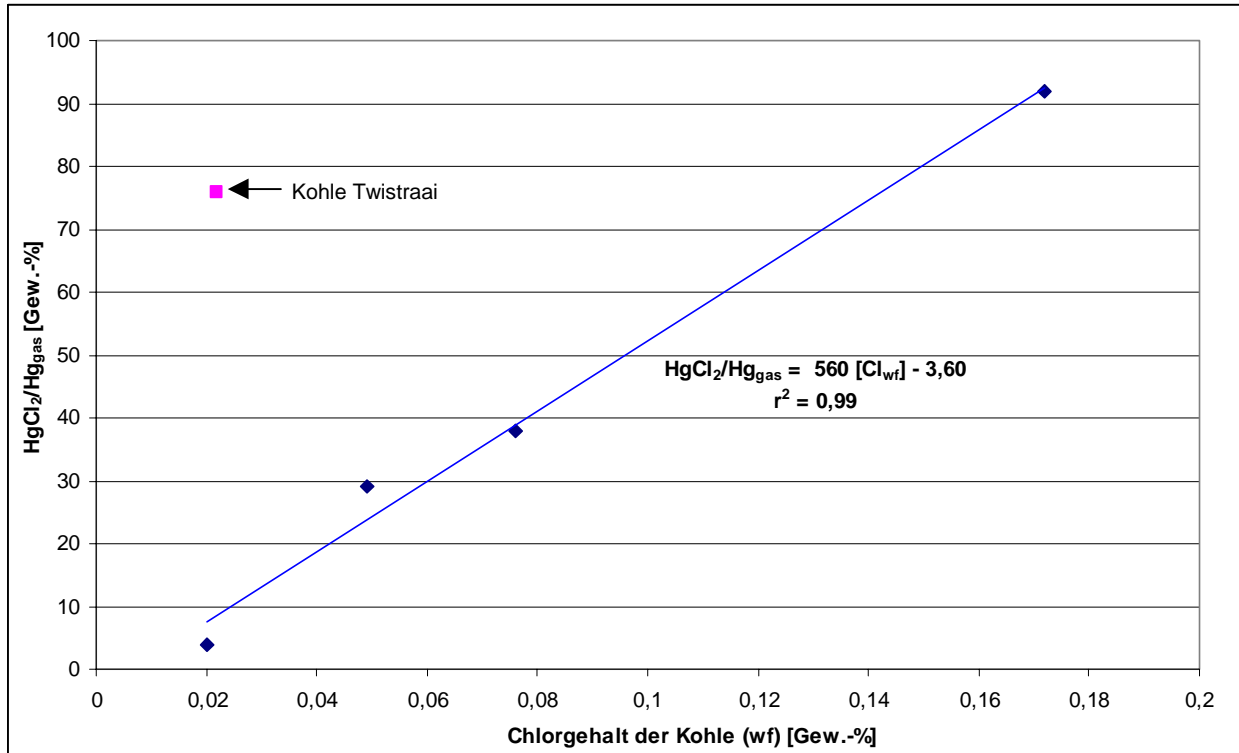


Abbildung 5-10: Abhängigkeit des HgCl<sub>2</sub>-Massenanteils vom Chlorgehalt der Kohle

### 5.3.4 Anreicherungsverhalten der Schwermetalle in der Flugasche bei Vollast

Im folgenden wird das Anreicherungsverhalten der Schwermetalle an der Flugasche bei Vollast für die durchgeführten Bilanzierungen dargestellt. In den Abbildungen 5-11 bis 5-15 sind die Anreicherungs-faktoren AF über dem Mediandurchmesser  $d_{50,3}$  der zugehörigen Staubfraktion der fraktionierten Staubprobe (FSP) aufgetragen. In Anhang 12 sind die Anreicherungsprofile der Schwermetalle der Übersichtlichkeit wegen nach der Gruppenzugehörigkeit der Kohlesorten aufgeführt. Mit der extraktiven Zyklonkaskade (vgl. Abschn. 4.2.3) fallen drei Staubfraktionen mit folgenden Durchmessern  $d_{50,3}$  (Mediandurchmesser der Volumenverteilung nach DIN 66141) an:

Grobfraction im 1. Zyklon:	15-25 $\mu\text{m}$
(und evtl. Rückstand in der Sonde)	
Feinfraktion im 2. Zyklon:	2-4 $\mu\text{m}$
Feinstfraktion auf dem Planfilter:	0,2 $\mu\text{m}$

Für jede Bilanzierung wurden in der Regel zwei verschiedene fraktionierende Staubprobenahmen durchgeführt, so daß je Bilanzierungen und Staubfraktion zwei Werte für den Anreicherungs-faktor  $AF_{ij}(D)$  gewonnen wurden. Die eingezeichneten Trendlinien in den Abbildungen 5-11 bis 5-15 ergeben sich durch die Verbindung der Mittelwerte dieser beiden Anreicherungs-faktoren über die drei Staubfraktionen einer Bilanzierung. In diesen Abbildungen ist

zudem ein mittleres schwermetallcharakteristisches Anreicherungsprofil mit dessen Schwankungsbreite (Extremprofile) dargestellt. Zur Erstellung des mittleren Profils wird für jede Fraktion der Mittelwert aller Anreicherungsfaktoren  $\overline{AF}$  gebildet. In Anlehnung an die Arbeit von Smith [SMITH 1980] (vgl. Abschn. 2.3.3) setzt sich das Anreicherungsprofil aus drei Teilbereichen zusammen, wobei die Grenzen dieser Bereiche schwermetallspezifisch folgendermaßen festgelegt werden:

Im *Feinstkornbereich* ist die Anreicherung konstant bei einem Wert, der dem Mittelwert aller Anreicherungsfaktoren der Feinstkornfraktion entspricht. Im *Grobkornbereich* ist die Anreicherung ebenfalls konstant über der Partikelgröße. Die Höhe der Anreicherung ist der Mittelwert aller Anreicherungsfaktoren der Grobkornfraktion. Im Übergangsbereich (*Feinkornbereich*) werden die Profile bei logarithmischer Auftragung der Partikelgröße durch Geraden mit schwermetallcharakteristischen Steigungen angenähert.

Die Grenzen der Teilbereiche der *Extremprofile* entsprechen jenen des mittleren Anreicherungsprofils. Die Werte der Extremprofile werden durch den Mittelwert der Anreicherung  $\overline{AF}$  für jede Fraktion zuzüglich bzw. abzüglich der Standardabweichung der Anreicherung in der Stichprobe ( $s_{AF}$ ) ermittelt. So sind die beiden Extremprofile symmetrisch um das mittlere Anreicherungsprofil angeordnet und enthalten ca. 70 % ( $\overline{AF} \pm s_{AF}$  unter der Annahme normalverteilter Anreicherungsfaktorwerte) der Anreicherungsfaktoren jeder Fraktion. Mit dem mittleren Profil und den beiden zugehörigen Extremprofilen wird in Abschnitt 5.5 unter Zuhilfenahme einer für alle Flugstäube charakteristischen Partikelgrößenverteilung der korngößenabhängige Schwermetallaustrag berechnet.

Für die untersuchten Elemente As, Cd, Ni, Pb und (partikelgebundenes) Hg sind Unterschiede im Anreicherungsverhalten feststellbar. Dies sind sowohl Unterschiede in der Höhe der Anreicherung, als auch im Verlauf der Anreicherung über dem Partikeldurchmesser. Erwartungsgemäß reichern sich die Schwermetalle As und Cd aus der Gruppe der leichter flüchtigen Elemente im Feinkornbereich des Staubes wesentlich stärker an als die zur Gruppe der schwerer flüchtigen Schwermetalle gehörenden Elemente Ni und Pb. Während der Verbrennung verflüchtigen sich As und Cd nahezu vollständig und reichern sich vorwiegend durch Kondensation auf der mit abnehmendem Korndurchmesser wachsenden spezifischen Partikeloberfläche an.

Die Anreicherung der Schwermetalle in der Flugasche erhöht sich, außer im Falle des Quecksilbers, mit zunehmenden Dampfdrücken der Elemente und deren Verbindungen. Für *Cadmium* ist eine um einen Faktor 20 bis 45 erhöhte Konzentration im Feinstkornbereich gegenüber der Cd-Konzentration in der Kohleasche zu beobachten (vgl. Abbildung 5-11). Das mittlere Anreicherungsprofil läßt sich bei logarithmischer Auftragung des Partikeldurchmessers für alle Bilanzierungen im Partikelgrößenbereich von 0,2 bis 6  $\mu\text{m}$  durch eine steil abfallende Gerade approximieren. Im Grobkornbereich beträgt die Anreicherung unabhängig vom Korndurchmesser etwa 1.

Das Anreicherungsverhalten von *Arsen* entspricht vom Verlauf her dem des Cadmiums (vgl. Abbildung 5-12). Die Höhe der Anreicherung ist im Feinstkornbereich jedoch weniger ausgeprägt; sie weist unterhalb 0,2  $\mu\text{m}$  einen Wert von etwa 8 bis 25 auf.

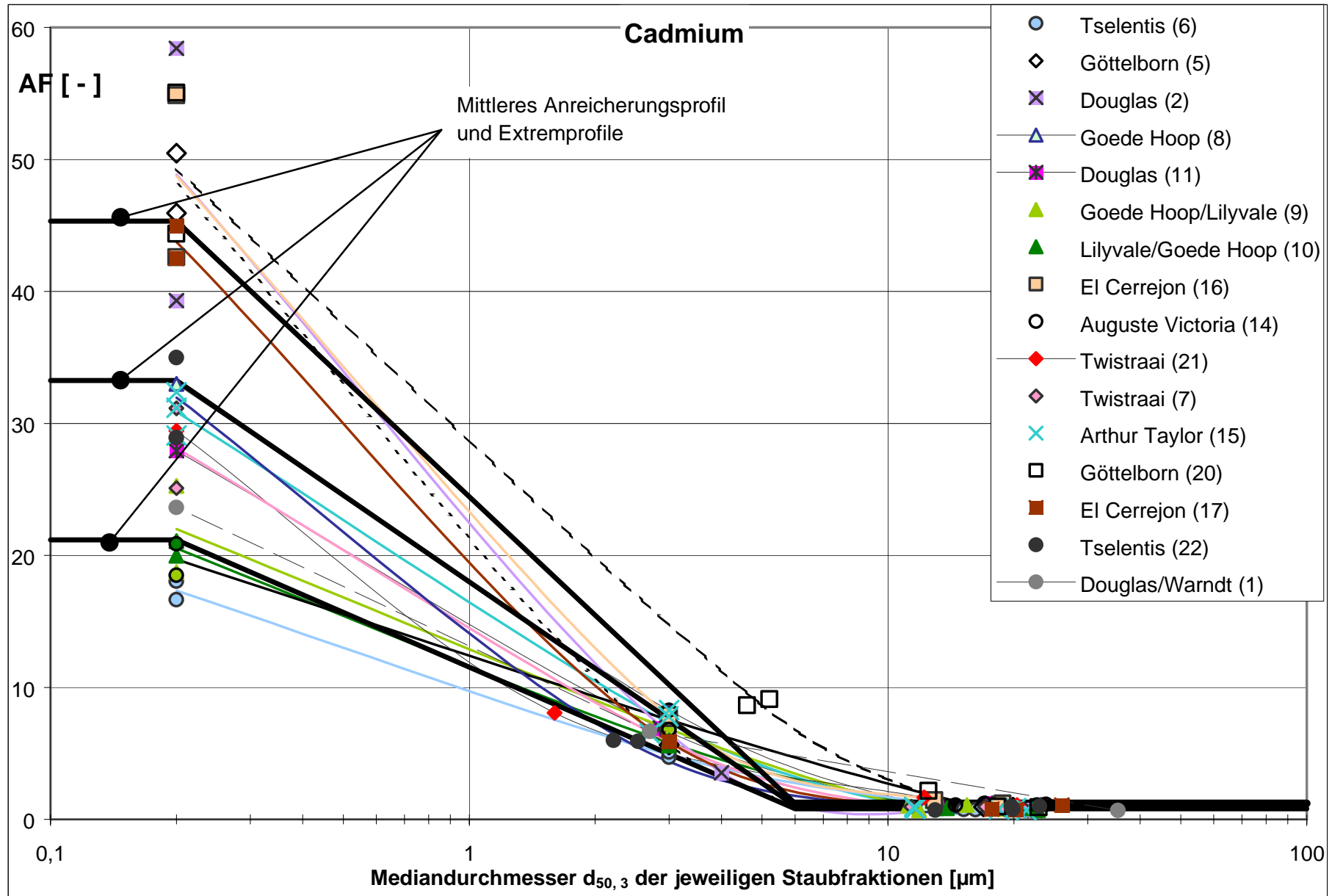
*Blei* zeigt für die meisten Bilanzierungen schon im Partikelgrößenbereich unter 3  $\mu\text{m}$  eine von der Partikelgröße unabhängige Anreicherung mit einem AF von 3 bis 6. Im Partikelgrößenbereich von 3 bis 15  $\mu\text{m}$  lassen sich die Profile bei logarithmischer Auftragung durch eine

Gerade mittlerer Steigung approximieren. Im Grobkornbereich ( $> 15 \mu\text{m}$ ) ist eine Anreicherung von etwa 1 zu beobachten (vgl. Abbildung 5-13).

Die Anreicherungsprofile für *Nickel* lassen sich im Übergangsbereich von 3 bis  $20 \mu\text{m}$  durch eine Gerade mit geringer Steigung annähern (vgl. Abbildung 5-14). Im Feinkornbereich sind AF von 1,5 bis 3,5 zu beobachten; im Grobkornbereich liegt die Anreicherung bei etwa 1.

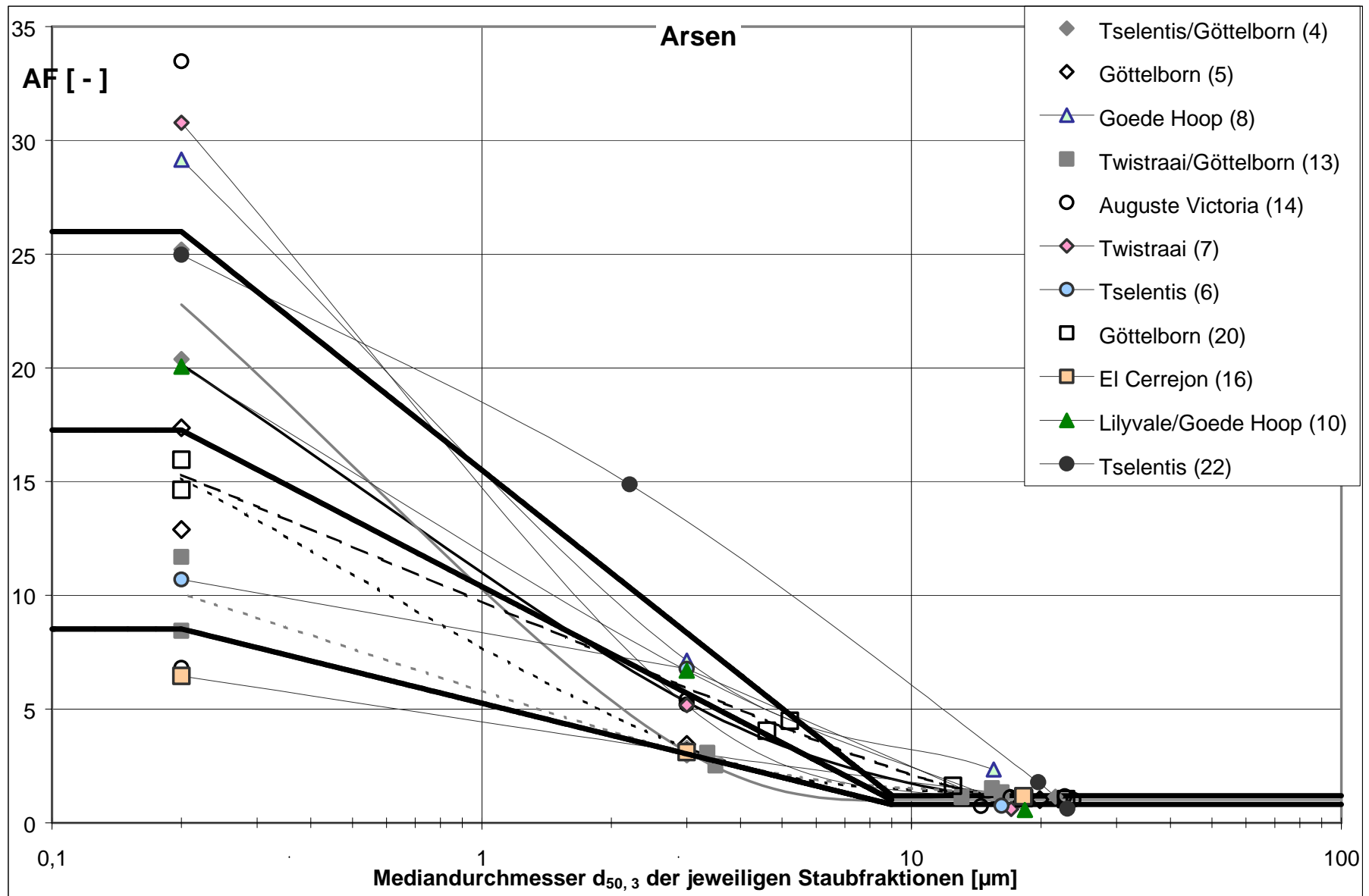
Für das *partikelgebundene Quecksilber* ist keine ausgeprägte partikelgrößenabhängige Anreicherung zu erkennen (vgl. Abbildung 5-15). Werden südafrikanische Kohlen pur verfeuert, zeigen die Anreicherungsprofile im mittleren Partikelgrößenbereich (1 bis  $8 \mu\text{m}$ ) ein ausgeprägtes Maximum mit AF von 2 bis 3. Werden deutsche oder australische Kohlen verfeuert, verschwindet dieses Maximum. Das mittlere Anreicherungsprofil wird im Übergangsbereich von 10 bis  $17 \mu\text{m}$  durch eine Gerade mit mittlerer Steigung angenähert. Da es für das gemessene Maximum im Anreicherungsverhalten keine eindeutige Erklärung gibt, wird das mittlere Anreicherungsprofil im Feinkornbereich als konstant über der Partikelgröße mit einem AF von etwa 1,4 angesehen. Im Grobkornbereich liegt die Anreicherung bei etwa 0,8, d. h. es erfolgt eine Abreicherung.

Hier wird deutlich, daß die schwermetallspezifischen Anreicherungsprofile für das untersuchte breite Brennstoffband keine kohlen-spezifischen Tendenzen zeigen. Die korngößenabhängige Anreicherung der Schwermetalle liegt für alle Kohlegruppen trotz unterschiedlicher Kohlenzusammensetzungen innerhalb einer für jedes Element durch die charakteristischen Extremprofile definierten Bandbreite vor (vgl. Anhang 12). Wie bei der Beschreibung der Einbindung der Schwermetalle in die Grobasche (vgl. Abschn. 5.3.2) bleiben die Unterschiede zwischen den Kohlesorten gering. Insbesondere kann kein eindeutiger Unterschied im Schwermetallverhalten zwischen Importkohlen und einheimischen Kohlen sowie zwischen reinen und gemischten Kohlesorten festgestellt werden. Dies steht auch im Einklang mit den Ergebnissen der Kohleklassifizierung (vgl. Abschn. 3.3), da aufgrund der aufgezeigten vielfältigen und zum Teil entgegengesetzten Wechselwirkungen der einzelnen Kohleparameter keine ausgeprägte Unterschiede zwischen den Kohlesorten hinsichtlich der Freisetzung der Schwermetalle erwartet werden können. Auf die daraus zu ziehenden Schlußfolgerungen wird in Abschnitt 7 näher eingegangen.

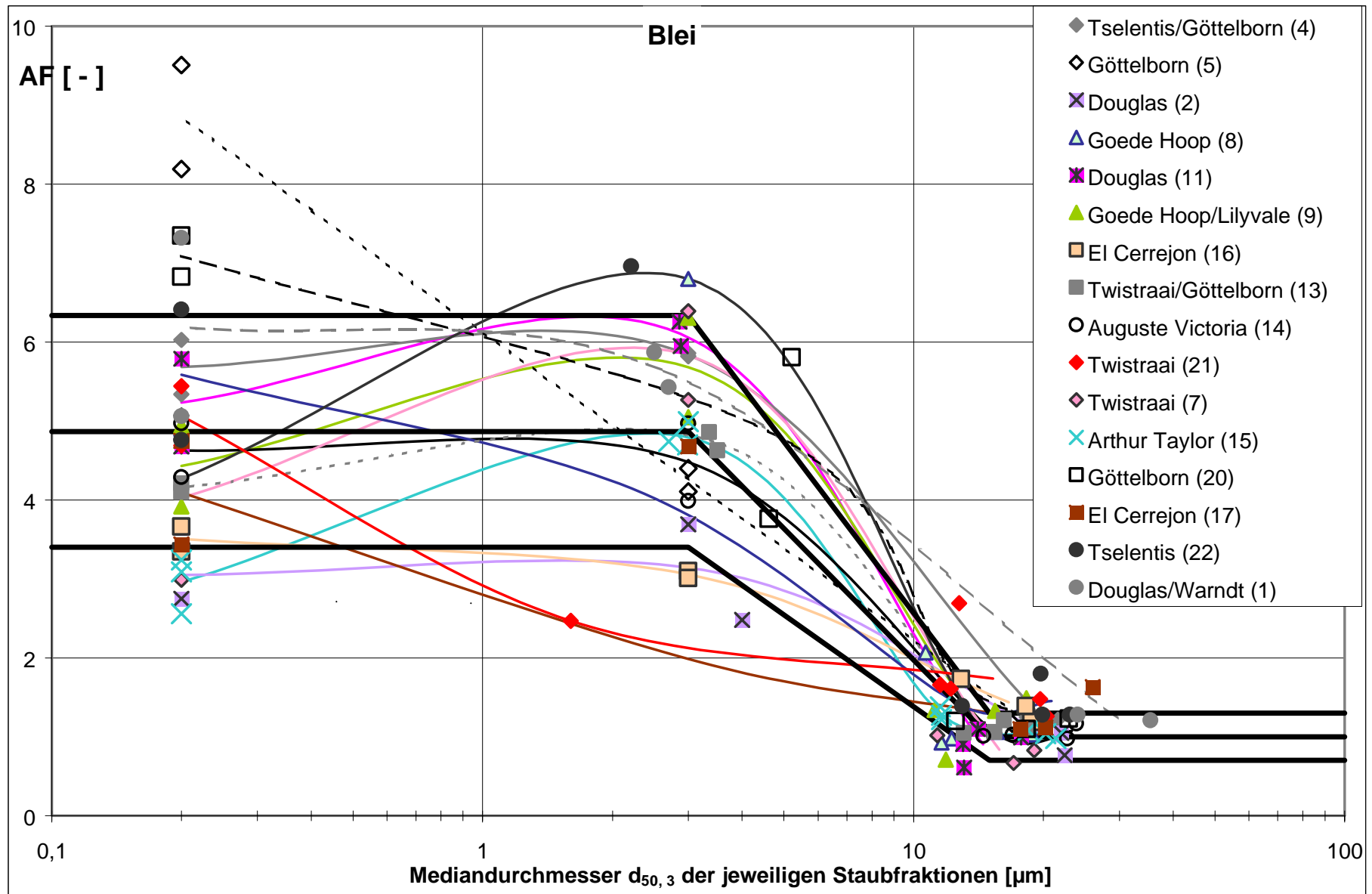


**Abbildung 5-11:** Anreicherungsverhalten von Cadmium (durchgestrichene Legendenymbole weisen darauf hin, daß nur eine FSP ausgewertet wurde)

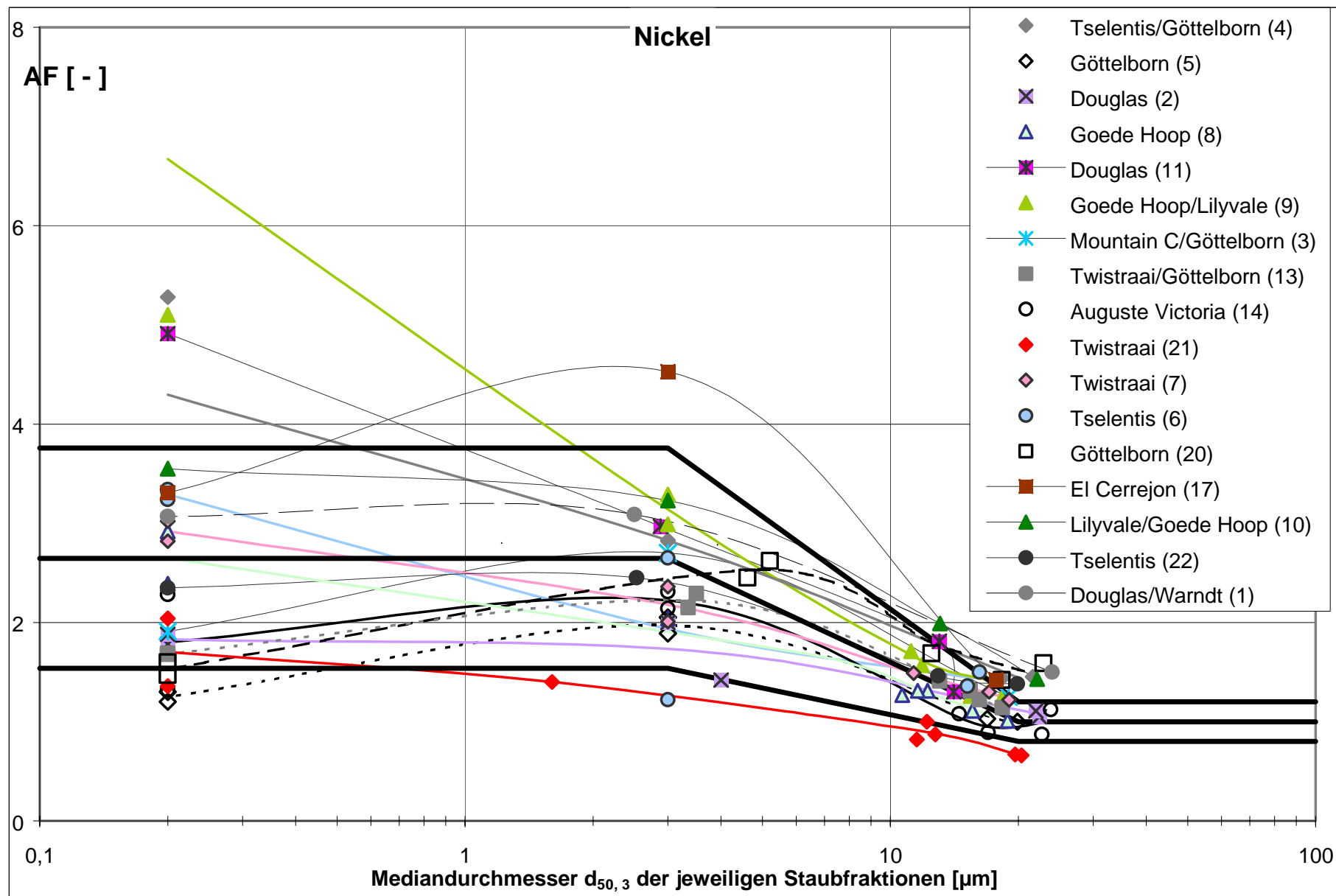




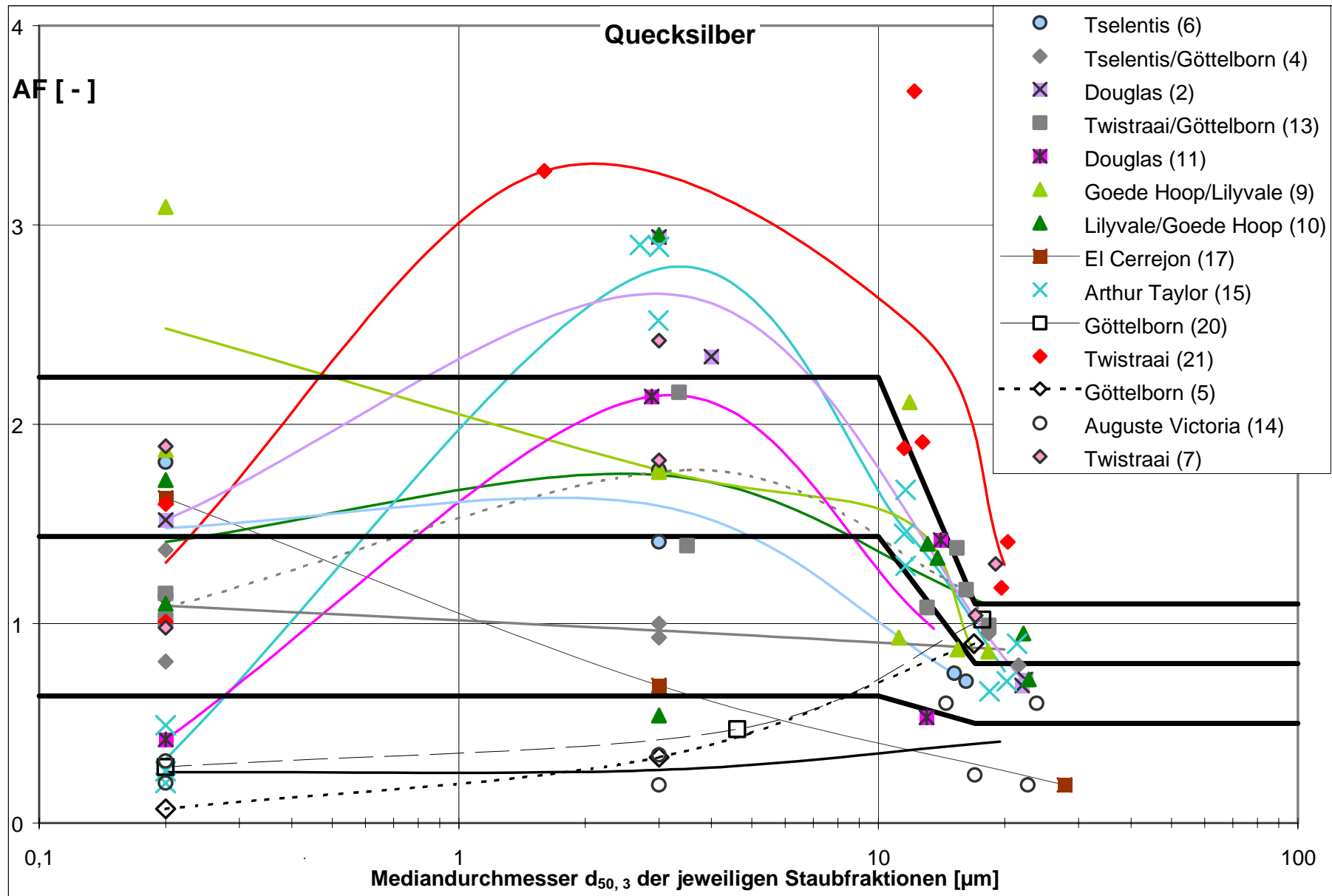
**Abbildung 5-12:** Anreicherungsverhalten von Arsen (durchgestrichene Legendenymbole weisen darauf hin, daß nur eine FSP ausgewertet wurde)



**Abbildung 5-13:** Anreicherungsverhalten von Blei



**Abbildung 5-14:** Anreicherungsverhalten von Nickel (durchgestrichene Legendensymbole weisen darauf hin, daß nur eine FSP ausgewertet wurde)



**Abbildung 5-15:** Anreicherungsverhalten vom partikelgebundenen Quecksilber (durchgestrichene Legendensymbole weisen darauf hin, daß nur eine FSP ausgewertet wurde)

### 5.3.5 Vergleich des Schwermetallverhaltens bei Voll- und Teillast

Neben der Variation der Kohlesorte bei Vollastbetrieb des Kessels 19 wird für eine Kohlesorte (Douglas, Südafrika) eine vergleichende Untersuchung des Schwermetallverhaltens bei wechselnder Last durchgeführt. Die Beprobung von Flug- und Grobasche im Voll- und Teillastzustand der Anlage erfolgt direkt hintereinander.

Die EB der Schwermetalle für die Kohlesorte Douglas im Voll- und Teillastbetrieb sind in Tabelle 5-7 dargestellt. Es sind keine signifikanten Unterschiede für die EB zwischen Voll- und dem hier untersuchten Teillastbetrieb von etwa 85 % zu erkennen.

**Tabelle 5-7:** Vergleich der Einbindegrade für die Kohlesorte Douglas für Voll- und Teillastbetrieb<sup>1)</sup>

Versuchs-Nr.	Kohlesorte	Kohlegruppe	Einbindegrade [Gew.-%]				
			Ni	Pb	Cd	As	Hg <sup>2)</sup>
11	Douglas (Vollast)	4	4,1	1,1	1,5	2,4	0,3
12	Douglas (Teillast)	4	3,8	0,8	1,1	3,1	-

<sup>1)</sup> Grau markierte Zellen weisen auf Einbindegrade hin, bei denen kein Mittelwert gebildet werden kann, weil keine (graue Zelle ohne Wert) bzw. nur eine (graue Zelle mit Wert) Wiederfindungsrate der GSP zwischen 67 und 150 % liegt.

<sup>2)</sup> Für Hg wird der Teillastversuch nicht ausgewertet (WR(GSP) = 41 % und 165 %).

Abbildung 5-16 und 5-17 zeigen die Unterschiede im Anreicherungsverhalten der Elemente As, Cd, Hg, Ni und Pb der Kohle Douglas bei Vollast und etwa 85 % Last. Die Trendkurven für das Teillastverhalten folgen den Kurven des Vollastbetriebes (außer für Hg für die Feinstfraktion). Für die leichter flüchtigen Elemente As und Cd ist kein Unterschied im Anreicherungsverhalten zwischen dem Vollastbetrieb und dem hier untersuchten Teillastzustand von etwa 85 % zu beobachten. Die Verflüchtigung dieser Elemente ist wegen ihrer hohen Dampfdrücke bereits bei 85 % Last maximal. Für Hg findet im Teillastzustand eine Anreicherung im Feinkornbereich statt, die im Vollastzustand nicht mehr zu beobachten ist, da die höhere Temperatur der Kondensation entgegenwirkt. Für Ni und Pb liegt ein weniger ausgeprägtes Anreicherungsverhalten bei Teillast als bei Vollast vor. Die Verflüchtigung der Elemente mit höheren Siedepunkten tritt erst auf, wenn der Kessel seine volle Leistung erreicht hat bzw. die Feuerraumtemperatur maximal ist. Da der Massenanteil kleiner Partikel ( $d \leq 5 \mu\text{m}$ ) im Rohgasstaub klein ist, läßt sich der Unterschied in der Anreicherung von Hg, Ni und Pb im feineren Kornbereich zwischen Voll- und Teillastbetrieb im Einbindegrad nicht erkennen.

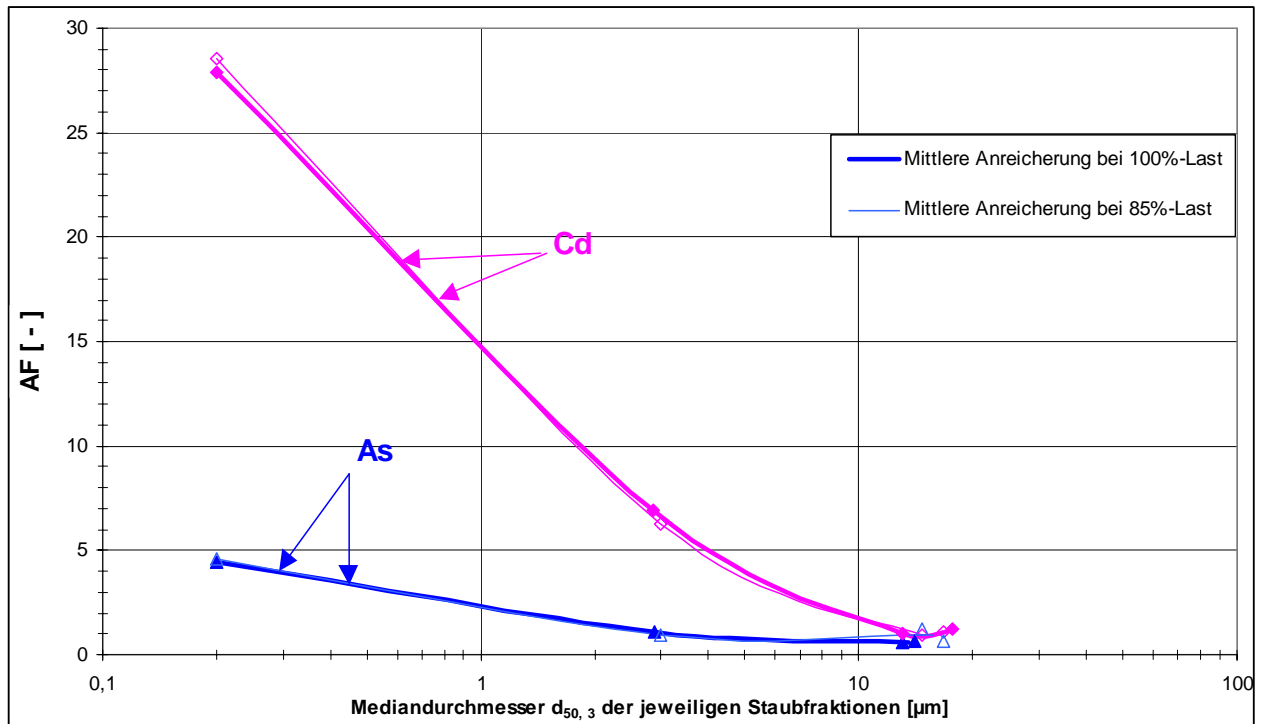


Abbildung 5-16: Vergleich des Anreicherungsverhaltens bei Voll- und Teillast für As und Cd (Kohlezeche: Douglas, Südafrika) (WR(FSP) = 63 % für Arsen beim Vollastversuch)

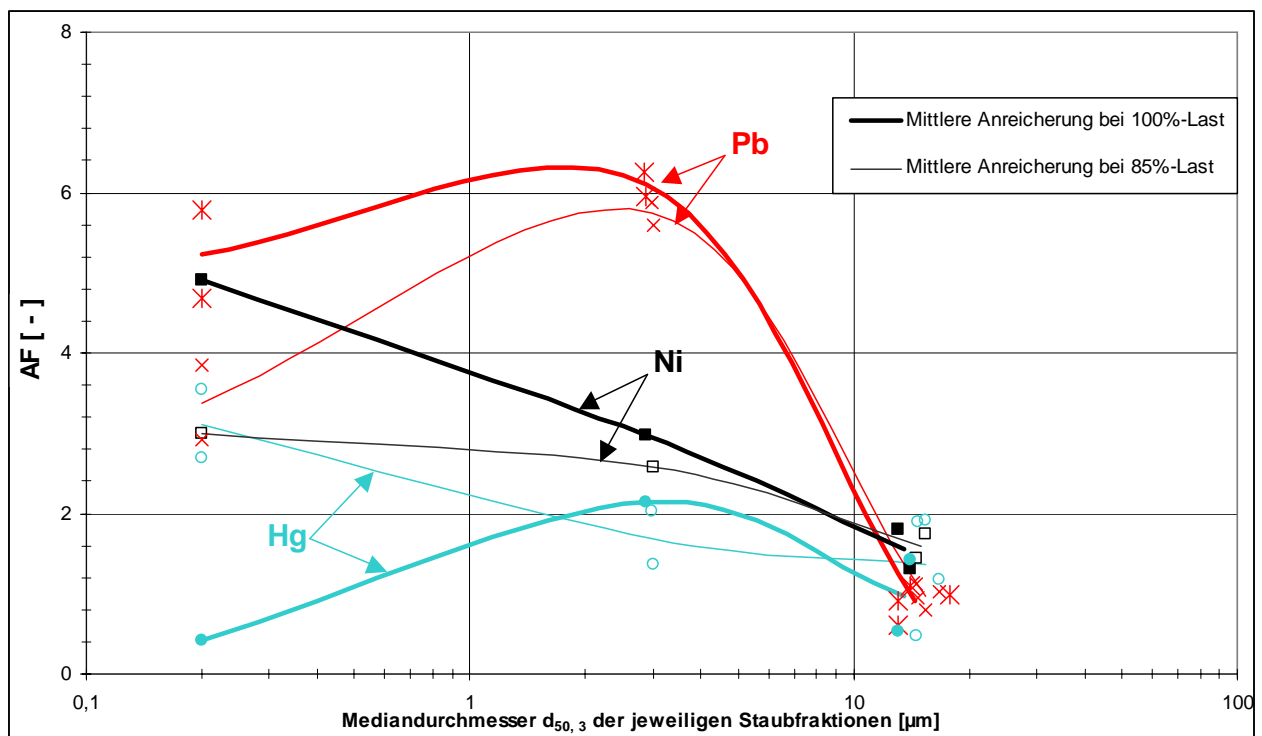


Abbildung 5-17: Vergleich des Anreicherungsverhaltens bei Voll- und Teillast für Hg, Ni und Pb (Kohlezeche: Douglas, Südafrika)

### 5.3.6 Korngrößenverteilung und Schwermetallkonzentration in der Flugasche während des Anfahrvorgangs

In diesem Abschnitt wird über die Auswirkungen des Kesselanfahrens auf die Korngrößenverteilung des rohgasseitigen Gesamtstaubes und die Schwermetallkonzentration in der Flugasche berichtet. Im Gegensatz zu den bisher aufgeführten Bilanzierungen erfolgt hier ausschließlich eine Flugstaubprobenahme.

#### 5.3.6.1 Darstellung des Anfahrvorganges

Es handelt sich hierbei um einen „Warmstart“, bei dem Kessel 19 auf 100 % Last (ca. 1400 t/h Frischdampfmenge) hochgefahren wird. Vor dem Warmstart dauert der Ruhezustand (0 % Last) von einigen Stunden (Nachtstillstand) bis zu einigen Tagen (Wochenendstillstand). Der Ruhezustand wird durch eine Überhitzerdampftemperatur von ca. 430°C charakterisiert.

Die Probenahme beginnt mit der Abschaltung der Ölfeuerung, die als Stützfeuerung beim Anfahren dient (vgl. Abbildung 5-18). Die Probenahmezeit beträgt ca. 120 Minuten, wobei nur drei der vier Kohlemühlen während der ersten 30 Minuten in Betrieb sind. Die Zuschaltung von Kohlemühle 4 erfolgt ca. 30 Minuten nach Beginn der Probenahme. Der stationäre Vollast-Betriebszustand ist 3,5 bis 4 Stunden nach der Belüftung des Rauchgasweges (t = 0) erreicht.

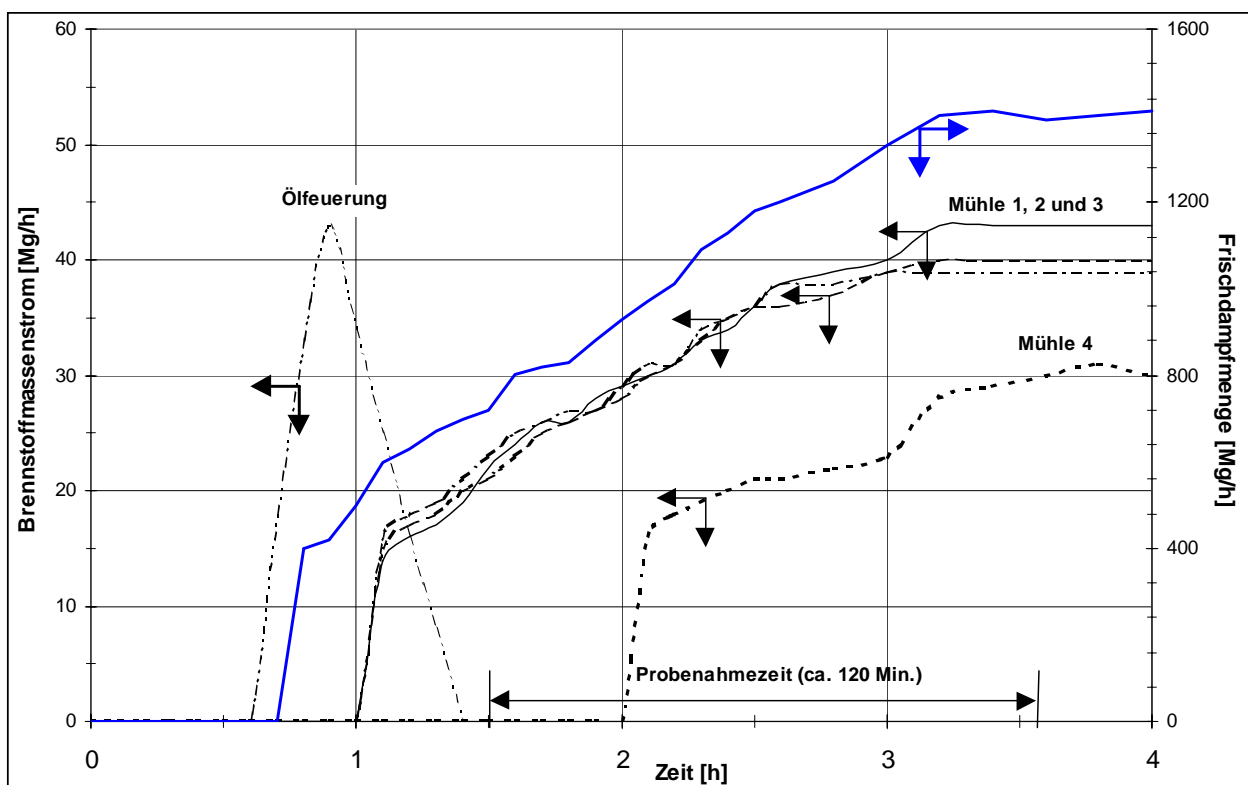


Abbildung 5-18: Warmstart am Kessel 19 und Probenahmezeit

### 5.3.6.2 Korngrößenverteilung des Rohgasstaubes während des Anfahrvorgangs

Die Korngrößenverteilung des rohgasseitigen Gesamtstaubes wird während drei Warmstarts mit folgenden Kohlemischungen untersucht.

Warmstart Nr. 1: Kohlemischung Primero (Bunker 1 bis 3)/Warndt (Bunker 4)

Warmstart Nr. 2: Kohlemischung Douglas/Primero/Göttelborn/Warndt (Bunker undefiniert)

Warmstart Nr. 3: Kohlemischung Douglas (Bunker 1 und 2)/Warndt (Bunker 3 und 4)

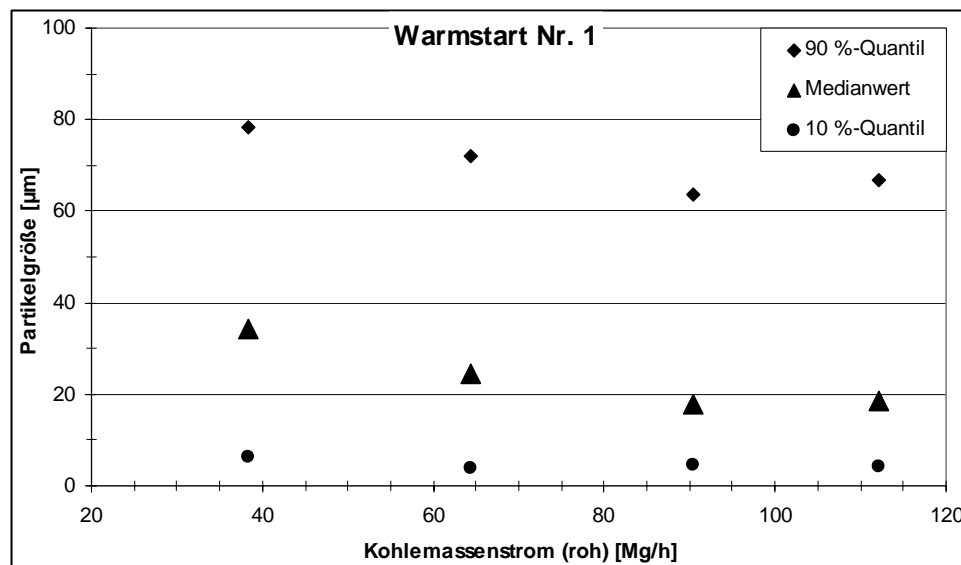
In Tabelle 5-8 ist die Lastabhängigkeit des Medianwertes  $d_{50,3}$  und der Quantile  $d_{10,3}$  und  $d_{90,3}$  für die drei Warmstarts und in Abbildung 5-19 exemplarisch für den ersten Warmstart dargestellt. Trotz unterschiedlicher Kohlezusammensetzungen weichen die lastabhängigen Median- und Quantil-Werte ( $d_{50,3}$ ,  $d_{10,3}$  und  $d_{90,3}$ ) der einzelnen Warmstartvorgänge nicht wesentlich voneinander ab. Darüber hinaus verschieben sich während des Anfahrvorgangs der  $d_{90,3}$ - und der Medianwert hin zu kleineren Werten, d. h. der Anteil feiner Partikel steigt während der Lastzunahme.

Die Abhängigkeit der Korngrößenverteilung von der Last liegt vermutlich in der Veränderung der Partikelgrößenverteilung des eingetragenen Kohlenstaubes und der damit veränderten Zusammensetzung der Ausbrandprodukte, insbesondere durch die nachträgliche Inbetriebnahme der Mühle und der Brennebene 4, die mit der stärksten Kornausmahlung arbeitet.

**Tabelle 5-8:** Lastabhängigkeit des Medianwertes  $d_{50,3}$  und der Quantile  $d_{10,3}$  und  $d_{90,3}$  des rohgasseitigen Gesamtstaubes

Warmstart Nr.	Kohlemassenstrom [Mg/h] (roh)	Charakteristische Partikeldurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]		
		$d_{90,3}$	$d_{50,3}$	$d_{10,3}$
1	38	78,2	34,2	6,3
	64	72,2	24,6	4,0
	90	63,7	18,0	4,5
	112	66,8	18,7	4,3
2	67	79,9	32,6	5,6
	95	81,8	27,5	5,2
	134	67,3	21,6	5,4
3	111	64,0	20,8	5,5
	131	63,4	15,9	3,8





**Abbildung 5-19:** Lastabhängigkeit des Medianwertes  $d_{50,3}$  und der Quantile  $d_{10,3}$  und  $d_{90,3}$  des rohgasseitigen Gesamtstaubes für den ersten Warmstart

### 5.3.6.3 Schwermetallkonzentration in der Flugasche während des Anfahrvorgangs

Die Veränderung der Korngrößenverteilung der Flugasche während der Lastzunahme spielt für die Anreicherung der Schwermetalle an der Partikeloberfläche eine wesentliche Rolle. Um Aussagen über das Anreicherungsverhalten machen zu können, werden fraktionierte Staubproben während der Laststeigerung des Kessel 19 genommen und auf ihre Schwermetallkonzentrationen hin analysiert. Die Messungen finden bei drei aufeinander folgenden Warmstartvorgängen über drei Tage statt, wobei eine einzige Kohlesorte (Saarkohle, Zeche Göttelborn) verfeuert wird. Es werden 2 bis 3 Staubproben bei unterschiedlichen Lastzuständen während der Warmstartvorgänge genommen.

Während der 3 Warmstartvorgänge werden insgesamt 3 Staubfraktionen mit folgenden Mediandurchmessern genommen:

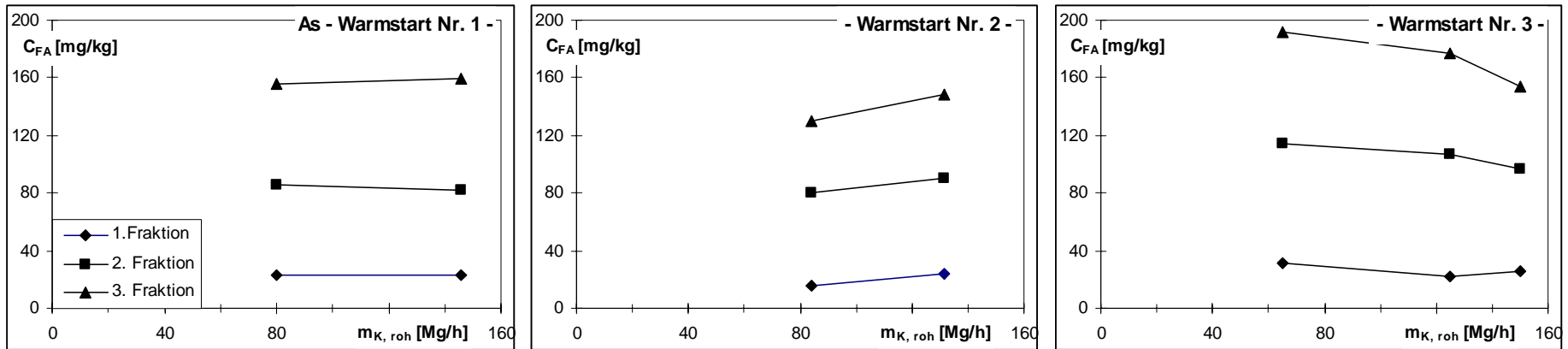
1. Fraktion:  $d_{50,3} = 20 \pm 5 \mu\text{m}$  (Schwerkraft-Gegenstromabscheider in der Sonde)
2. Fraktion:  $d_{50,3} = 6 \pm 1 \mu\text{m}$  (1. Zyklon)
3. Fraktion:  $d_{50,3} = 4 \pm 0,5 \mu\text{m}$  (2. Zyklon)

Die Ergebnisse der einzelnen Meßtage weisen eine gute Übereinstimmung auf (vgl. Abbildung 5-20 bis 5-24). Bei allen Elementen zeigt die 1. Staubfraktion die niedrigsten Elementkonzentrationen. Die höchsten Konzentrationen werden in der feinsten Fraktion (3. Fraktion) gemessen. Es kommt bei Arsen, Cadmium, Nickel und Blei (außer beim 3. Warmstart für Arsen) zu einer Erhöhung der Schwermetallkonzentration im Flugstaub während der Laststeigerung. Die lastabhängige Konzentrationserhöhung wird insbesondere in den feineren Staubfraktionen (2. und

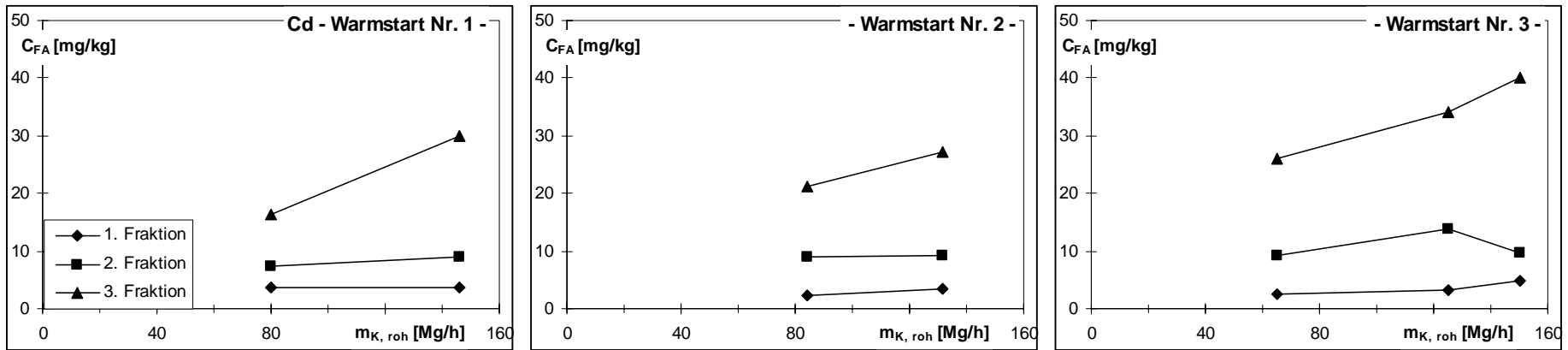
3. Fraktion) festgestellt. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit jenen aus der Untersuchung von Teillastvorgängen (vgl. Abschn. 5.3.5). Mit zunehmender Last (Zuschaltung von Brenner-ebenen) erhöht sich der Anteil feiner Partikel (vgl. Abschn. 5.3.6.2), was eine verstärkte Kon-densation der Schwermetalle am Feinstaub zur Folge hat und somit zu einer Erhöhung der Schwermetallkonzentration in den Feinstaubfraktionen am Kesselaustritt führt.

Bei Quecksilber ist der Konzentrationsunterschied zwischen den einzelnen Staubfraktionen weniger ausgeprägt als bei den anderen Elementen. Darüber hinaus kommt es bei Quecksilber zu einer Abnahme der Konzentration in allen Fraktionen mit zunehmender Last. Mit zunehmen-der Last nimmt vermutlich die gasförmige Quecksilberfracht zu, was eine Verringerung des partikelgebundenen Quecksilbermassenanteils zur Folge hat. Eine definitive Aussage erfordert jedoch die Untersuchung der gasförmigen Quecksilberfracht.

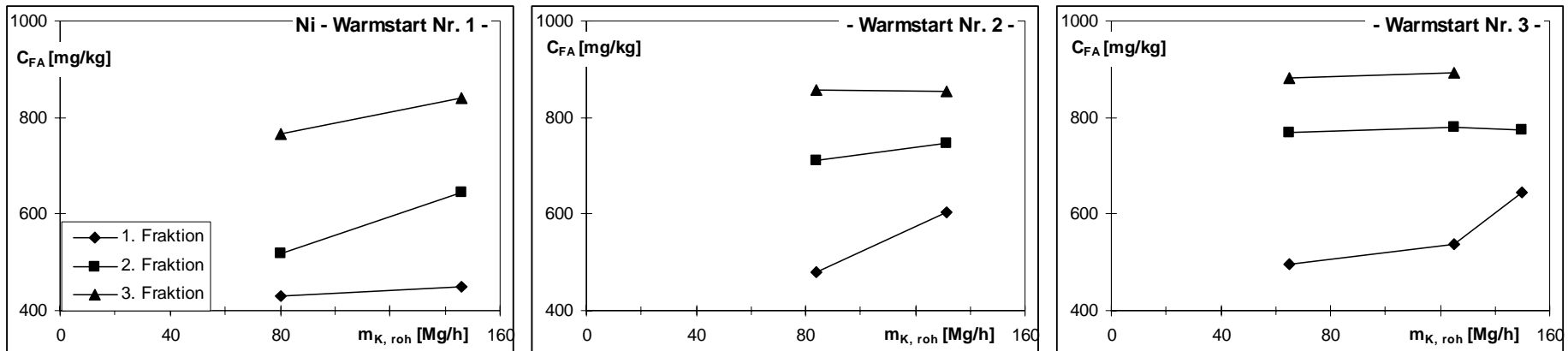
Aus der experimentellen Untersuchung des Schwermetallverhaltens bei Voll- und Teillast-zustand läßt sich festhalten, daß die unter Vollastbedingungen ermittelten Anreicherungsprofile die maximal erreichbare Konzentration der Schwermetalle in der Flugasche darstellen. Darüber hinaus nimmt der Massenanteil feiner Staubpartikel in der Flugasche während der Laststeige-rung zu. Die Ergebnisse bei Vollast stellen somit den maximalen Austrag an Schwermetallen aus dem Kessel über die Rauchgase dar.



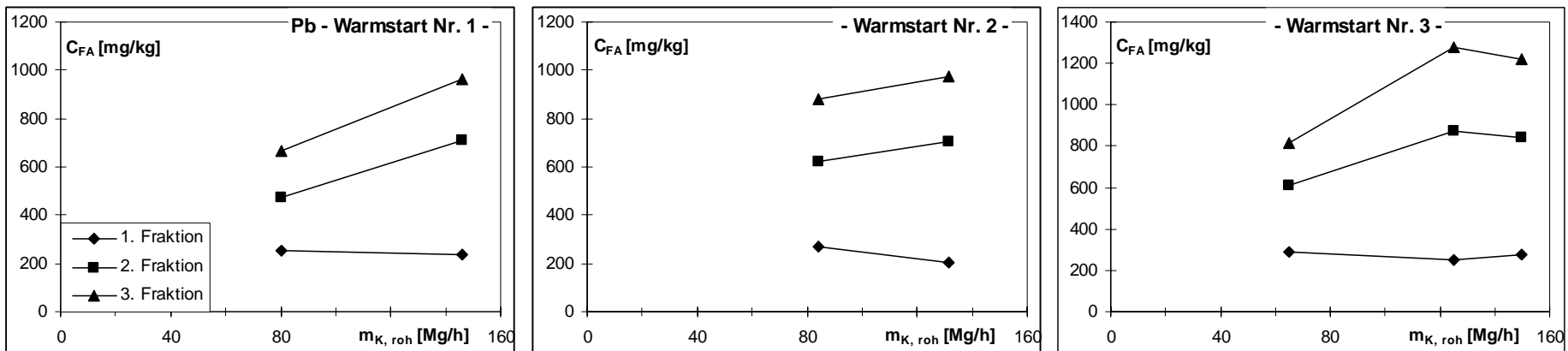
**Abbildung 5-20:** Lastabhängige Arsen-Konzentration in der Flugasche während drei Warmstartvorgänge (Kohle: Göttelborn; 1. Fraktion:  $d_{50,3} = 20 \pm 5 \mu\text{m}$ ; 2. Fraktion:  $d_{50,3} = 6 \pm 1 \mu\text{m}$ ; 3. Fraktion:  $d_{50,3} = 4 \pm 0,5 \mu\text{m}$ )



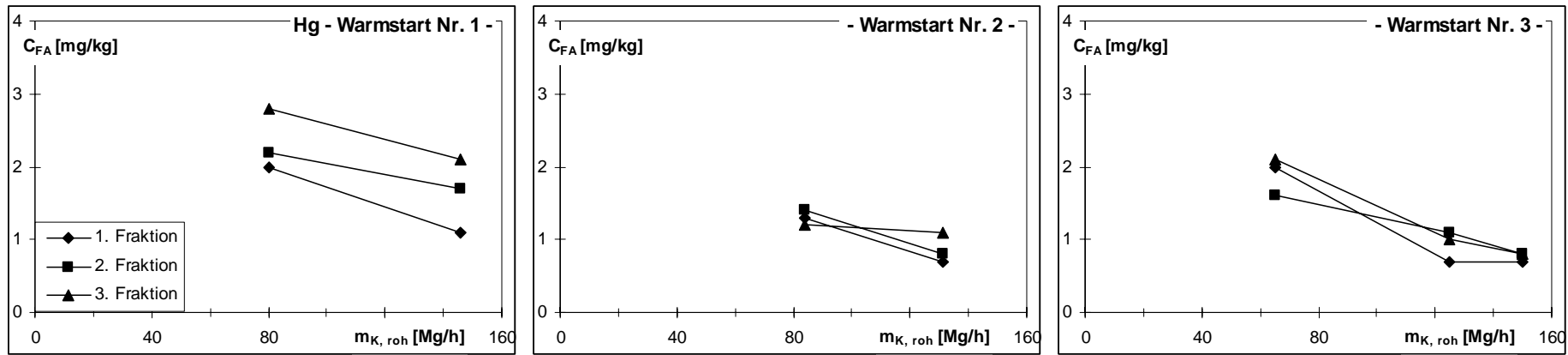
**Abbildung 5-21:** Lastabhängige Cadmium-Konzentration in der Flugasche während drei Warmstartvorgänge (Kohle: Göttelborn; 1. Fraktion:  $d_{50,3} = 20 \pm 5 \mu\text{m}$ ; 2. Fraktion:  $d_{50,3} = 6 \pm 1 \mu\text{m}$ ; 3. Fraktion:  $d_{50,3} = 4 \pm 0,5 \mu\text{m}$ )



**Abbildung 5-22:** Lastabhängige Nickel-Konzentration in der Flugasche während drei Warmstartvorgänge (Kohle: Götteborn; 1. Fraktion:  $d_{50,3} = 20 \pm 5 \mu\text{m}$ ; 2. Fraktion:  $d_{50,3} = 6 \pm 1 \mu\text{m}$ ; 3. Fraktion:  $d_{50,3} = 4 \pm 0,5 \mu\text{m}$ )



**Abbildung 5-23:** Lastabhängige Blei-Konzentration in der Flugasche während drei Warmstartvorgänge (Kohle: Götteborn; 1. Fraktion:  $d_{50,3} = 20 \pm 5 \mu\text{m}$ ; 2. Fraktion:  $d_{50,3} = 6 \pm 1 \mu\text{m}$ ; 3. Fraktion:  $d_{50,3} = 4 \pm 0,5 \mu\text{m}$ )



**Abbildung 5-24:** Lastabhängige partikelgebundene Quecksilber-Konzentration in der Flugasche während drei Warmstartvorgänge (Kohle: Göttelborn; 1. Fraktion:  $d_{50,3} = 20 \pm 5 \mu\text{m}$ ; 2. Fraktion:  $d_{50,3} = 6 \pm 1 \mu\text{m}$ ; 3. Fraktion:  $d_{50,3} = 4 \pm 0,5 \mu\text{m}$ )

## 5.4 Fehlerrechnung

Ziel der Fehlerrechnung ist es, die Auswirkungen der Probenahme- und Analysefehler auf die ermittelten Wiederfindungsraten für die Gesamtstaubprobe und die fraktionierte Staubprobe und somit die Belastbarkeit der Ergebnisse zu bestimmen. Hierzu werden zunächst die Schwankungsbreiten der Parameter festgelegt, mit denen die Wiederfindungsraten für die einzelnen Elemente berechnet werden. Anschließend werden die elementspezifischen Schwankungsbreiten der Wiederfindungsraten für die Gesamtstaubprobe und die fraktionierte Staubprobe ermittelt.

### 5.4.1 Auswahl der Bilanzierungen

Die Fehlerrechnung wird exemplarisch für ausgewählte Bilanzierungen durchgeführt. Ausgewählt werden Bilanzierungen, deren Wiederfindungsraten für die Gesamtstaubprobe und die fraktionierte Staubprobe bei ca. 100 % liegen. Die Schwermetallkonzentration in der Kohle wirkt sich aufgrund der Streuung der Analysenwerte und des hohen Kohlemassenstroms besonders stark auf die Wiederfindungsrate aus. Hier wird daher die Fehlerrechnung für Bilanzierungen durchgeführt, die innerhalb des untersuchten Brennstoffbandes hohe bzw. niedrige Schwermetallkonzentrationen in der Kohle aufweisen. Es erfolgt somit eine „best-case“ und „worst-case“-Fehlerrechnung, die für alle durchgeführten Bilanzierungen repräsentativ ist. In Tabelle 5-9 sind die für die einzelnen Schwermetalle ausgewählten Bilanzierungen aufgeführt.

**Tabelle 5-9:** Ausgewählte Bilanzierungen für die Fehlerrechnung

	Versuchsnummer und Zeche der Bilanzierung	
	Hg	As, Cd, Pb, Ni
<b>Hohe Schwermetallkonzentration in der Kohle</b>	15 - Arthur Taylor	5 - Götterborn
<b>Niedrige Schwermetallkonzentration in der Kohle</b>	21 - Twistraai	7 - Twistraai

### 5.4.2 Schwankungsbreiten der Einflußgrößen

In Tabelle 5-10 sind die *prozentualen* Schwankungsbreiten (oder *relativer Fehler*) der einzelnen Massen- und Volumenströme, des Aschegehaltes und der Schwermetallkonzentration der bemusterten Stoffströme aufgeführt.

Für die prozentuale Schwankungsbreite der Schwermetallkonzentration in der *Kohle* wird die

Standardabweichung der Einzelmessungen verwendet und auf die mittlere Schwermetallkonzentration in der Kohle bezogen. Die Einzelmessungen stellen die gemessenen Schwermetallkonzentrationen der Kohlezeche dar. Es werden zwischen 2 (Hg, Bilanzierung Nr. 15 (Arthur Taylor)) und 9 (Cd, Bilanzierung Nr. 5 (Göttelborn)) Einzelmessungen zur Ermittlung der prozentualen Schwankungsbreite der Schwermetallkonzentration in der Kohle herangezogen.

Die prozentuale Schwankungsbreite der Schwermetallkonzentration in der *Flug-* und *Grobasche* ist elementspezifisch. Sie hängt nicht von der betrachteten Kohlezeche ab. Für die Elemente As, Cd, Ni und Pb beträgt die prozentuale Schwankungsbreite in der Grobasche 20 %, für die Flugasche 15 %. Die Hg-Konzentration zeigt eine höhere prozentuale Schwankungsbreite und liegt für die Grobasche bei 30 %, für die Flugasche bei 25 %. Die gasförmige Hg-Konzentration im Rauchgas weist unabhängig von der betrachteten Kohlezeche eine prozentuale Schwankungsbreite von 15 % auf.

Die Schwankungsbreiten der übrigen Größen (*Aschegehalt, Volumen- und Massenströme*) werden auf Basis der Betriebserfahrungen abgeschätzt. Der Grobaschemassenstrom ist dabei aufgrund unterschiedlicher Beladungen einzelner L-Träger des Kratzbandes und aufgrund der Schwierigkeit einer repräsentativen Probenahme zur Feuchtebestimmung dem größten Fehler unterworfen. Der Fehler für die Massen der einzelnen Staubfraktionen der fraktionierten Staubprobenahme wird unabhängig von der absoluten Staubmasse abgeschätzt mit 5 mg für das Feinfilter ( $m_F$ ) und 10 mg für die übrigen Fraktionen ( $m_0, m_1, m_2$ ). Diese Fehler resultieren aus Verlusten beim Überführen des Staubes von den Zyklonen in die Wägeschälchen bzw. aus Wägefehlern.

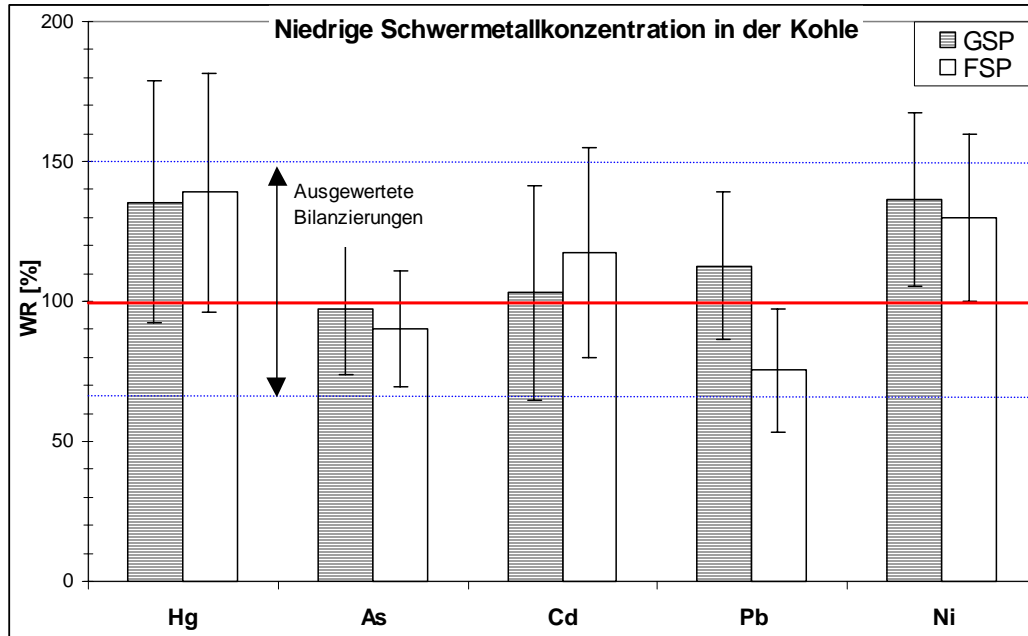
**Tabelle 5-10:** Prozentuale Schwankungsbreite der Massen- und Volumenströme, des Aschegehaltes und der Schwermetallkonzentration der bemusterten Stoffströme

Parameter	Relative Schwankungsbreite [%]				
Kohlemassenstrom	5				
Aschegehalt	10				
Grobaschemassenstrom	20				
Rauchgasvolumenstrom	5				
Schwermetallkonzentration in	<b>Hg</b>	<b>As</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>
Kohle (Twistraai)	17	14	32	12	12
Kohle (Göttelborn)		12	19	20	19
Kohle (Arthur Taylor)	15				
Flugasche (GSP, FSP) <sup>1)</sup>	25	15	15	15	15
Grobasche	30	20	20	20	20
Rauchgas	15				

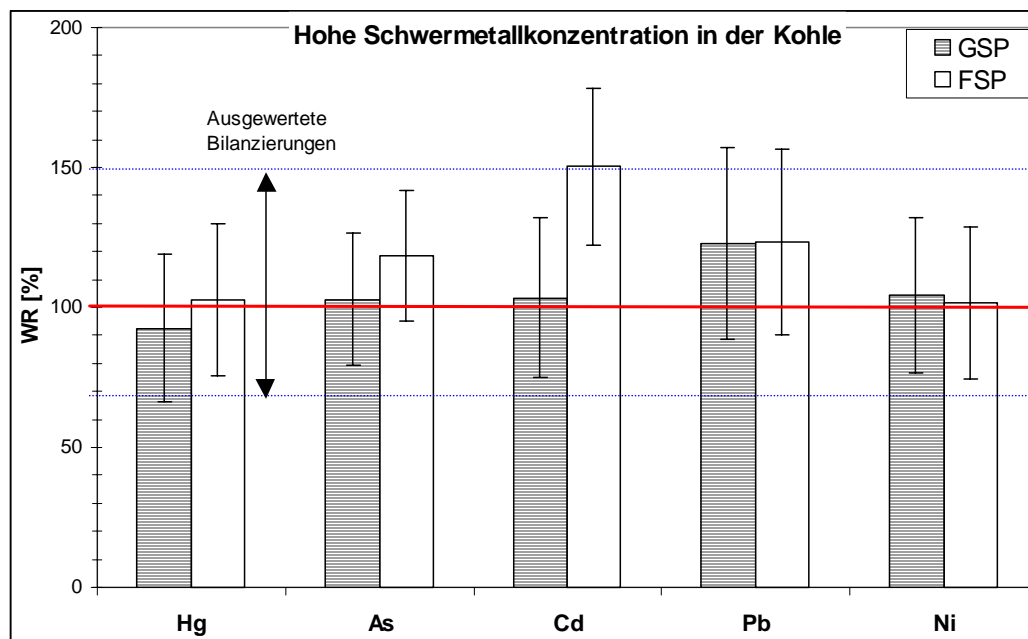
<sup>1)</sup> Die prozentuale Schwankungsbreite der Schwermetallkonzentration in der Flugasche gilt für die Gesamtstaubprobe und die fraktionierten Staubproben.

### 5.4.3 Ergebnisse der Fehlerrechnung

Die Ergebnisse der Fehlerrechnung sind detailliert in Anhang 14 dargestellt. In den Abbildungen 5-25 und 5-26 sind jeweils die Wiederfindungsraten und deren Fehler für die Gesamtstaubprobe (GSP) und die fraktionierte Staubprobe (FSP) für den Fall einer niedrigen und hohen Schwermetallkonzentration in der Kohle aufgeführt.



**Abbildung 5-25:** Bandbreite der Wiederfindungsraten (Fall einer niedrigen Schwermetallkonzentration in der Kohle)



**Abbildung 5-26:** Bandbreite der Wiederfindungsraten (Fall einer hohen Schwermetallkonzentration in der Kohle)



Die absolute Schwankungsbreite der Wiederfindungsraten liegt in erster Näherung unabhängig von der Kohle und dem Schwermetall bei etwa  $\pm 30$  %-Punkten. Im Fall einer hohen prozentualen Schwankungsbreite der Schwermetallkonzentration in der Kohle kann eine Schwankungsbreite der Wiederfindungsrate von bis zu ca.  $\pm 40$  %-Punkten auftreten. Dies ist beispielsweise in den Bilanzierungen Nr. 7 für Cd und Nr. 21 für Hg der Fall.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß die Schwankungsbreite der Wiederfindungsrate, bezogen auf eine Wiederfindungsrate von etwa 100 % bis zu ca.  $\pm 40$  %-Punkten betragen kann. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit entschieden, ausschließlich die Bilanzierungen auszuwerten, deren Wiederfindungsraten im Bereich  $67\% < WR < 150\%$  liegen.

## **5.5 Auswirkungen der Schwermetallanreicherung in der Flugasche auf die Schwermetallfrachten in der Kraftwerksanlage**

Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen werden in diesem Abschnitt die Schwermetallfrachten über die verschiedenen Staubfraktionen des Rohgasstaubes sowie über die weiteren Stoffströme exemplarisch für einer Anlage mit Elektroabscheider und REA-Kalksteinwäsche ermittelt. Hierfür wird das in [RENTZ et al. 1996] entwickelte Schwermetallverteilungsmodell zur Ermittlung des Verbleibs der partikelgebundenen Schwermetalle aus dem Einsatz von Steinkohle in Kohlenstaubfeuerungen herangezogen. Das Modell wird zunächst kurz erläutert und anschließend mit den experimentellen Daten angewandt.

### **5.5.1 Beschreibung des Schwermetallverteilungsmodells**

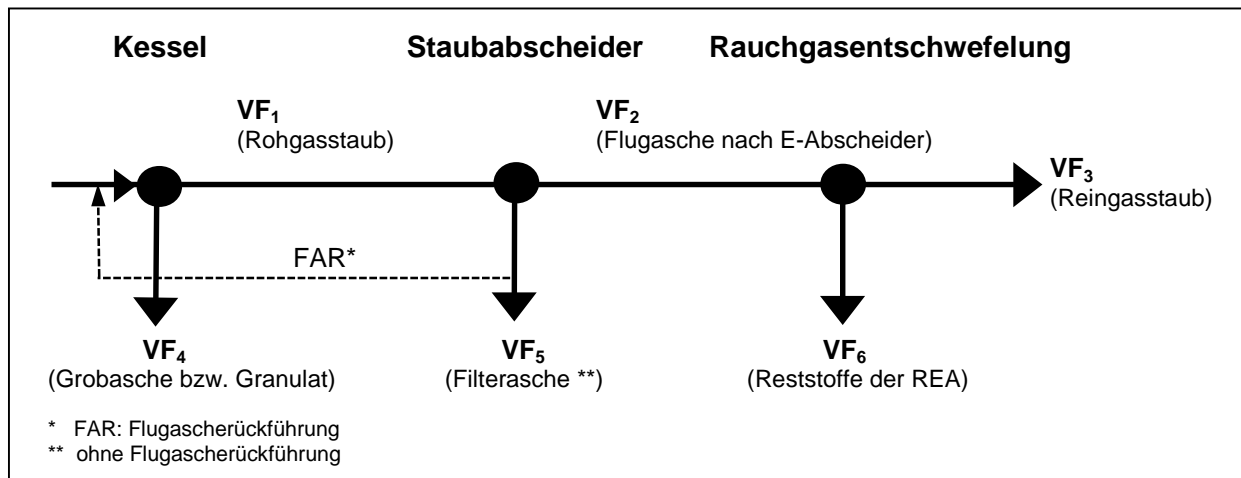
Das in [RENTZ et al. 1996] entwickelte Modell ist zur Bestimmung der Schwermetallverteilung zwischen Reingas, Kessel- und Filterasche und REA-Reststoffen konzipiert und berücksichtigt die relevanten prozeßspezifischen Parameter wie Kohleart, Feuerungsart, Prozeßführung (z. B. Flugascherückführung) und Rauchgasreinigungsart. Der Einfluß von Sonderbetriebszuständen auf die Schwermetallverteilung, wie An- und Abfahrvorgänge, wird im Modell nicht erfaßt.

Das Schwermetallverteilungsmodell berechnet die sogenannten „Verteilungsfaktoren“ der Schwermetalle. Die Verteilungsfaktoren  $VF_{ijk}$  werden für die Kohlenstaubfeuerungstechnologie  $j$  als Verhältnis der an der Stelle  $k$  ausgetragenen Masse des Schwermetalls  $i$  und der durch die Kohle eingebrachten Masse des Schwermetalls  $i$  definiert:

$$VF_{ijk} = \frac{\dot{m}_{ijk}}{\dot{m}_{k,ij}} \quad [-] \quad \text{(Gleichung 5-1)}$$

Die Bezeichnung der Stoffströme (Index  $k$ ) und der entsprechenden Verteilungsfaktoren erfolgt nach Abbildung 5-27. Der Einfachheit halber wird anstelle  $VF_{ijk}$  die Bezeichnung  $VF_k$  im folgenden verwendet. Der Verteilungsfaktor  $VF_1$  entspricht dem Schwermetallaustrag aus der

Feuerung, der an der in dieser Arbeit ausgewählten Meßstelle zwischen LUVO und Elektroabscheider gemessen wird. An dieser Stelle liegen alle betrachteten Schwermetalle außer Quecksilber partikelgebunden vor.



**Abbildung 5-27:** Aufteilung der partikelgebundenen Schwermetallströme in einer Kohlenstaubfeuerung mit Rauchgasreinigung

Für die in Abbildung 5-27 dargestellte Anlagenkonfiguration Kessel-Staubabscheider-Rauchgasentschwefelung werden die Verteilungsfaktoren folgendermaßen berechnet:

Zur Bestimmung des Schwermetallaustrages aus dem Kessel über die Flugasche (VF<sub>1</sub>) wird das Produkt der partikelgrößenabhängigen Schwermetallanreicherung in der Flugasche  $AF_{ij}(D)$  mit der rohgasseitigen Partikelgrößenverteilung  $q_3(D)$  über dem Korngrößenspektrum integriert und mit dem aus dem Kessel ausgetragenen Ascheanteil  $EF_{FA/KA}$  multipliziert. Somit ergibt sich VF<sub>1</sub> zu:

$$VF_1 = EF_{FA/KA} \int_0^{D_{max1}} AF_{ijFA}(D) \cdot q_3(D) \cdot dD \quad \text{(Gleichung 5-2)}$$

Mit:  $EF_{FA/KA}$  [ - ] Massenanteil der Flugasche bezogen auf die Kohleasche<sup>1</sup>

$$EF_{FA/KA} = \frac{\dot{m}_{FA}}{A_{roh} \cdot \dot{m}_{K,roh}}$$

mit:  $\dot{m}_{FA}$  [Mg/h] Flugaschemassenstrom (rohgasseitig)

$\dot{m}_{K,roh}$  [Mg/h] Kohlemassenstrom (roh)

$A_{roh}$  [ - ] Aschegehalt der Rohkohle

<sup>1</sup> Es gilt in erster Näherung  $EF_{FA/KA} = (1 - \beta)(1 - \alpha)$  mit  $\beta$ : durchschnittlicher Einbindegrad der Kohleasche im Kessel, und  $\alpha$ : Verflüchtigungsrate der Asche. Für die Verfeuerung von Saar- und Ruhrkohle in einer Trockenfeuerung beträgt  $EF_{FA/KA}$  zwischen 0,75 und 0,85.

$AF_{ij}(D)$ [ - ]	Partikelgrößenabhängige Schwermetallanreicherung in der Flugasche (rohgasseitig, nach dem Luftvorwärmer)
$q_3(D)$ [ - ]	Partikelgrößenverteilung der Flugasche (hier: Dichtefunktion der Volumenverteilung <sup>1</sup> ) (es gilt : $\int_0^{D_{max1}} q_3(D)dD = 1$ )
D [ - ]	Relativer Partikeldurchmesser  $D = \frac{d}{d_0}$ mit: d [μm] Partikeldurchmesser d <sub>0</sub> [μm] Referenzpartikeldurchmesser (d <sub>0</sub> = 1 μm)
Dmax1 [ - ]	Relativer maximaler Partikeldurchmesser im Rohgasstaub  $D_{max1} = \frac{d_{max1}}{d_0}$ mit: dmax1 [μm] maximaler Partikeldurchmesser im Rohgasstaub
i [ - ]	Schwermetallindex
j [ - ]	Feuerungstechnik (j = 1: Trockenfeuerung; j = 2: Schmelzfeuerung ohne Flugascherückführung; j = 3: Schmelzfeuerung mit 100 %-iger Flugascherückführung)

Die Bestimmung von  $VF_2$  und  $VF_3$  erfolgt analog zur Berechnung von  $VF_1$  unter Berücksichtigung der partikelgrößenabhängigen Staubabscheidegrade (Fraktionsabscheidegrade) der Rauchgasreinigungsanlagen:

$$VF_2 = EF_{FA/KA} \int_0^{D_{max2}} AF_{ijFA}(D) \cdot q_3(D) \cdot (1 - \eta_E(D)) \cdot dD \quad \text{(Gleichung 5-3)}$$

$$VF_3 = EF_{FA/KA} \int_0^{D_{max3}} AF_{ijFA}(D) \cdot q_3(D) \cdot (1 - \eta_E(D)) \cdot (1 - \eta_{REA}(D)) \cdot dD \quad \text{(Gleichung 5-4)}$$

---

<sup>1</sup> Nach Gleichung 5-2 wird der Anreicherungsfaktor mit der Dichtefunktion der Massenverteilung multipliziert. Hier wird eine konstante Partikeldichte angenommen, so daß die Volumen- und die Massenverteilung der Flugasche übereinstimmen. Zur Notation der Partikelgrößenverteilung, vgl. DIN 66141, Seite 2.

Mit: $\eta_E(D)$ [ - ]	Fraktionsabscheidegrad des Staubabscheiders
$\eta_{REA}(D)$ [ - ]	Fraktionsabscheidegrad der Rauchgasentschwefelungsanlage
$D_{max2}$ [ - ]	Relativer maximaler Partikeldurchmesser der Flugasche nach dem Staubabscheider ( $D \geq D_{max2} \quad \eta_E = 1$ )
	$D_{max2} = \frac{d_{max2}}{d_0}$
	mit: $d_{max2}$ [ $\mu\text{m}$ ]    maximaler Partikeldurchmesser der Flugasche nach dem Staubabscheider
$D_{max3}$ [ - ]	Relativer maximaler Partikeldurchmesser der Flugasche nach der REA ( $D \geq D_{max3} \quad \eta_{REA} = 1$ )
	$D_{max3} = \frac{d_{max3}}{d_0}$
	mit: $d_{max3}$ [ $\mu\text{m}$ ]    maximaler Partikeldurchmesser der Flugasche nach der REA

Die Verteilungsfaktoren  $VF_4$ ,  $VF_5$  und  $VF_6$  (vgl. Abbildung 5-27) bestimmen sich zu:

$$VF_4 = 1 - VF_1 \quad (\text{Trockenfeuerung und Schmelzfeuerung ohne Ascherückführung}) \quad \text{(Gleichung 5-5)}$$

$$VF_5 = VF_1 - VF_2 \quad \text{(Gleichung 5-6)}$$

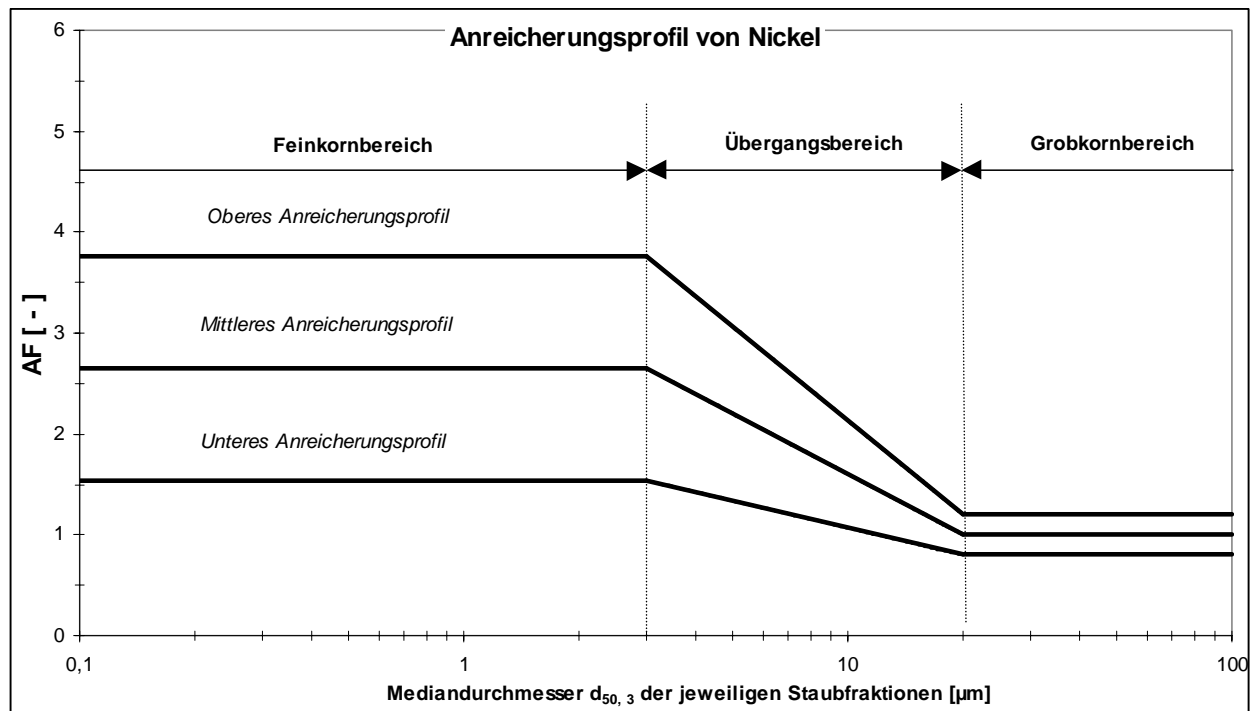
$$VF_6 = VF_2 - VF_3 \quad \text{(Gleichung 5-7)}$$

Zur Berechnung der Verteilungskoeffizienten nach Gleichung 5-2 bis 5-7 müssen die Schwermetallanreicherung in der Flugasche  $AF_{ij}(D)$ , die rohgasseitige Partikelgrößenverteilung  $q_3(D)$  und die Fraktionsabscheidegrade  $\eta_E(D)$  und  $\eta_{REA}(D)$  der Rauchgasreinigungsanlagen ermittelt werden.

### 5.5.2 Abbildung der Schwermetallanreicherung

In dem experimentell ermittelten Korngrößenabhängigen Anreicherungsverhalten der einzelnen Schwermetalle (vgl. Abschnitt 5.3.4) konnten keine *kohlespezifischen* Tendenzen der Elementanreicherung an der Flugasche erkannt werden. Das Anreicherungsverhalten wird durch *schwermetallspezifische* Approximationsfunktionen beschrieben, die in Anlehnung an [SMITH 1980] (vgl. Abbildung 2-5, Abschn. 2.3.3) ein charakteristisches S-förmiges Profil darstellen. Dies ist exemplarisch für Nickel in Abbildung 5-28 dargestellt. Die experimentell ermittelten Anrei-

cherungsfaktoren wurden der Übersichtlichkeit halber nicht aufgetragen. Die Trennung zwischen Feinkorn-, Übergangs- und Grobkornbereich ist hierbei deutlich zu sehen.



**Abbildung 5-28:** Charakteristisches Anreicherungsprofil der Schwermetalle in der Flugasche von Kohlenstaubfeuerungen dargestellt am Beispiel von Nickel

Die Bandbreite der Anreicherungsprofile entspricht der Schwankungsbreite der Anreicherungs- werte der Bilanzierungen. Diese Bandbreite stellt die *statistische Unsicherheit* (Reproduzier- barkeit) und den eventuellen *systematischen Fehler* (Exaktheit) der Messungen innerhalb einer Bilanzierung dar. Darüber hinaus stellt sie die Schwankungsbreite der Meßwerte zwischen den Bilanzierungen, die sog. *Prozeßvariabilität*, z. B. durch Variation der Kohleart, dar. Die Band- breite zeigt den Variationsbereich der Anreicherung beim Vergleich der Bilanzierungen unter- einander. Die mathematische Beschreibung der Schwermetallanreicherung ist für jedes Schwer- metall getrennt für den Feinkorn-, Übergangs- und Grobkornbereich in Anhang 15 dargestellt.

### 5.5.3 Abbildung der Partikelgrößenverteilung der Flugasche

Die Korngrößenverteilung des Rohgasstaubes wird durch die Aschebildungsmechanismen bestimmt und hängt im wesentlichen von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Kohle, der Korngrößenverteilung des Kohlenstaubes und der Verbrennungstemperatur ab [SMITH 1980] (s. hierzu auch [LASKUS & LAHMANN 1977]).

Zur Ermittlung einer mathematischen Abbildungsvorschrift werden 15 verschiedene experimen- tell ermittelte Volumenverteilungen von Flugaschen aus der Verfeuerung von drei verschiede- nen Kohlesorten (Arthur Taylor (Südafrika); Göttelborn (Saar); El Cerrejon (Kolumbien) bei

Vollast herangezogen. Die ausgewählten Flugaschen sind Gesamtstaubproben, für die eine Wiederfindungsrate um 100 % vorliegt. Hierdurch ist die Repräsentativität der Gesamtstaubprobenahme sichergestellt.

In Anlehnung an die Methoden der mechanischen Verfahrenstechnik wird versucht, durch geeignetes Auftragen der experimentellen Werte eine möglichst einfache Abbildungsvorschrift für die Volumenverteilung zu erstellen. Dazu werden die Werte gemäß einer RRSB-Verteilung aufgetragen. Die 15 Volumenverteilungen liegen alle innerhalb eines engen Spektrums, so daß eine mittlere Korngrößenverteilung zugrundegelegt werden kann. Eine logarithmische Regression der mittleren Korngrößenverteilung ergibt die Abbildungsvorschrift für eine repräsentative Partikelgrößenverteilung der Flugasche (Bestimmtheitsmaß  $r^2 = 0,93$ , vgl. Anhang 16).

### 5.5.4 Abbildung der Fraktionsabscheidegrade der Rauchgasreinigung

Die vornehmlich in Kohlenstaubfeuerungen eingesetzten Rauchgasreinigungstechniken sind die elektrische Entstaubung in Kombination mit der Kalksteinwäsche. Zur Bestimmung der Fraktionsabscheidegrade des elektrischen Entstaubers und der Kalkwäsche wurden in [RENTZ et al. 1996] die Untersuchungen [HÖVELMANN 1987], [MESEROLE & CHOW 1991], [SHIH et al. 1981], [SMITH 1987], [SPORENBERG 1985], [TAUBER 1988] ausgewertet. Es wurden mittlere, minimale und maximale Abscheidekennlinien bestimmt. Der Streubereich der Fraktionsabscheidegrade ist in Abbildung 5-29 zu sehen. Der Gesamtabscheidegrad des *elektrischen Staubabscheiders* beträgt 97,3 % im Kornbereich [0;10 µm] und 99,8 % im Kornbereich [0;100 µm]. Der mittlere Gesamtabscheidegrad der *Kalkwäsche* beträgt 48 % im Kornbereich [0;1 µm] und 95 % im Kornbereich [0;10 µm]. Die in [RENTZ et al. 1996] ermittelten Fraktionsabscheidegrade werden im Rahmen dieser Arbeit verwendet. In Anhang 17 werden die Gleichungen der mittleren Fraktionsabscheidegrade angegeben.

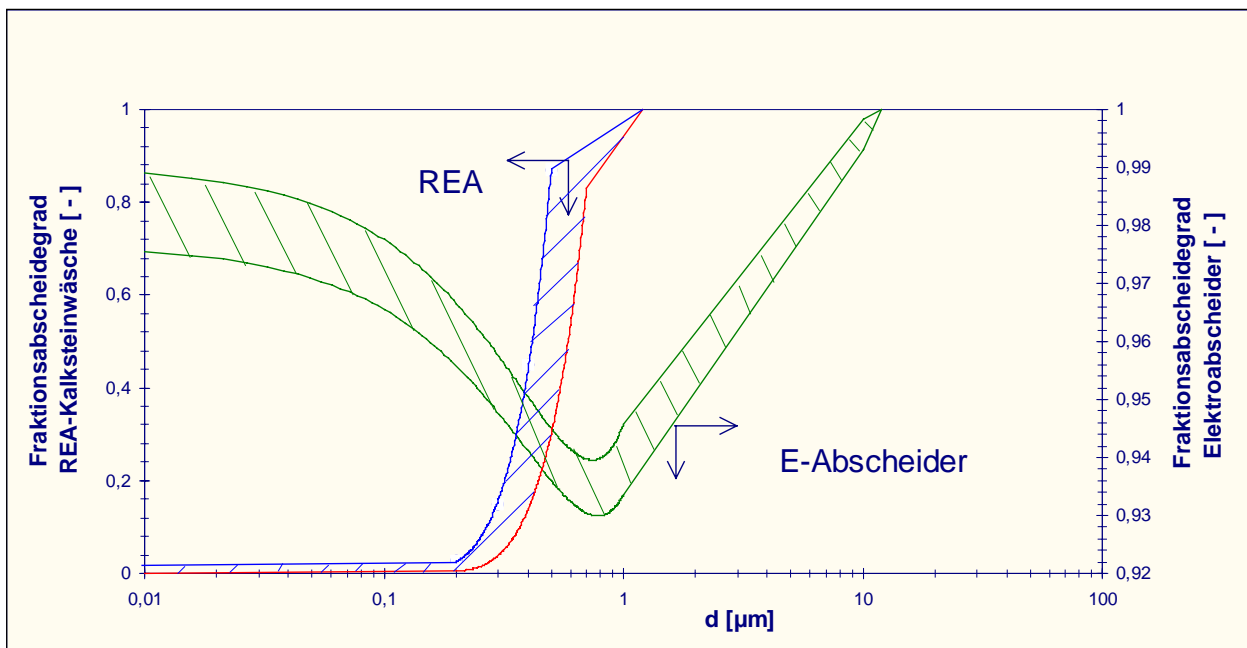


Abbildung 5-29: Bandbreite der Abscheidekennlinien (Elektroabscheider und Kalkwäsche)

### 5.5.5 Berechnung der fraktionierten Massenanteile der Schwermetalle im Rohgasstaub

Die Berechnung der rohgasseitig emittierten Schwermetallfracht erfolgt gemäß Gleichung 5-2. Durch Integration über einzelne Partikelgrößenintervalle werden die fraktionierten Massenanteile der Schwermetallfrachten bestimmt.

Ein Aufkonzentrierung der Schwermetalle, insbesondere im Feinkornbereich, ist nicht gleichzusetzen mit einem höheren Austrag von Schwermetallen aus den Feuerraum. Die Teilmassenströme der Elemente hängen jeweils von den entsprechenden Massenanteilen der Staubfraktionen und somit von der Partikelgrößenverteilung des Staubes ab. Da hier die Messungen im Rohgas durchgeführt werden, wo 80 Gew.-% der Staubpartikel größer 10 µm sind, dominiert der Elementmassenanteil der Grobfraktion (> 10 µm) eindeutig. Die korngößenabhängige Anreicherung der Schwermetalle in der Flugasche ist jedoch im Hinblick auf die Abscheidung der Schwermetalle durch die nachfolgende Rauchgasreinigung wie Elektroabscheider oder Rauchgasentschwefelungsanlage von entscheidender Bedeutung (vgl. Abschn. 5.5.6).

In Tabelle 5-11 werden die fraktionierten Schwermetallfrachten auf die Schwermetalleingangsfracht aus der Kohle bezogen. Die Aufteilung des gesamten Partikelgrößenspektrums in einzelne Intervalle verdeutlicht, welchen Beitrag zum gesamten Schwermetallaustrag die unterschiedlichen Korngrößenbereiche leisten. Zwischen 95 und 97 Gew.-% der durch die Kohle eingetragenen Fracht der Elemente As, Cd, Ni und Pb werden über die Flugasche ausgetragen. Die Differenz zu 100 % entspricht dem Austrag über die Grobasche (vgl. Abschn. 5.5.6). Für das Element Hg beträgt der partikelgebundene Austrag im Mittel etwa 74 Gew.-%. Hier muß die gasförmige Fracht zusätzlich beachtet werden.

**Tabelle 5-11:** Beiträge der Flugstaubfraktionen zum Schwermetallaustrag aus der Feuerung

	Im Korngrößenbereich				
	0 bis 1 µm	1 bis 5 µm	5 bis 10 µm	10 bis 100 µm	0 bis 100 µm
	ausgetragene prozentuale Schwermetallfracht bezogen auf die Eingangsfracht <sup>1)</sup> [Gew.-%]				
<b>As</b>	1,30	13,0	12,5	70,5	<b>97,3</b>
<b>Cd</b>	2,40	16,6	7,90	70,4	<b>97,3</b>
<b>Hg</b>	0,15	3,45	10,1	60,5	<b>74,2<sup>2)</sup></b>
<b>Ni</b>	0,30	5,90	12,9	75,9	<b>95,0</b>
<b>Pb</b>	0,50	10,6	18,1	68,0	<b>97,2</b>

<sup>1)</sup> Schwermetallaustrag in partikelgebundener Form für eine Meßstelle zwischen LUVO und Elektrofilter (Temperatur bei ca. 140°C).

<sup>2)</sup> Bei Quecksilber ist zur Ermittlung des Gesamtaustrages zusätzlich der gasförmige Anteil zu berücksichtigen.

Die Elemente As, Cd und Pb zeigen im Partikelgrößenbereich 1 bis 10  $\mu\text{m}$  und 10 bis 100  $\mu\text{m}$  vergleichbare rohgasseitige Ausgangsfrachten. So beträgt der Anteil der Ausgangsfracht für diese Elemente im Intervall 1 bis 10  $\mu\text{m}$  etwa 25 Gew.-% und im Bereich 10 bis 100  $\mu\text{m}$  etwa 70 Gew.-% der Eingangsfracht. Nickel hingegen weist im Intervall 1 bis 10  $\mu\text{m}$  einen Massenanteil von nur etwa 19 Gew.-% auf, während im Bereich 10 bis 100  $\mu\text{m}$  der Massenanteil ca. 76 Gew.-% beträgt.

### 5.5.6 Berechnung des Schwermetallaustrages über die weiteren Stoffströme der Kraftwerksanlage

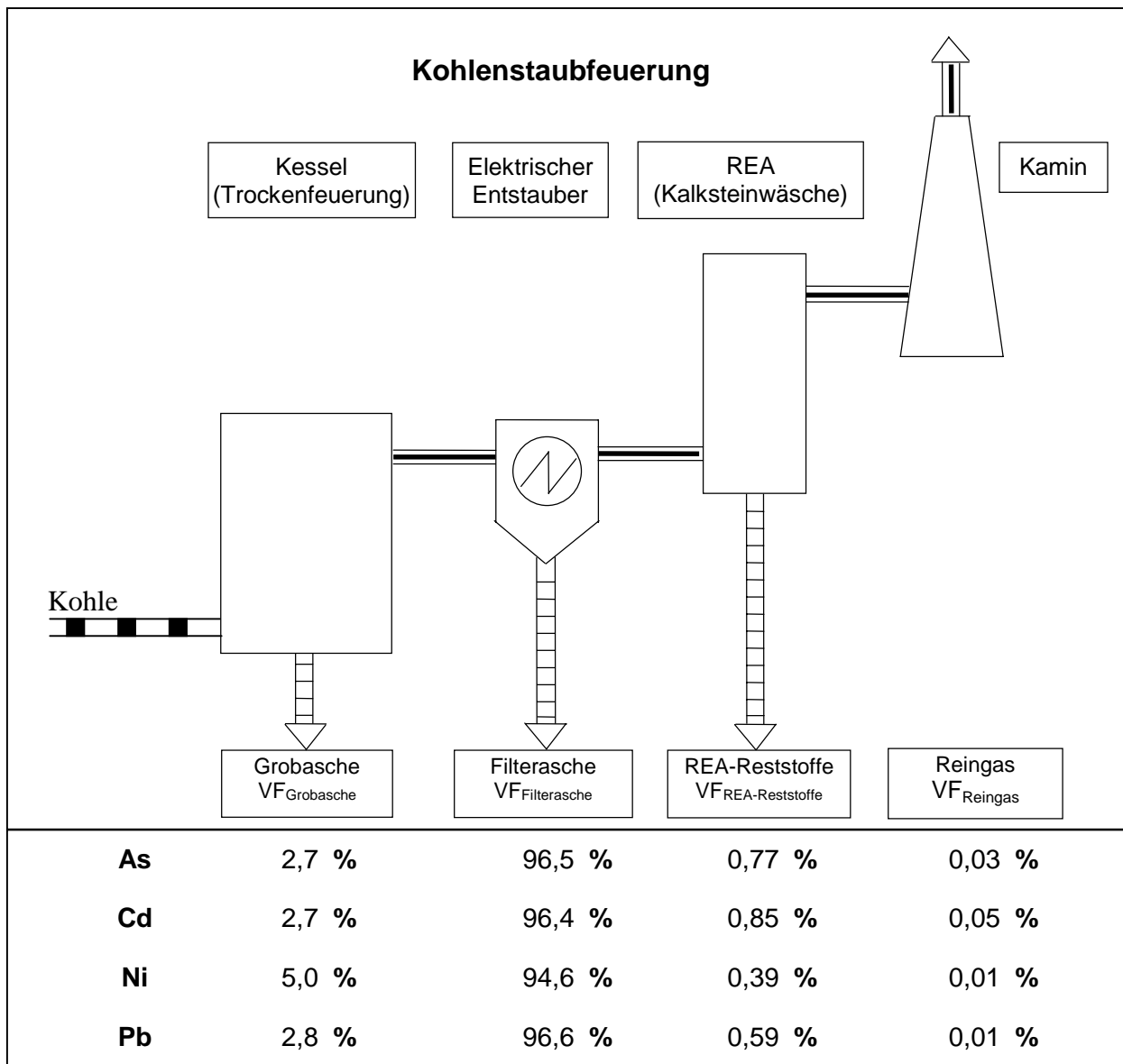
Die Berechnung der Stoffstromverzweigungen erfolgt für die staubgebundenen Schwermetalle Arsen, Cadmium, Nickel und Blei gemäß Gleichung 5-4 bis 5-7. Die Berechnungen werden exemplarisch für die Anlagenkonfiguration Steinkohle-Trockenfeuerung mit Elektroabscheider und Kalkwäsche durchgeführt. Die Berechnung erfolgt mittels der mittleren Anreicherungsprofile, Partikelgrößenverteilung und Abscheidekennlinien für den Elektroabscheider und die REA. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-30 dargestellt.

Die über das Modell errechneten Verteilungsfaktoren über die Grobasche geben die experimentell ermittelten Einbindegrade wieder, was für die Abbildungsgüte des Modells spricht. So weist das im Vergleich zu As, Pb und Cd schwererflüchtige Ni ein ausgeprägtes Einbindeverhalten auf. Die Elemente As, Pb und Cd werden im Mittel zu etwa 3 Gew.-% in die Grobasche eingebunden, während für Ni dieser Wert bei etwa 5 Gew.-% liegt.

Im Mittel werden für alle Elemente weniger als 0,1 Gew.-% der durch die Kohle eingetragenen Schwermetallmasse nach Staubabscheider und REA mit dem Reingas emittiert. Die Filterasche stellt mit etwa 95 Gew.-% der gesamten Schwermetallfracht die Hauptsenke für alle Schwermetalle dar.

Der As und Cd-Austrag durch die REA-Reststoffe ist etwa um einen Faktor 1,5 bis 2 erhöht gegenüber dem Austrag an Pb und Ni. Ursache hierfür ist das Abscheideverhalten von Elektroabscheider und REA und dem Anreicherungsverhalten der Schwermetalle. Partikel mit einem Durchmesser von etwa 0,5 bis 1  $\mu\text{m}$  passieren den Elektroabscheider nahezu ungehindert, werden aber durch die REA fast vollständig abgeschieden. In Verbindung mit einem ausgeprägten Anreicherungsverhalten in diesem Partikelgrößenbereich für As und Cd gegenüber Pb und Ni kommt der prozentuale höhere Schwermetallaustrag durch die REA-Reststoffe für As und Cd zustande.





**Abbildung 5-30:** Verteilung der partikelgebundenen Schwermetallströme in einer Kohlenstaubfeuerung einschließlich Rauchgasreinigung (in Gew.-% vom Eintrag durch die Kohle; Berechnung mit der mittleren Schwermetallanreicherung)

Der partikelgebundene Schwermetallaustrag aus der Feuerung ( $VF_1$ , vgl. Abbildung 5-27) mit der minimalen, mittleren und maximalen Anreicherung (vgl. Anhang 15) ist in Tabelle 5-12 dargestellt. Die berechnete Bandbreite gibt die mögliche Abweichung der Wiederfindungsrate vom Idealwert 100 % wieder. Dies erklärt, warum mit der maximalen Anreicherung der Schwermetallaustrag aus der Feuerung bis zu 130 % betragen kann.

**Tabelle 5-12:** Bandbreite des Schwermetallaustrages aus der Feuerung über die Flugasche (VF<sub>1</sub> in Gew.-% vom Eintrag durch die Kohle; Berechnung mit der minimalen, mittleren und maximalen Anreicherung)

Schwermetall	Austrag mit minimaler Anreicherung	Austrag mit mittlerer Anreicherung	Austrag mit maximaler Anreicherung
As	72,2	<b>97,3</b>	122
Cd	75,0	<b>97,3</b>	120
Ni	70,1	<b>95,0</b>	120
Pb	65,8	<b>97,2</b>	129
Hg	42,2	<b>74,2</b>	106

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß die Beiträge der einzelnen Staubfraktionen zum Schwermetallaustrag aus der Feuerung mit Hilfe des hier verwendeten Modells bestimmt werden können. Hierfür werden die Abbildungsvorschriften der experimentell ermittelten charakteristischen Anreicherungsprofile der Schwermetalle und der Partikelgrößenverteilung der Flugasche herangezogen. Über die Fraktionsabscheidegrade der Rauchgasreinigungsanlagen kann darüber hinaus der Austrag der Schwermetalle über die weiteren Stoffströme wie Elektrofilterasche, REA-Reststoffe oder Reingas ermittelt werden.

## **6 Modellierung der Schwermetallspeziation im Rauchgas**

In der experimentellen Untersuchung des Schwermetallverhaltens erfolgt außer im Falle von Quecksilber keine Erfassung der Schwermetallspeziation im Rauchgas. Daher wird in diesem Abschnitt hierzu eine theoretische Untersuchung durchgeführt. Die Speziation der Schwermetalle As, Cd, Hg, Ni und Pb im Rauchgas wird mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen ermittelt. Die Temperatur wird in den Berechnungen in einem Bereich von 1600 bis 100°C variiert, um das Schwermetallverhalten während der Abkühlung der Rauchgase zu analysieren.

Die Berechnungen werden für je eine südafrikanische, deutsche, australische und kanadische Kohlesorte durchgeführt, um den Einfluß einer Variation der Schwefel-, Halogen- und Schwermetallkonzentration in der Kohle auf die Verteilung der Schwermetalle und deren Verbindungen im Rauchgas zu ermitteln. Es werden Kohlen ausgewählt, die in ihrer Zusammensetzung große Unterschiede aufweisen. Schließlich erfolgen die Berechnungen für den Voll- (100 %) und Teillastzustand (40 %) des Kessels 19 des GKM bei unterschiedlichen Sauerstoffgehalten des Rauchgases. Die Quantifizierung des Einflusses der Variation der Parameter Sauerstoff-, Schwefel-, Halogen- und Schwermetallkonzentration auf die Schwermetallspeziation im Rauchgas stellt eine besondere Erweiterung der bisherigen Untersuchungen, wie beispielsweise von [FAHLKE 1994], [FRANDSEN et al. 1994] und [VERHULST et al. 1996] dar.

### **6.1 Entwicklung eines thermodynamischen Gleichgewichtsmodells**

Die experimentelle Analyse der chemischen Verbindungsformen der Schwermetalle in den Stoffströmen einer Kohlefeuerungsanlage erweist sich aufgrund der Vielfältigkeit der Verbindungen und der Inhomogenität der Stoffströme als meßtechnisch schwierig und ist mit einer hohen Ungenauigkeit behaftet. Die theoretische Ermittlung der Schwermetallspeziation, z. B. mittels Prozeßsimulation, ist ebenfalls schwierig. Dies liegt insbesondere daran, daß die ablaufenden chemisch-physikalischen Vorgänge im Feuerraum und bei der Abkühlung der Rauchgase unzureichend bekannt sind. Es tritt eine Vielzahl von Komponenten auf, die untereinander eine entsprechende hohe Anzahl chemischer Reaktionen eingehen können, wobei die tatsächlich ablaufenden chemischen Reaktionen nicht bekannt sind. Die kurze Verweilzeit der Rauchgase im Kessel (1 bis 2 s) führt zudem nicht zu einer vollständigen Einstellung des thermodynamischen

Gleichgewichts. Es haben sich jedoch bisher nur wenige Untersuchungen mit dem Einfluß des Stofftransports und der chemischen Kinetik auf die Verflüchtigungs- und Kondensationsvorgänge der Schwermetalle befaßt [JAKOB et al. 1995], [JAKOB et al. 1996].

Die thermodynamische Berechnung der Gleichgewichte im Feuerraum, den nachgeschalteten Heizflächen sowie in den Rauchgasreinigungsanlagen kann jedoch einen Einblick in das Elementverhalten geben. So konnten die Ergebnisse aus thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen durch Meßwerte bestätigt werden [FAHLKE 1994, S. 139ff], [LINAK 1997], [VERHULST et al. 1996]. Die Richtigkeit der Ergebnisse hängt hierbei entscheidend von der Genauigkeit und der Zuverlässigkeit der verwendeten Stoffdaten und Rechenalgorithmen ab.

Die theoretische Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichts eines Stoffsystems erfordert die Berechnung der Gleichgewichte aller möglichen Reaktionen zwischen den beteiligten Komponenten. Eine mögliche und oft verwendete Methode zur Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichte ist die Minimierung der Gibbsschen Enthalpie des Systems bei konstantem Druck und konstanter Temperatur [WAITE 1989, S. 118ff], [WHITE et al. 1958, S. 751]. Ergebnisse der Berechnungen sind die Mengen und Zusammensetzungen von allen Produkten, die Enthalpie- und Entropiebilanz mit Angabe der Beiträge aller Ein- und Austragsstoffe und die Verteilung der Elemente auf alle Produktströme [BARIN et al. 1996, S. 1563]. Für die Modellierung des Gleichgewichtes sind neben den Bilanzgleichungen die Thermodynamik der Phasengleichgewichte und der chemischen Reaktionen von Mehrstoffsystemen von besonderer Bedeutung. Es wird an dieser Stelle nicht auf die zur Beschreibung der Gleichgewichte notwendigen Grundlagen der Thermodynamik eingegangen, da sie in detaillierter Weise in der Fachliteratur zu finden sind (vgl. [DOHRN 1994], [GMEHLING & KOLBE 1992], [SCHULZE & HASSAN 1981, S. 114ff], [STEPHAN & MAYINGER 1992]).

### 6.1.1 Eingangsparmeter der Berechnungen

Eingangsparmeter der thermodynamischen Berechnungen sind die *Elementarzusammensetzung* des Rauchgases, die *möglichen chemischen Verbindungen* und die *Temperatur* im Gleichgewichtszustand.

Zur Beschreibung der *Elementarzusammensetzung* des Rauchgases werden die Massenströme der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Schwefel, Chlor, Fluor, Brom, Iod und der Schwermetalle Arsen, Cadmium, Quecksilber, Nickel und Blei eingesetzt. Es werden vier verschiedene Kohlesorten berücksichtigt, die hinsichtlich ihrer Elementarzusammensetzung untereinander die größten Unterschiede aufweisen. Dies sind eine südafrikanische (Kohlezeche Twistraai), eine deutsche (Kohlezeche Götteborn), eine australische (Kohlezeche Lilyvale) und eine kanadische (Kohlezeche Mountain C.) Kohle. So schwankt der Schwefelgehalt maximal um einen Faktor 3 und der Chlorgehalt maximal um einen Faktor 9 (Götteborn : Mountain C, vgl. Abschn. 3.3) zwischen den Kohlesorten. Da die Bildung von Schwermetalloxiden und somit von Schwermetallsulfaten<sup>1</sup> in besonderem Maße vom Sauerstoffgehalt im Rauchgas abhängt und dieser im Teillastzustand höher ist als im

---

<sup>1</sup> Die Bildung von Schwermetallsulfaten erfolgt nach Sulfatisierung der Schwermetalloxide nach folgender Gleichung:  $\text{MO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MSO}_4$  (mit M: Schwermetall)

Vollastzustand, wird die Elementarzusammensetzung des Rauchgases für jede Kohlesorte bei Voll- (1400 t/h Frischdampf; Sauerstoffgehalt vor DeNO<sub>x</sub>: 4 Vol.-%) und Teillast (560 t/h Frischdampf; Sauerstoffgehalt vor DeNO<sub>x</sub>: 9 Vol.-%) des Kessels 19 des GKM ermittelt.

Zur Bestimmung der Elementarzusammensetzung des Rauchgases werden die Elementaranalysen der betrachteten Kohlen und die Betriebsdaten des Blockes 8 des GKM herangezogen. Die Elementarzusammensetzung des Rauchgases (hier: Massenströme der Elemente C, H, O, N, S, Cl, F, Br, I, As, Cd, Hg, Ni und Pb) verändert sich durch die Einspeisung von Ammoniakwasser und Luft („NH<sub>3</sub>-Förderluft“) vor der DeNO<sub>x</sub>-Anlage und durch Luft-Eintritt in die DeNO<sub>x</sub>-Bypassklappen sowie im LUVU („LUVU-Leckage“) [GKM 1993], [MARZILGER et al. 1996]. Es werden daher zwei thermodynamische Modelle mit unterschiedlichen Elementarzusammensetzungen des Rauchgases betrachtet:

Im *ersten* Modell wird die Elementarzusammensetzung des Rauchgases vom Kesselaustritt bis vor Ammoniakwassereindüsung vor DeNO<sub>x</sub> für die Berechnungen herangezogen. Die Temperatur des Rauchgases beträgt hinter Economizer, vor Katalysator ca. 360 bis 380°C.

Im *zweiten* Modell wird die Elementarzusammensetzung des Rauchgases vom DeNO<sub>x</sub>-Austritt bis zum LUVU-Austritt verwendet. Hierbei wird angenommen, daß der gesamte Luft-Eintritt auf der heißen Seite des LUVU erfolgt. Die Temperatur des Rauchgases nach LUVU beträgt ca. 140°C.

Die Massenströme der einzelnen Rauchgaskomponenten für die zwei Modelle werden in Anhang 18 dargestellt. Bei der Ermittlung der für die Reaktion mit den betrachteten Schwermetallen verfügbaren Menge an Schwefel und Halogenen werden folgende Überlegungen zugrundegelegt:

Bei homogener Mischung des Schwefels mit den aus der Kohle stammenden Metalloxiden wie CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilden sich Alkali- und Erdalkalisulfate (Anhydrit CaSO<sub>4</sub>, Gips CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sowie Eisensulfate (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>). Diese Verbindungen kondensieren bei der Abkühlung der Rauchgase auf der Oberfläche der Staubpartikel und bilden sogenannte sulfatische Beläge [HOLZAPFEL 1988, S. 1053f], [KAUTZ et al. 1975b, S. 181ff], [QUEROL et al. 1995, S. 332f], [RAASK 1985a, S. 111]. Die hierdurch mobilisierte Menge an Schwefel kann aufgrund der stark inhomogenen Mischung der Reaktanden im Rauchgas und der Art des Vorliegens des Metalloxide in der Kohlematrix [VERHULST et al. 1996, S. 53] nicht ermittelt werden. Die Reaktionen des Schwefels mit den Metalloxiden CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> können daher nicht in den thermodynamischen Berechnungen betrachtet werden. Hierdurch wird die Stabilität der Schwermetallsulfate im Vergleich zu derjenigen der weiteren Schwermetallverbindungen (z. B. Oxide) in den Berechnungen erhöht.

Die Halogene werden durch die Verbrennung hauptsächlich als Wasserstoffhalogenide freigesetzt<sup>1</sup>. Reaktionen zwischen Halogeniden und den Metalloxiden CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O

---

<sup>1</sup> Die durch die Verbrennung freigesetzten Chloride (NaCl(g), CaCl<sub>2</sub>(g)) sind thermodynamisch instabil in Anwesenheit von Schwefeldioxid, Sauerstoff und Wasserdampf, welche in Rauchgasen von Kohlefeuerungen vorliegen. So zeigte [RAASK 1985a, S. 93], daß das Natriumsulfat unterhalb von 1200 K die stabilste Verbindung darstellt. Es erfolgt eine Pyrohydrolyse der (Erd-)alkalichloride nach folgender Reaktionsgleichung [MÜNZNER 1986, S. 493], [RAASK 1985a, S. 92]:



Eine weitere Erklärung für die Anwesenheit von (Erd-)alkalisulfaten auf der Oberfläche von Flugasche-

(z. B.  $2 \text{NaCl} + \text{K}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O} + 2 \text{KCl}$ ) bleiben von untergeordneter Bedeutung und werden in den Berechnungen nicht berücksichtigt<sup>1</sup>.

Die *Temperatur* im Rauchgas wird von 1600 bis 400°C im ersten Modell und von 350 bis 100°C im zweiten Modell variiert. Der Berechnungsschritt beträgt 50 K für beide Modelle.

Die *möglichen chemischen Verbindungen*, die sich aus den betrachteten Elementen theoretisch bilden können, sind in Tabelle 6-1 zusammenfassend dargestellt. Sie werden zum einen aufgrund chemisch-physikalischer Überlegungen ermittelt. Zum anderen können nur jene Verbindungen berücksichtigt werden, für die thermodynamische Daten für den ausgewählten Temperaturbereich vorliegen (vgl. Abschn. 6.1.2).

Die oxidierenden Bedingungen im Rauchgas beeinträchtigen die Anwesenheit von Sulfiden (Reaktionsgleichung:  $\text{MS} + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{MO} + \text{SO}_2$ , vgl. auch [VERHULST et al. 1996, S. 53]). Darüber hinaus wird das Gleichgewicht:  $\text{MSO}_4 \rightleftharpoons \text{MO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$  durch den hohen Gehalt an Schwefeloxiden im Rauchgas zugunsten der Bildung von Metallsulfaten verschoben.

Die Carbonate  $\text{MCO}_3$ , mit  $\text{M} \equiv \text{Cd, Ni, Pb}$  zersetzen sich in der Luft in  $\text{MO}$  und  $\text{CO}_2$  ab 300°C (Pb) bzw. zwischen 310 und 480°C (Cd) und zwischen 240 und 400°C (Ni). Nitrite und Nitrate zersetzen sich ebenfalls bei niedrigen Temperaturen. Diese Verbindungen sind unter den vorliegenden Bedingungen nicht relevant (vgl. auch [HANSEN et al. 1984, S. 185]).

Mögliche Reaktionen zwischen Erdalkali- und Schwermetalloxiden, wie z. B. die Bildung von Calciumarsenat nach der Reaktion  $3 \text{CaO} + \text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  [GUTBERLET 1988, S. 291], werden hier nicht berücksichtigt. Nach [BRAUNSTEIN et al. 1990] dominiert die Reaktion des Calciumoxids mit den Schwefeloxiden. Die Reaktion mit dampfförmigem Arsentrioxid spielt somit nur eine untergeordnete Rolle. Nach [GUTBERLET 1988, S. 292] können bei Temperaturen unter 500°C auch Arsenite entstehen, die jedoch zu Arsenat und Arsen disproportionieren. So werden die Arsenite  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ ,  $\text{Ni}_5\text{As}_2$ ,  $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ ,  $\text{Cu}_3\text{As}$  und  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  durch die oxidierenden Bedingungen in Arsenate  $\text{Cd}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$  und  $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$  oxidiert. Nicht berücksichtigt sind weiterhin komplexe Schwermetallverbindungen wie Silikate, Silikosaluminate und Aluminate von z. B. Cadmium und Blei [VERHULST et al. 1996, S. 55], deren Entstehungsprozeß bisher kaum untersucht wurde.

Die Blei(IV)-Chloride und -Bromide sind nach [HOLLEMAN & WIBERG 1976] und [GREENWOOD & EARNSHAW 1988] nicht stabil. Sie zerfallen leicht unter Abspaltung von Chlor bzw. Brom und Bildung der Blei(II)-Halogenide. Sie werden daher hier nicht berücksichtigt.

---

partikeln liefert die Reaktion von geschmolzenen Silikatpartikeln mit den freigesetzten Alkalichloriden [RAASK 1985a, S. 112] und anschließender Sulfatisierung:



<sup>1</sup> Die durch die Reaktion mit weiteren, hier nicht betrachteten Schwermetallen (z. B. Cr, Cu, Zn, V) mobilisierte Menge an Schwefel und Halogenen fällt aufgrund des Konzentrationsunterschieds zwischen Schwefel bzw. Halogenen und den Schwermetallen weniger ins Gewicht. In [FRANSEN et al. 1994] wird darauf hingewiesen, daß die Schwermetalle im Falle einer Verbrennung mit einer Luftzahl nahe 1 um den Sauerstoff konkurrieren können.

**Tabelle 6-1:** Übersicht über die berücksichtigten Verbindungen für die thermodynamischen Berechnungen

Element	Verbindungen bzw. Elemente						
	Element	Oxide	Sulfate	Sulfide	Halogenide <sup>1)</sup>	Hydride	Weitere
<b>As</b>	As, As <sub>2</sub>	AsO, As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , As <sub>4</sub> O <sub>6</sub>		As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> , As <sub>4</sub> S <sub>6</sub>	AsX <sub>3</sub> , AsF <sub>5</sub>	AsH <sub>3</sub>	Ni <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
<b>Cd</b>	Cd	CdO	CdSO <sub>4</sub>	CdS	CdX <sub>2</sub>		
<b>Hg</b>	Hg	HgO	HgSO <sub>4</sub>	HgS	HgX, HgX <sub>2</sub> , Hg <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	HgH	
<b>Ni</b>	Ni	NiO	NiSO <sub>4</sub>	NiS	NiX, NiX <sub>2</sub>		Ni <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
<b>Pb</b>	Pb, Pb <sub>2</sub>	PbO, PbO <sub>2</sub> , Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	PbSO <sub>4</sub>	PbS	PbX, PbX <sub>2</sub>	PbH	
<b>C, H, O, N, S</b>	CO, CO <sub>2</sub> , COS, H <sub>2</sub> , HS, H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SO, SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , OH, H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O, NO, NO <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub>						
<b>Halogene</b>	Br <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , F <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> , HBr, HCl, HF, HI						

<sup>1)</sup> X steht für die Halogene F, Cl, Br, und I.

### 6.1.2 Grundlagen der Modellierung mit ASPEN PLUS

Für die Berechnungen wird das Fließschema-Simulationsprogramm ASPEN PLUS<sup>®</sup> (Version 10.0) verwendet. Hierbei wird als Grundoperation zur Simulation der Reaktionsvorgänge (engl. „Unit Operation“) der Gleichgewichtsreaktor RGIBBS verwendet. Das Modell RGIBBS berechnet für ein gegebenes System simultan die Phasen- und Reaktionsgleichgewichte durch Minimierung der Gibbsschen Enthalpie.

In ASPEN PLUS stehen zur Beschreibung bzw. Berechnung der Stoffeigenschaften verschiedene Datenbanken mit physikalischen Stoffeigenschaften zur Verfügung. Die hier verwendeten Stoffe sind in den Datenbanken *INORGANIC*, *SOLIDS*, *PURE* und *COMBUST* enthalten, die in den Handbüchern ausführlich beschrieben sind [ASPEN PLUS 1998]. Beipielsweise enthält die *INORGANIC*-Stoffdatenbank die wichtigsten Stoffparameter (Enthalpie, Entropie, Gibbssche Enthalpie, Koeffizienten des Polynoms zur Beschreibung der Wärmekapazität) von ca. 2450 (meist anorganischen) Komponenten im Referenzzustand bei 1,013 bar und 25°C. Sie entspricht im wesentlichen den in [BARIN 1989] enthaltenen Stoffdaten [ASPEN PLUS 1998]. Die *PURE*-Stoffdatenbank enthält Stoffparameter von über 1700 (meist organischen) Komponenten, die u. a. durch die AIChE DIIPR zusammengefaßt wurden.

In den Stoffdatenbanken von ASPEN PLUS fehlen die Koeffizienten der Antoine-Gleichung zur Ermittlung des Dampfdruckes von einigen Schwermetallverbindungen wie Schwermetallhalogeniden (insbesondere Halogenide von As, Hg und Ni) sowie die Koeffizienten der Watson-Gleichung und DIPPR zur Bestimmung der Verdampfungsenthalpie dieser Komponenten. Da die fehlenden Daten auch in der Literatur nicht verfügbar sind und die Veränderung der Algorithmen zur Berechnung der thermodynamischen Parameter in ASPEN PLUS den Modellierungsaufwand stark vergrößert, wird die Bildung einer flüssigen Phase im Gleichgewichtszustand ausgeschlossen<sup>1</sup>. Komponenten liegen demnach entweder gasförmig (Suffix (g)) oder fest (Suffix (s)) vor. Wie in anderen Untersuchungen gezeigt wurde [FAHLKE 1994], ist die eventuell auftretende flüssige Verbindung im System das Quecksilber(II)-Chlorid ( $\text{HgCl}_2(\text{f})$ ). Daher sind die Auswirkungen auf das Phasen- und Reaktionsgleichgewicht durch Vernachlässigung der flüssigen Phase nicht signifikant. Weiterhin bleibt das Trägergas über dem gesamten Temperaturbereich gasförmig.

Aufgrund der geringen Drücke im System (995 mbar im Kessel (Economiser); 975 mbar vor dem Elektroabscheider) [GKM 1993] werden die Eigenschaften der Gasphase nach dem Gesetz für ideale Gase berechnet. Für die Feststoffphase wird ebenfalls ein ideales Verhalten angenommen. Den einzelnen Komponenten werden separate Feststoffphasen (*pure solids*) zugeordnet<sup>2</sup>. Bei der iterativen Berechnung des Stoffsystems wird mit einer Toleranz<sup>3</sup> von  $10^{-4}$  für die Gibbssche Enthalpie und von 0,1 kg/kmol für die Stoffbilanzen berechnet.

## 6.2 Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen

Die Ergebnisse der Modellierung für die betrachteten Schwermetalle und die vier Kohlesorten im Voll- und Teillastzustand sind in Anhang 19 detailliert dargestellt. Auf den Diagrammen wird die Molmenge einer Schwermetallverbindung bezogen auf die Molmenge aller Verbindungen dieses Schwermetalls in Abhängigkeit von der Temperatur im Rauchgas aufgetragen. Zunächst werden die Ergebnisse der Berechnungen für den Vollastzustand diskutiert und mit Literaturangaben verglichen. Die Analyse der Speziationsdiagramme für die unterschiedlichen Kohlearten ermöglicht, den Einfluß einzelner Kohleparameter auf das Schwermetallverhalten im Rauchgas zu quantifizieren. Es werden in erster Linie Schwermetallverbindungen betrachtet, deren Molanteil über  $10^{-3}$  ( $10^{-1}$  Mol.-%) liegt.

---

<sup>1</sup> Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Verbindungen, für die sämtliche Stoffdaten fehlen, nicht zu berücksichtigen. Da jedoch hier der Schwerpunkt auf die Bestimmung der im Rauchgas vorliegenden Schwermetallverbindungen liegt, ist diese Möglichkeit nicht sinnvoll.

<sup>2</sup> Nach [VERHULST et al. 1996, S. 55] und [MC NALLAN et al. 1981, S. 48] sind diese Feststoffphasen z. T. mischbar. Die kondensierten Elemente besitzen eine Aktivität kleiner als 1 und sind über einem breiteren Temperaturbereich stabil.

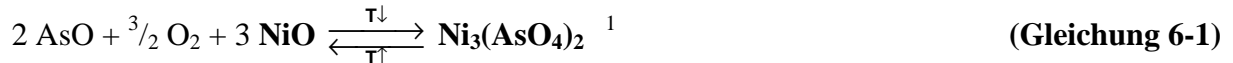
<sup>3</sup> Die Toleranz ist folgendermaßen definiert: 
$$\left| \frac{X_{\text{berechnet}} - X_{\text{Endwert}}}{X_{\text{Endwert}}} \right| < \text{Toleranz} \quad \text{mit X: Parameterwert}$$



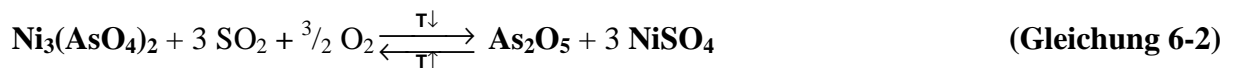
## 6.2.1 Speziation des Arsens im Rauchgas bei Vollast

### 6.2.1.1 Allgemeines Verhalten

In Abbildung 6-1 ist das Speziationsdiagramm für Arsen exemplarisch für die deutsche Kohle Götteborn dargestellt. Über 1000°C liegt ausschließlich gasförmiges Arsenoxid AsO(g) vor. Das Nickelarsenat Ni<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(s) bildet sich in Abhängigkeit von der Kohlesorte zwischen 1050 und 1000°C. Dies entspricht den Angaben in der Literatur [GMELIN 1974].



Das Nickelarsenat zersetzt sich anschließend zwischen 300 und 250°C zu As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(s) und NiSO<sub>4</sub>(s) nach folgender Reaktionsgleichung (vgl. Abschn. 6.2.4.1):



Die Arsenverbindungen As, As<sub>2</sub>, As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, und AsH<sub>3</sub> bilden sich bei hohen Temperaturen. Ihr Molanteil beträgt bei 1600°C zwischen 10<sup>-5</sup> Mol.-% (As) und 10<sup>-13</sup> Mol.-% (As<sub>2</sub>, AsH<sub>3</sub>) und werden daher in Abbildung 6-1 nicht dargestellt<sup>2</sup>. Mit abnehmender Temperatur gehen diese Verbindungen nach folgenden Reaktionsgleichungen in Arsen(II)-Oxid AsO(g) über:



Die Arsenhalogenide sind unter den vorliegenden Bedingungen instabil. Der Molanteil beträgt hier maximal 10<sup>-7</sup> Mol.-% für AsCl<sub>3</sub> bei 250°C.

---

<sup>1</sup> In den Reaktionsgleichungen werden die Feststoffe fett gedruckt dargestellt. Die in diesem Abschnitt angegebenen Reaktionsgleichungen stellen nur einen möglichen Bildungsweg der Verbindungen dar. Der Wert der freien Reaktionsenthalpie wird hierbei nicht berücksichtigt.

<sup>2</sup> Die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen von Frandsen [FRANDSEN et al. 1994, S. 122] zeigen, daß unter reduzierenden Bedingungen (Luftzahl λ = 0,6) das Arsensulfid As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(g), Arsenhydrid AsH<sub>3</sub>(g) sowie As<sub>2</sub>(g) und As<sub>4</sub>(g) die vorherrschenden Verbindungen neben dem Arsen(II)-Oxid darstellen.

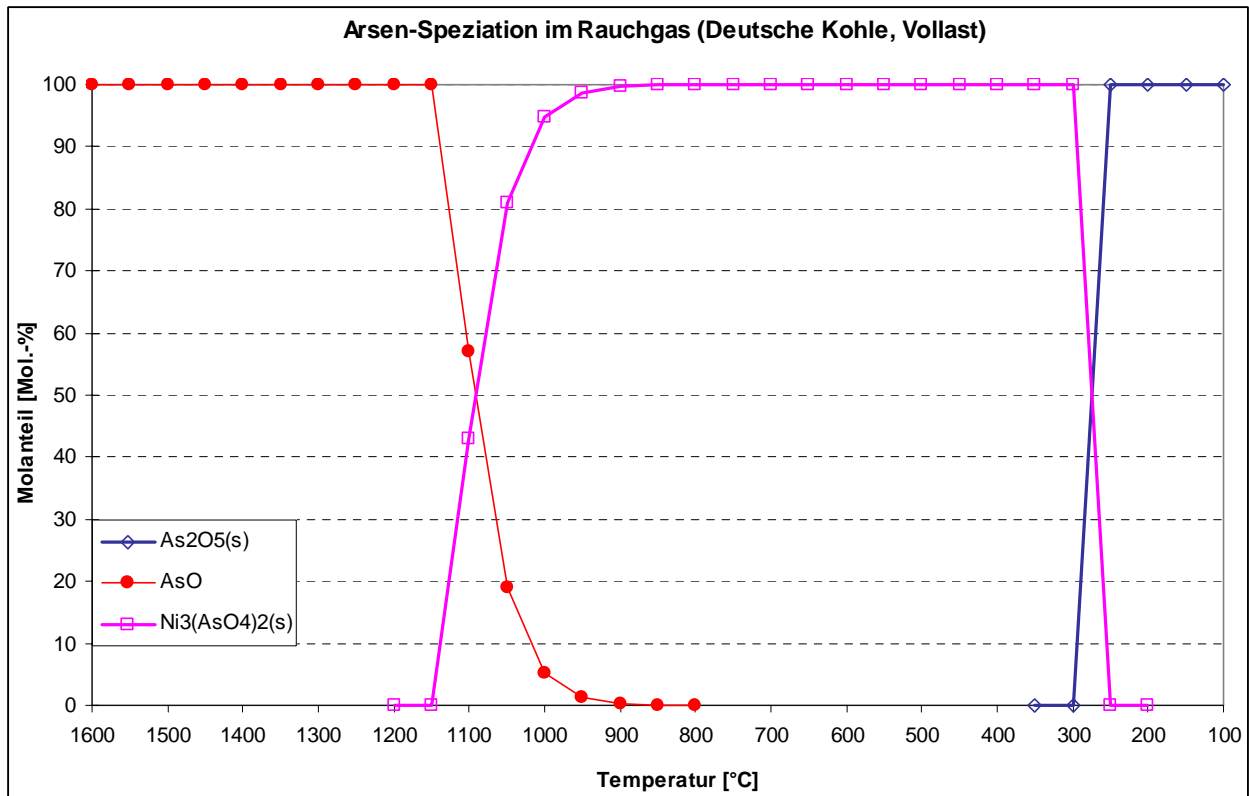


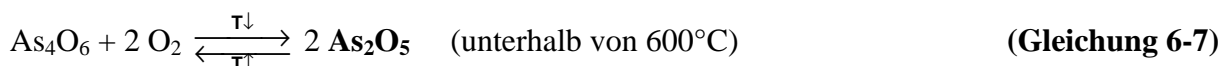
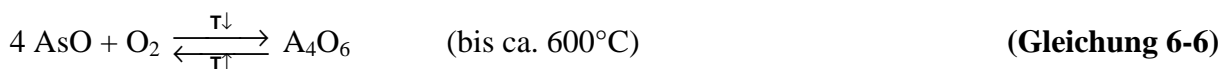
Abbildung 6-1: Berechneter Konzentrationsverlauf der Arsenverbindungen im Rauchgas (Deutsche Kohle (Göttelborn), Vollast)

### 6.2.1.2 Einfluß des Nickels auf die Speziation des Arsens im Rauchgas

Die Verteilung des Arsens und seiner Verbindungen im Rauchgas wird durch die Bildung von Nickelarsenat unter 1100°C besonders geprägt. Hier wird untersucht, inwieweit die An- oder Abwesenheit von Nickel die Speziation des Arsens im Rauchgas verändert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-2 exemplarisch für die deutsche Kohle Göttelborn dargestellt.

Die Bildung einer kondensierten Phase tritt ohne die Anwesenheit von Nickel im System erst bei 550°C mit dem Arsen(V)-Oxid  $\text{As}_2\text{O}_5(\text{s})$  auf (statt bei ca. 1050°C mit  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$ ). Die Verminderung der Flüchtigkeit des Arsens durch die Anwesenheit von Nickel wird bei allen untersuchten Kohlearten beobachtet.

Darüber hinaus bildet sich Arsen(III)-Oxid  $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$  in Abwesenheit von Nickel. Der Molanteil von  $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$  erhöht sich mit abnehmender Temperatur und erreicht ein Maximum von ca. 70 Mol.-% bei ca. 600°C. Unterhalb von 600°C überwiegt die Oxidation von  $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$  zu  $\text{As}_2\text{O}_5(\text{s})$ :



Allgemein nimmt die Oxidationsstufe des Arsens mit abnehmender Temperatur zu [HANSEN et al. 1984, S. 185]. Die Ergebnisse stimmen mit den Berechnungen von [VERHULST et al. 1996, S. 52] und [FRANSEN et al. 1994, S. 122] überein, in denen kein Nickelarsenat berücksichtigt wurde<sup>1</sup>.

Der Molanteil der Arsenhalogenide  $\text{AsCl}_3(\text{g})$ ,  $\text{AsBr}_3(\text{g})$  und  $\text{AsF}_3(\text{g})$  erhöht sich mit abnehmender Temperatur bis zur Bildung von  $\text{As}_2\text{O}_5(\text{s})$  bei ca.  $600^\circ\text{C}$ . Er ist höher als bei Anwesenheit von Nickel, bleibt jedoch gering. Der höchste Molanteil wird bei  $\text{AsCl}_3$  beobachtet, der bei  $600^\circ\text{C}$  ca.  $10^{-4}$  Mol.-% beträgt.

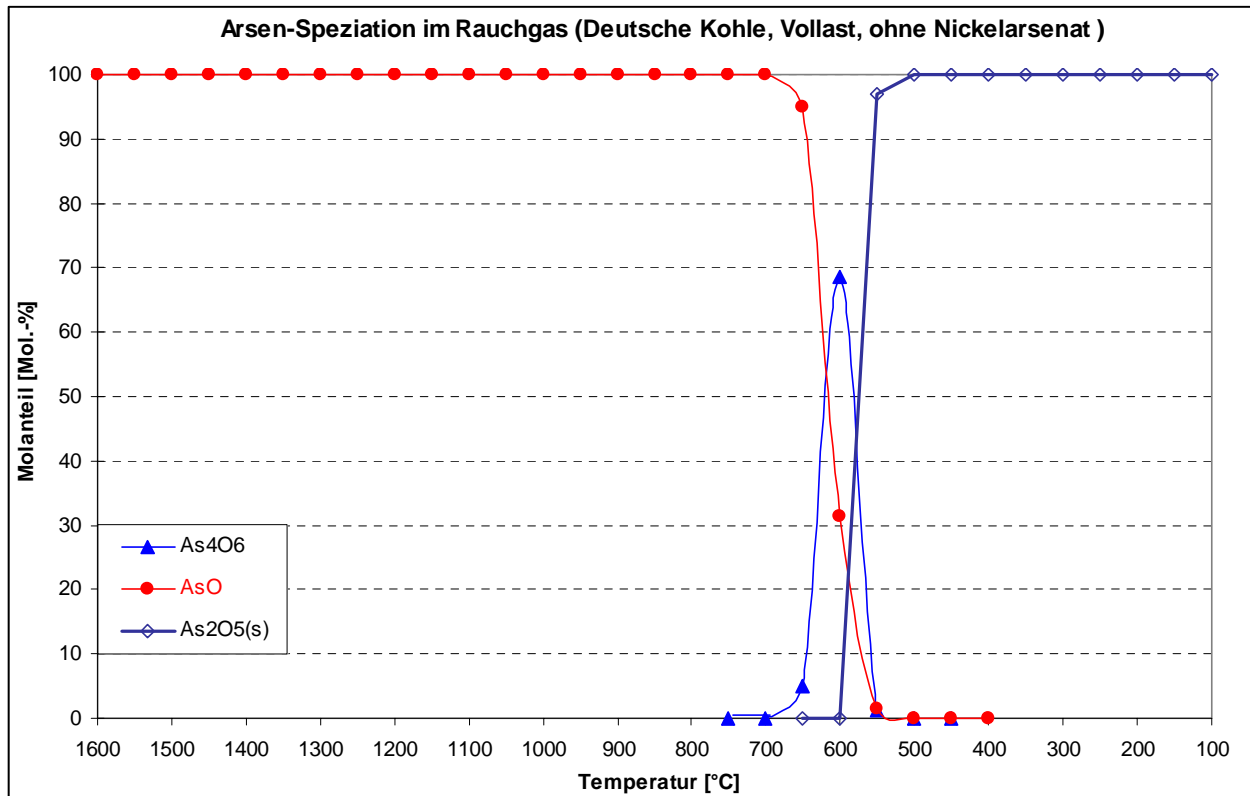


Abbildung 6-2: Berechneter Konzentrationsverlauf der Arsenverbindungen im Rauchgas ohne Berücksichtigung des Nickelarsenats (Deutsche Kohle (Göttelborn), Vollast)

<sup>1</sup> In [FRANSEN et al. 1994] wird das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den Verbindungen aus den Elementen C, H, O, N, S, Cl und *einem* Schwermetall (As, B, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Ga, Ge, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, V, Ti, Zn) unter reduzierenden (Luftzahl  $\lambda = 0,6$ ) bzw. oxidierenden (Luftzahl  $\lambda = 1,2$ ) Bedingungen untersucht. Darüber hinaus werden in [FRANSEN et al. 1994] die Ergebnisse der Untersuchungen von thermodynamischen Gleichgewichten bei der Kohleverbrennung bzw. -vergasung aus der Literatur zusammengefasst. In [VERHULST et al. 1996] wird ebenfalls das thermodynamische Gleichgewicht zwischen C, H, O, N, S, Cl und *einem* Spurenelement (Al, As, Cd, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, Zn) unter oxidierenden (Luftzahl  $\lambda = 1,45$ ) Bedingungen analysiert. Das thermodynamische Gleichgewicht wird bei An- und Abwesenheit vom Schwefel im System bestimmt.

### 6.2.1.3 Einfluß der Kohlesorte auf die Speziation des Arsens im Rauchgas

Die Bildungstemperaturen von  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$  und  $\text{As}_2\text{O}_5(\text{s})$  hängen von der Arsenkonzentration in der Kohle ab. Eine hohe Arsenkonzentration in der Kohle führt zu einem hohen Partialdruck des Arsen(II)-Oxids im Rauchgas. So beginnt die Kondensation des Arsens in Form von  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$  und die Bildung von  $\text{As}_2\text{O}_5(\text{s})$  bei der arsenreichen Kohle Götteborn bis zu ca.  $100^\circ\text{C}$  früher, als bei den anderen Kohlearten.

Der Molanteil von  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$  hängt vom Verhältnis der As- und Ni-Konzentration in der Kohle ab. Bei allen Kohlesorten außer der australischen Kohle liegt Nickel für die Bildung von Nickelarsenat im Überschuß vor. So liegt der Molanteil von  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$  zwischen ca. 1050 und  $300^\circ\text{C}$  bei 100 Mol.-%. Bei der australischen Kohle ist As im Überschuß. Hier beträgt der maximale Molanteil von  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$  ca. 73 Mol.-%.

Der Molanteil der Arsenhalogenide bleibt für alle Kohlesorten gering. Der Molanteil der Arsenhalogenide hängt mit der Halogenkonzentration der Kohle zusammen. So nimmt der Molanteil des Arsenchlorids in der Reihenfolge (deutsche Kohle ( $\text{Cl}_{\text{wf}} = 0,172$  Gew.-%) > australische Kohle ( $\text{Cl}_{\text{wf}} = 0,070$  Gew.-%) > südafrikanische Kohle ( $\text{Cl}_{\text{wf}} = 0,022$  Gew.-%) > kanadische Kohle ( $\text{Cl}_{\text{wf}} = 0,019$  Gew.-%)) ab.

Der Molanteil von Arsensulfid  $\text{As}_2\text{S}_2$  bleibt bei allen Kohlesorten gering. Die Verbindung ist unter den vorliegenden Bedingungen nicht stabil. Die Speziation des Arsens im Rauchgas ist damit unabhängig vom Schwefelgehalt in der Kohle (vgl. auch [VERHULST et al. 1996, S. 53]).

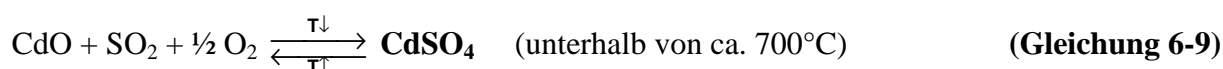
## 6.2.2 Speziation des Cadmiums im Rauchgas bei Vollast

### 6.2.2.1 Allgemeines Verhalten

Abbildung 6-3 stellt das Speziationsdiagramm für Cadmium exemplarisch für die deutsche Kohle dar. Bis zur Bildung von Cadmiumsulfat bei ca.  $700^\circ\text{C}$  liegt das Cadmium im Rauchgas ausschließlich elementar und als Cadmiumoxid  $\text{CdO}(\text{g})$  vor. Bei hoher Temperatur ist die vorherrschende Spezies das elementare Cadmium. Der Molanteil von Cadmiumoxid erhöht sich mit abnehmender Temperatur ( $1600^\circ\text{C}$ : ca. 1 Mol.-%;  $700^\circ\text{C}$ : ca. 10 Mol.-%) nach folgender Reaktionsgleichung:



Das Cadmiumsulfat  $\text{CdSO}_4(\text{s})$  bildet sich zwischen  $750$  und  $700^\circ\text{C}$  durch Sulfatisierung des Oxids. Cadmiumsulfat stellt die vorherrschende Verbindung bei Temperaturen unter  $700^\circ\text{C}$  dar:



Die Ergebnisse stimmen mit den thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen von [VERHULST et al. 1996] und [FRANSEN et al. 1994] gut überein. So bildet sich nach [FRANSEN et al.

1994, S. 124] und [VERHULST et al. 1996, S. 54] ebenfalls Cadmiumsulfat bei 700°C<sup>1</sup>. Allerdings ist Cadmiumchlorid CdCl<sub>2</sub>(g) die vorherrschende Verbindung zwischen 1000 und 600°C in [VERHULST et al. 1996] und zwischen 1000 und 850°C in [FRANSEN et al. 1994]. In beiden Arbeiten wurde Cadmium als einziges Schwermetall in den Berechnungen berücksichtigt. Die Reaktivität des Chlors gegenüber dem Cadmium ist hierdurch deutlich höher, als dies in dieser Arbeit festgestellt wird<sup>2</sup>.

Der Molanteil des Cadmiumsulfids CdS liegt maximal bei 10<sup>-9</sup> Mol.-% bei 1600°C und nimmt mit abnehmender Temperatur ab. Das Cadmiumsulfid wird mit sinkender Temperatur zunehmend oxidiert und verschwindet mit der Bildung von Cadmiumsulfat bei ca. 700°C:

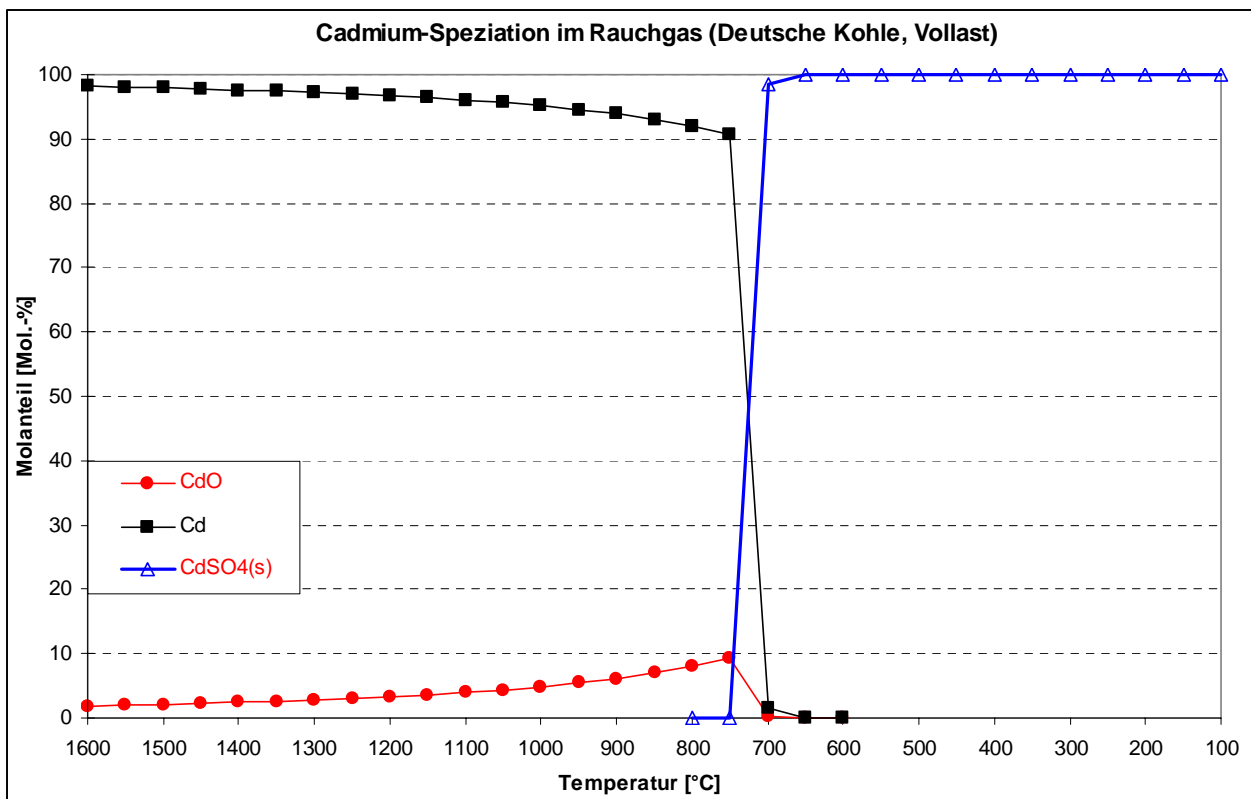


Abbildung 6-3: Berechneter Konzentrationsverlauf der Cadmiumverbindungen im Rauchgas (Deutsche Kohle (Göttelborn), Vollast)

<sup>1</sup> Hiermit stehen die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen. Diese geben einen Existenzbereich für Cadmiumsulfat an, der sich bis 1100°C erstreckt [GMELIN 1974]. Der Unterschied läßt sich vermutlich auf die Kinetik der Zersetzung des Sulfats zurückführen, die bei Temperaturen unterhalb von 1100°C zu langsam ist, um experimentell beobachtet zu werden.

<sup>2</sup> Die Berechnungen zeigen, daß das Chlor vorzugsweise mit Hg, Ni und Pb reagiert. Die Bildung von CdCl<sub>2</sub> fällt im Vergleich zu der von HgCl<sub>2</sub>, NiCl, NiCl<sub>2</sub> und PbCl<sub>2</sub> wenig ins Gewicht.

### 6.2.2.2 Einfluß der Kohlesorte auf die Speziation des Cadmiums im Rauchgas

Die Verteilung der Cadmiums auf die Verbindungen Cd(g), CdO(g) und CdSO<sub>4</sub>(s) im Rauchgas ist für alle Kohlesorten identisch. Die Cadmiumkonzentration ist für alle Kohlesorten annähernd gleich und steht im Verhältnis 1:10<sup>5</sup> zum Schwefelgehalt in der Kohle. Daher besteht kein Zusammenhang zwischen dem Schwefelgehalt der einzelnen Kohlesorten und der Bildungstemperatur von Cadmiumsulfat<sup>1</sup>.

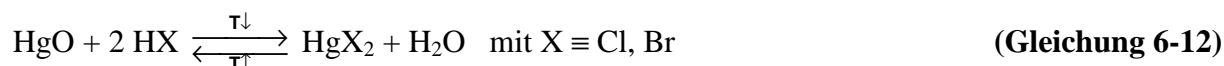
### 6.2.3 Speziation des Quecksilbers im Rauchgas bei Vollast

#### 6.2.3.1 Allgemeines Verhalten

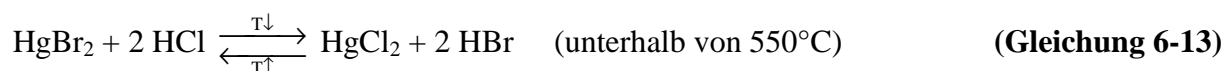
Das Speziationsdiagramm des Quecksilbers im Rauchgas wird in Abbildung 6-4 exemplarisch für die deutsche Kohle gezeigt. Das Quecksilber liegt bis 700°C elementar oder als Quecksilber(II)-Oxid HgO(g) vollständig gasförmig im Rauchgas vor. Der Molanteil von HgO(g) erhöht sich mit abnehmender Temperatur (1600°C: ca. 0,7 Mol.-%; 700°C: ca. 2,5 Mol.-%). Zwischen beiden Verbindungen herrscht das folgende Gleichgewicht:



Zwischen 700 und 600°C werden in Abhängigkeit von der Kohlesorte das elementare Quecksilber und das Quecksilber(II)-Oxid durch Halogenwasserstoff durch Quecksilber(II)-Chlorid HgCl<sub>2</sub>(g) und -Bromid HgBr<sub>2</sub>(g) verdrängt:



Der Molanteil von HgCl<sub>2</sub>(g) und HgBr<sub>2</sub>(g) erhöht sich gleichmäßig bis ca. 550°C. Unterhalb dieser Temperatur ist Quecksilber(II)-Chlorid die vorherrschende Verbindung. Dies geschieht nach folgender Reaktionsgleichung:



Die Stabilität höherer Oxidationsstufen des Quecksilbers nimmt mit abnehmender Temperatur zu. So ist der Molanteil von HgCl(g) und HgBr(g) bei Temperaturen über 1100°C höher als der von HgCl<sub>2</sub>(g) und HgBr<sub>2</sub>(g). Er bleibt insgesamt jedoch gering und schwankt zwischen 10<sup>-5</sup> (HgCl) und 10<sup>-6</sup> Mol.-% (HgBr).

---

<sup>1</sup> In [VERHULST et al. 1996, S. 51] wird bei Abwesenheit von Schwefel im System festgestellt, daß die erste kondensierte Phase mit der Verfestigung von Cadmiumchlorid CdCl<sub>2</sub>(g) unter 300°C statt mit der Bildung von CdSO<sub>4</sub>(s) auftritt.

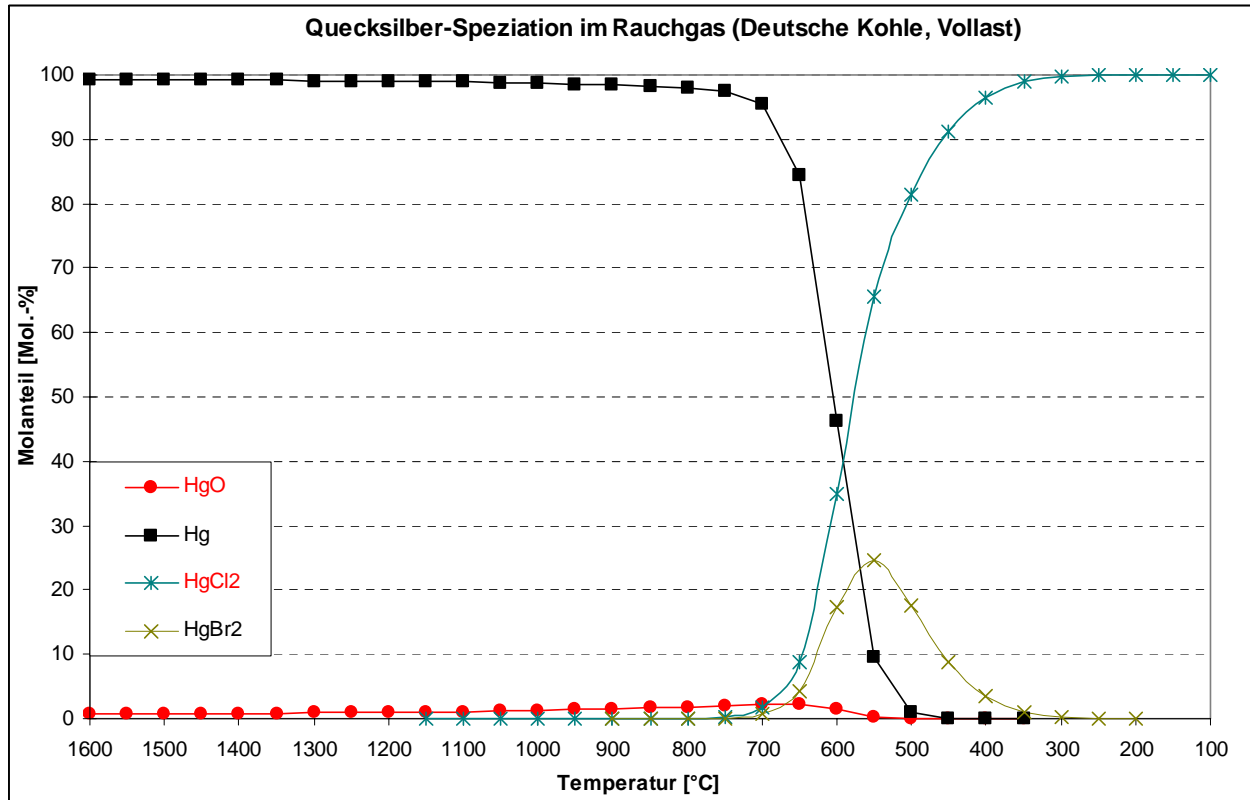
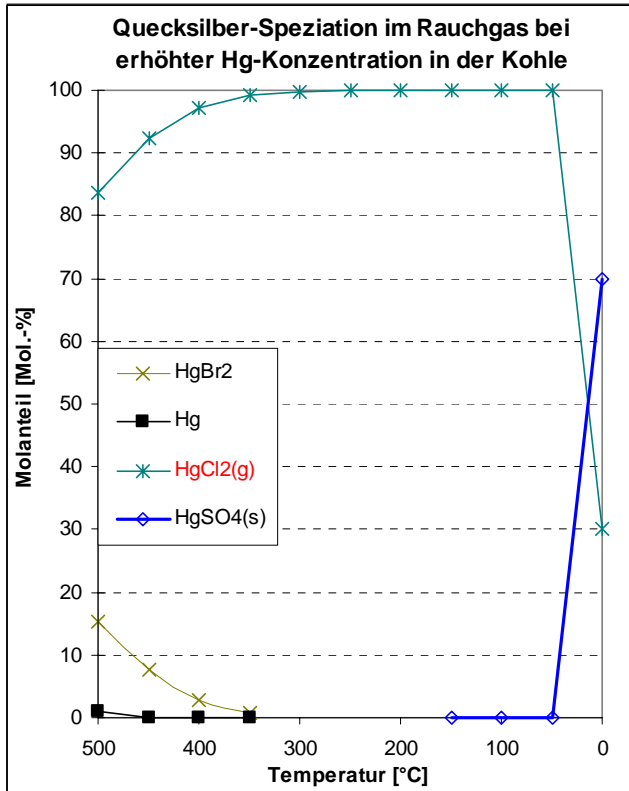


Abbildung 6-4: Berechneter Konzentrationsverlauf der Quecksilberverbindungen im Rauchgas (Deutsche Kohle (Göttelborn), Vollast)

Das Quecksilbersulfid HgS und -hydrid HgH sowie die Fluoride und Iodide von Quecksilber(I) sind über dem ganzen Temperaturbereich instabil (Molanteil <math>10^{-8}</math> Mol.-%). Der Molanteil der Quecksilber(II)-Fluoride und -Iodide erhöht sich bis ca. 500°C (Molanteil von maximal  $10^{-4}$  Mol.-% für HgI<sub>2</sub>) und sinkt mit der Bildung von HgCl<sub>2</sub>(g) (vgl. Gleichung 6-13).

Die Verdrängung von Quecksilber(II)-Chlorid HgCl<sub>2</sub>(g) durch das Quecksilbersulfat HgSO<sub>4</sub>(s), die in [FRANSEN et al. 1994] und [VERHULST et al. 1996] angegeben wird, erfolgt bei erhöhter Quecksilberkonzentration in der Kohle bei einer Temperatur von ca. 100°C (vgl. Abbildung 6-5). Dies geschieht nach folgender Reaktionsgleichung:





**Abbildung 6-5:** Konzentrationsverlauf der Quecksilberverbindungen im Rauchgas (Quecksilberkonzentration der deutschen Kohle mit 100 multipliziert)

Die ermittelte Verteilung der Quecksilberspezies im Rauchgas stimmt mit den Ergebnissen von [FAHLKE 1994], [FRANSEN et al. 1994] und [VERHULST et al. 1996] überein. In [FAHLKE 1994] bildet sich bei einer Temperatur um 100°C flüssiges  $\text{HgCl}_2(\text{f})$  statt  $\text{HgSO}_4(\text{s})$ .

Nach den thermodynamischen Ergebnissen müßte das Quecksilber in der Gasphase bei einer Temperatur von ca. 140°C vollständig als  $\text{Hg}(\text{II})$  vorliegen. Bei der experimentellen Untersuchung der Quecksilberspeziation der Gasphase wird jedoch ein von der Chlorkonzentration in der Kohle abhängiger Massenanteil an  $\text{Hg}(\text{0})$  nachgewiesen (vgl. Abschn. 5.3.3). Weiterhin schwankt der partikelgebundene Quecksilber-Massenanteil (hier als  $\text{HgSO}_4(\text{s})$  ausgedrückt) im experimentellen Ergebnis in einem weiten Bereich. Dies führt zu dem Schluß, daß es im Rauchgas nicht zur einer vollständigen Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts kommt. Bei Quecksilber sind Adsorptionsvorgänge an der Flugasche von hoher Bedeutung (vgl. Abschn. 3.1), die durch die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen nicht erfaßt werden (vgl. auch [GUTBERLET 1992]).

### 6.2.3.2 Einfluß der Kohlesorte auf die Speziation des Quecksilbers im Rauchgas

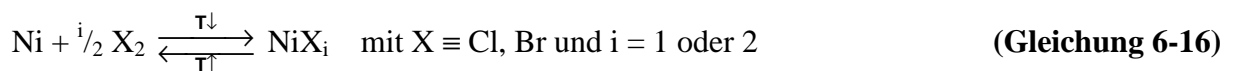
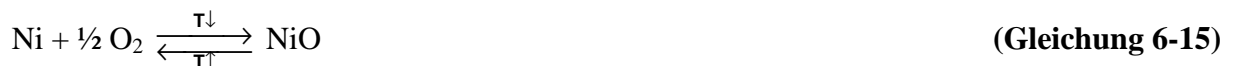
Die Temperatur der Verdrängung von  $\text{Hg}(\text{g})$  und  $\text{HgO}(\text{g})$  durch  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  und  $\text{HgBr}_2(\text{g})$  nimmt mit steigender Chlor- und Bromkonzentration in der Kohle zu. So beträgt sie 700°C bei der deutschen Kohle, zwischen 650 und 600°C für die australische und die südafrikanische Kohle und 550°C für die kanadische Kohle.



## 6.2.4 Speziation des Nickels im Rauchgas bei Vollast

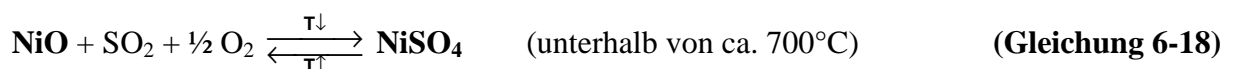
### 6.2.4.1 Allgemeines Verhalten

Abbildung 6-6 stellt exemplarisch für die deutsche Kohle das Speziationsdiagramm des Nickels im Rauchgas dar. Oberhalb von ca. 1500°C liegt das Nickel vornehmlich gasförmig als Nickeloxid NiO(g) sowie elementar als Ni(g) vor. Weitere Nickelverbindungen stellen NiCl(g), NiCl<sub>2</sub>(g) sowie NiBr(g) dar. Die Gleichgewichte zwischen diesen Verbindungen lassen sich durch folgende Reaktionsgleichungen beschreiben:



Die Kondensation von Nickeloxid NiO erfolgt zwischen 1550 und 1450°C in Abhängigkeit von der Kohlesorte. Durch die Bildung von NiO(s) verschwinden die Verbindungen Ni(g), NiCl(g), NiCl<sub>2</sub>(g) und NiBr(g). Der Molanteil von NiO(s) reduziert sich durch die Bildung von Nickelarsenat nach Gleichung 6-2 bei einer Temperatur zwischen 1150 und 1050°C in Abhängigkeit von der Kohlesorte. Der Molanteil von NiO(s) schwankt zwischen ca. 95 Mol.-% (deutsche und australische Kohle) und 100 Mol.-% (kanadische und südafrikanische Kohle). Das Nickel liegt für alle Kohlesorten außer der australischen Kohle Lilyvale für die Bildung von Nickelarsenat im Überschuß vor (vgl. Abschn. 6.2.1). Daher beträgt hier der Molanteil vom Nickelarsenat maximal 58 Mol.-% (deutsche Kohle).

Für alle Kohlesorten außer Lilyvale wird das Nickeloxid unterhalb von ca. 700°C vollständig sulfatisiert<sup>1</sup>:



Bei der australischen Kohle verschwindet das Nickeloxid unterhalb von 1150°C vollständig durch die Bildung von Nickelarsenat, da für diese Kohle Arsen für die Bildung von Nickelarsenat im Überschuß vorliegt (vgl. Anhang 19). Die Verdrängung von NiO(s) durch Ni<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> führt zu einer Erhöhung des Molanteils von NiCl<sub>2</sub> zwischen 1150 und 950°C, die sich durch Gleichung 6-17 erklären läßt.

Zwischen 300 und 200°C zersetzt sich das Nickelarsenat in NiO(s) und As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(s) (vgl. Abschn. 6.2.1.1, Gleichung 6-2). Das Nickeloxid wird anschließend sulfatisiert nach Gleichung 6-18. Das Sulfat NiSO<sub>4</sub>(s) ist gegenüber dem Oxid NiO(s) thermodynamisch stabiler. Daher nehmen die Molanteile der gasförmigen Verbindungen Ni, NiO, NiCl, NiCl<sub>2</sub> und NiBr, die unterhalb von 1500°C zugunsten des NiO(s) verschwinden, noch stärker mit der Bildung des Nickelsulfats

---

<sup>1</sup> In [GMELIN 1974] erstreckt sich der experimentelle Existenzbereich von Nickelsulfat bis 900°C. Die Kinetik der Zersetzung ist vermutlich unterhalb von 900°C zu langsam, um experimentell beobachtet zu werden.

unterhalb von 650°C (250°C für die australische Kohle) ab. Der Molanteil der weiteren Nickelhalogenide wie Nickelfluorid NiF(g) und Nickeliodid NiI(g), der maximal bei 0,004 Mol.-% bei ca. 1500°C liegt, folgt der selben Entwicklung.

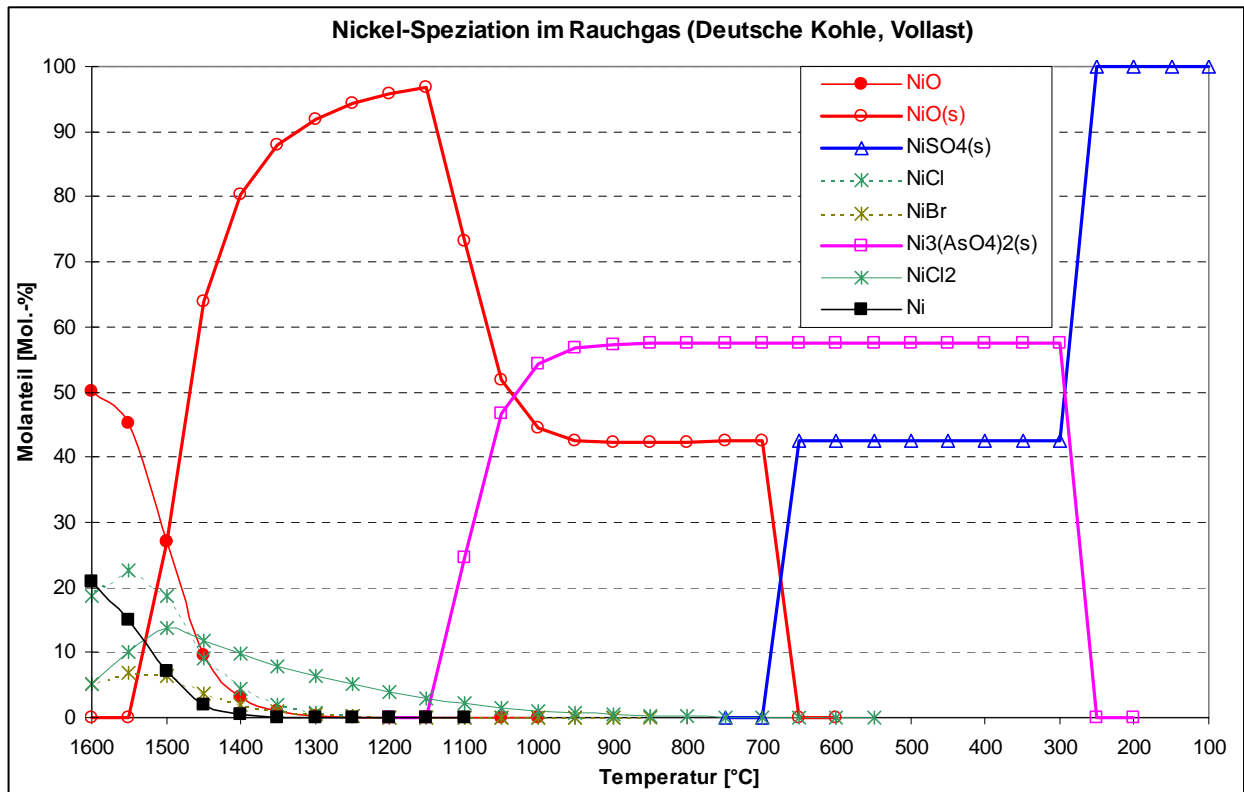


Abbildung 6-6: Berechneter Konzentrationsverlauf der Nickelverbindungen im Rauchgas (Deutsche Kohle (Göttelborn), Vollast)

### 6.2.4.2 Einfluß der Kohlesorte auf die Speziation des Nickels im Rauchgas

Die Bildungstemperatur der ersten kondensierten Nickelverbindung NiO(s) nimmt mit steigender Nickelkonzentration in der Kohle zu. Mit zunehmendem Partialdruck des Nickeloxids NiO(g) im Rauchgas wird der Dampfdruck bei einer höheren Temperatur erreicht. So beträgt die Bildungstemperatur des NiO(s) 1550°C für die deutsche, südafrikanische und kanadische Kohle, und 1450°C für die australische Kohle.

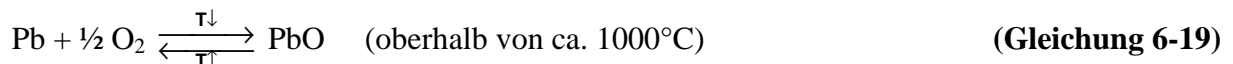
Die Verdrängung von NiO(s) durch Ni<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> hängt vom Verhältnis der As- und Ni-Konzentration in der Kohle ab. Bei kleinem Ni:As Verhältnis (Ni:As = 2 für die deutsche Kohle; Ni:As = 0,9 für die australische Kohle) erfolgt die Bildung von Ni<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bei höheren Temperaturen. Desweiteren ist der maximal erreichbare Molanteil von Ni<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> höher als bei einem großen Ni:As Verhältnis, wie dies bei der kanadischen bzw. südafrikanischen Kohle der Fall ist (Ni:As = 5 bzw. 7).

Der Molanteil der Nickelchloride und -bromide oberhalb von 1500°C hängt von der Chlor- und Bromkonzentration in der Kohle ab. So beträgt die Summe der Molanteile von NiCl(g) und NiBr(g) maximal 32 Mol.-% für die deutsche Kohle und 5 mol.-% für die kanadische Kohle.

## 6.2.5 Speziation des Bleis im Rauchgas bei Vollast

### 6.2.5.1 Allgemeines Verhalten

Abbildung 6-7 stellt das Speziationsdiagramm für Blei exemplarisch für die deutsche Kohle dar. Oberhalb einer Temperatur zwischen 1000 und 850°C in Abhängigkeit von der Kohlesorte ist die vorherrschende Verbindung im Rauchgas das Bleioxid PbO(g). Der Molanteil des elementaren Bleis Pb(g) ist maximal bei einer Temperatur von 1600°C und erreicht unabhängig von der Kohlesorte ca. 8 Mol.-%. Das elementare Blei Pb(g) wird mit abnehmender Temperatur zunehmend oxidiert:

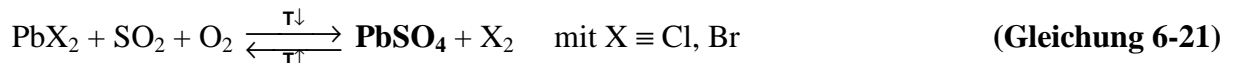


Unterhalb einer Temperatur von zwischen 1100 und 900°C wird das Bleioxid PbO(g) durch die Blei(II)-Chloride und -Bromide (insbesondere PbX<sub>2</sub> mit X ≡ Cl, Br) verdrängt:

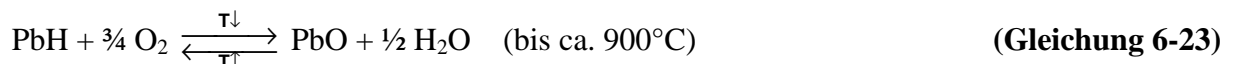


Der Molanteil von PbCl(g) und PbBr<sub>2</sub>(g) beträgt zwischen 2 und ca. 7 Mol.-%. Der Molanteil von PbCl<sub>2</sub>(g) kann bis zu 95 Mol.-% für die deutsche Kohle erreichen. Die Stabilität höherer Oxidationsstufen nimmt mit abnehmender Temperatur zu. So erreicht der Molanteil des Blei(I)-Chlorids sein Maximum bei Temperaturen, die zwischen 50 und 200°C höher liegen als für das Maximum des Blei(II)-Chlorids.

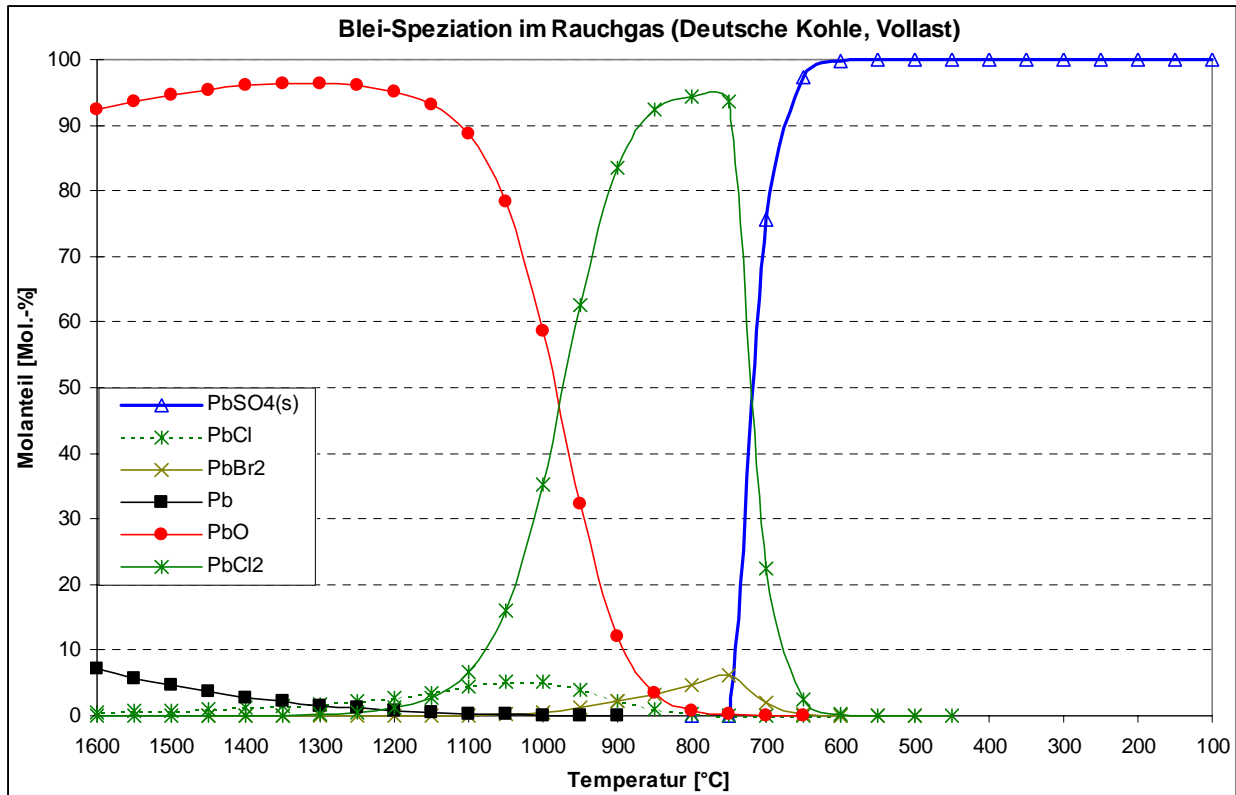
Unterhalb von ca 700°C ist Bleisulfat PbSO<sub>4</sub>(s) die vorherrschende Verbindung. Es bildet sich durch Sulfatisierung des Blei(II)-Halogenide:



Der Molanteil von PbS und PbH im Rauchgas bleibt marginal. Er ist maximal bei 1600°C (PbS: 3·10<sup>-6</sup> Mol.-%; PbH: 2·10<sup>-4</sup> Mol.-%) und nimmt mit abnehmender Temperatur durch Oxidation der beiden Verbindungen weiter ab:



Die Ergebnisse stimmen mit denen der beiden Untersuchungen [FRANDSEN et al. 1994, S. 130] bzw. [VERHULST et al. 1996, S. 54] überein.



**Abbildung 6-7:** Berechneter Konzentrationsverlauf der Bleiverbindungen im Rauchgas (Deutsche Kohle (Göttelborn), Vollast)

### 6.2.5.2 Einfluß der Kohlesorte auf die Speziation des Bleis im Rauchgas

Die Verdrängung des  $\text{PbO(g)}$  durch das  $\text{PbCl}_2\text{(g)}$  hängt entscheidend vom Chlorgehalt der Kohle ab. So erfolgt die Verdrängung des  $\text{PbO(g)}$  bereits ab  $1100^\circ\text{C}$  für die deutsche Kohle, ab  $1000^\circ\text{C}$  für die australische Kohle und ab  $900^\circ\text{C}$  für die südafrikanische und die kanadische Kohle. Der Temperaturbereich, in dem  $\text{PbCl}_2$  die vorherrschende Verbindung im Rauchgas darstellt, erstreckt sich für die deutsche Kohle von  $1000$  bis  $750^\circ\text{C}$ . Dieser Temperaturbereich liegt hingegen bei der südafrikanischen und kanadischen Kohle zwischen  $825$  und  $775^\circ\text{C}$ . Der maximal erreichbare Molanteil des Blei(II)-Chlorids hängt ebenfalls vom Chlorgehalt der Kohle ab. So beträgt er  $95$  Mol-% bei der deutschen Kohle und ca.  $57\%$  für die kanadische Kohle. Schließlich bildet sich Bleisulfat bei der deutschen und australischen Kohle bei niedrigeren Temperaturen als bei der südafrikanischen und kanadischen Kohle (Molanteil von  $99,99$  Mol-% bei  $600$  statt  $650^\circ\text{C}$ ).

### 6.2.6 Speziation der Schwermetalle im Rauchgas bei Teillast

Um den Gehalt an Kohlenmonoxid im Rauchgas und den Anteil an unverbranntem Kohlenstoff in der Flugasche selbst bei geringen Brennstoffmassenströmen gering zu halten, wird der Kessel im Teillastzustand mit einem erhöhten Luftvolumenstrom gefahren. Hierdurch steigt der Sauerstoffgehalt im Rauchgas von ca. 4 Vol.-% bei Vollast auf ca. 9 Vol.-% bei Teillast [GKM 1993] an. Hier werden die Auswirkungen einer Erhöhung des Sauerstoffgehalts auf die Verteilung der Schwermetalle und deren Verbindungen, insbesondere der Oxide und Sulfate, im Rauchgas untersucht. Die Ergebnisse sind für die betrachteten Schwermetalle exemplarisch für die deutsche Kohle im Anhang 18 dargestellt.

Das bei höheren Temperaturen vorherrschende Gleichgewicht zwischen dem elementaren Schwermetall und dessen Oxid:



wird bei Teillastzustand für Cd, Hg, Ni und Pb in Richtung (1) verschoben. So ist der Molanteil des Schwermetalloxids bei jeder Temperatur höher im Teillast- als im Vollastzustand. Bei Arsen ist das Gleichgewicht zwischen 1600°C und 1100°C sowohl bei Vollast als auch bei Teillast nahezu vollständig in Richtung (1) verschoben.

Desweiteren ist die Verdrängung der Schwermetalloxide durch die gasförmigen Halogene bei Teillast weniger ausgeprägt als bei Vollast. So ist das Gleichgewicht:



für die Schwermetalle Hg, Ni und Pb bei Teillast weniger in Richtung (1) verschoben. Dies läßt sich insbesondere für die Schwermetallchloride und -bromide feststellen, die jedoch nicht die einzige vorherrschende Verbindung im Rauchgas darstellen. So liegt der Molanteil von HgBr<sub>2</sub>, (NiBr + NiCl + NiCl<sub>2</sub>) und (PbCl + PbBr<sub>2</sub>) bei Teillast zwischen 3 und 10 Mol.-%-Punkte unterhalb des Wertes bei Vollast.

### 6.2.7 Interpretation der Ergebnisse

Die thermodynamischen Berechnungen zeigen, daß die Verteilung der Schwermetalle und der Verbindungen im Rauchgas nahezu unabhängig von der Kohlesorte und dem Lastzustand ist. So verändern sich die Ergebnisse nur geringfügig trotz Variation der Sauerstoffkonzentration im Rauchgas um einen Faktor 2, des Gehalts an Schwefel in der Kohle um einen Faktor 3, des Chlors um einen Faktor 9 und des Broms um einen Faktor 7. Erklärung hierfür ist der Überschuß an Sauerstoff, Schwefel, Chlor und Brom in allen Kohlesorten gegenüber den Schwermetallen. Wird dieser Überschuß in einer Kohlesorte kleiner, werden kleine Veränderungen in der Speziation der Schwermetalle festgestellt. Dies tritt beispielsweise bei hoher Schwermetall-

konzentration (z.B. bei Ni, Pb) und geringem Chlorgehalt auf. Die eigenen Berechnungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit Ergebnissen aus der Literatur, die jedoch unter anderen Annahmen ermittelt wurden. Abbildung 6-8 stellt zusammenfassend die ermittelten Hauptverbindungen der betrachteten Schwermetalle im Rauchgas dar.

		Temperatur des Rauchgases			
		1600°C	750°C	→	100°C
<b>As:</b>	AsO	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$		$\text{As}_2\text{O}_5(\text{s})$	
<b>Cd:</b>	Cd, CdO			$\text{CdSO}_4(\text{s})$	
<b>Hg:</b>	Hg, HgO		$\text{HgBr}_2$	$\text{HgCl}_2$	( $\text{HgSO}_4(\text{s})$ )
<b>Ni:</b>	Ni, NiO $\text{NiCl}_i$ $\text{NiBr}_i$	$\text{NiO}(\text{s})$	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{s})$		$\text{NiSO}_4(\text{s})$
<b>Pb:</b>	Pb PbO	PbCl	$\text{PbCl}_2$	$\text{PbBr}_2$	$\text{PbSO}_4(\text{s})$

**Abbildung 6-8:** Zusammenfassung der thermodynamischen Berechnungen (die Verbindungen sind in der Mitte des zugehörigen Temperaturbereiches dargestellt;  $i = 1, 2$ )

Die Speziation der Schwermetalle im Rauchgas läßt keinen Rückschluß auf ihr Anreicherungsverhalten, das im Rahmen dieser Arbeit experimentell untersucht wird, zu. Jedoch zeigt sich auch hier, daß von einer veränderten Kohlezusammensetzung kein signifikanter Einfluß auf das Vorliegen bestimmter Spezies ausgeht. Dies bestätigt die experimentellen Beobachtungen für die partikelgebundenen Schwermetalle.

## **7 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen**

### **7.1 Zusammenfassung der Arbeit**

#### **7.1.1 Ziel der Untersuchung**

Ziel der Arbeit ist die Aufklärung des Verhaltens von Schwermetallen in Kohlenstaubfeuerungen bei der Verfeuerung verschiedener Kohlesorten, insbesondere von Importkohle, und bei verschiedenen Lastzuständen. Hierzu werden experimentelle Untersuchungen an einer Großfeuerungsanlage im Normalbetrieb durchgeführt. Größen, die experimentell nicht ermittelt werden können, wie z. B. die Schwermetallspeziation im Rauchgas, werden durch Berechnungen ermittelt.

Die vorliegende Arbeit stellt eine erhebliche Erweiterung der bisherigen Datengrundlage zum Verhalten von Schwermetallen in Feuerungsanlagen dar. Sie ermöglicht erstmals ein Gesamtbild des Verhaltens von Schwermetallen unter variierenden Betriebsbedingungen. Die Ergebnisse der Arbeit verbessern die Genauigkeit von Berechnungsmethoden zur Ermittlung von Schwermetallemissionen aus der Kohleverbrennung. Weiterhin können die daraus gewonnenen Erkenntnisse gezielt zur Beeinflussung der Schwermetallströme in Kohlefeuerungen eingesetzt werden.

#### **7.1.2 Vorgehensweise**

In der **experimentellen Arbeit** wird die Änderung der Verteilung der Schwermetalle Arsen, Cadmium, Nickel und Blei sowie des partikelgebundenen und gasförmigen Quecksilbers auf die Verbrennungsprodukte Grobasche, Flugasche und Rauchgas bei einer Steinkohle-Trockenfeuerung untersucht. Hierbei wird sowohl die Kohleart als auch der Lastzustand variiert. Die Messungen werden am Kessel 19 des GKM (Leistung 1150 MW<sub>th</sub>) durchgeführt.

Die experimentelle Arbeit teilt sich in zwei Schritte: Erstens wird eine Klassifizierung der im Kessel 19 verfeuerten Kohlesorten und zweitens werden die Elementbilanzen um den Kessel durchgeführt.

**1) Kohleklassifizierung:** Zur Auswahl repräsentativer Kohlesorten mit möglichst unterschiedlichen Eigenschaften wird eine Klassifizierung nach 12 Parametern der verfeuerten Kohlen aus 22 Zechen durchgeführt. Die Klassifizierung dient der Bildung von insgesamt fünf Kohlegruppen, wobei die Kohlesorten innerhalb einer Gruppe vergleichbare Eigenschaften im Hinblick auf das Verhalten der Schwermetalle bei der Verbrennung erwarten lassen.

**2) Durchführung der Elementbilanzen um den Kessel:** Es werden 22 Elementbilanzen um den Kessel während der Verfeuerung von 14 unterschiedlichen Kohlensorten bzw. Kohlemischungen aus maximal 2 Kohlen aus dem Ruhr- bzw. Saargebiet, Südafrika, Kanada, Kolumbien und Australien für die betrachteten Schwermetalle erstellt. So werden erstmals um einen Kessel eine große Anzahl von Bilanzierungen unter verschiedenen Betriebsbedingungen durchgeführt. Die Kohlesorten werden hierbei aus den 5 ermittelten Kohlegruppen ausgewählt. Hiermit kann sichergestellt werden, daß die für die Durchführung der Bilanzierungen ausgewählten Kohlen die größtmöglichen Unterscheidungsmerkmale innerhalb des gegebenen Brennstoffbandes besitzen. Das Schwermetallverhalten wird somit für ein breites Brennstoffband untersucht.

Es werden Rohkohle-, Grobasche-, Flugasche- und Rohgasproben genommen und auf ihre Schwermetallkonzentrationen hin analysiert. Bei der Flugascheprobenahme werden sowohl eine Gesamtstaubprobe als auch eine nach der Partikelgröße fraktionierte Staubprobe zur Ermittlung der korngrößenabhängigen Schwermetallkonzentration genommen. Das im Rauchgas vorhandene gasförmige Quecksilber(II)-Chlorid wird an einem basischen Anionenaustauscher adsorbiert. Die weiteren Quecksilberspezies werden von der nachgeschalteten Iodkohle erfaßt.

In der **theoretischen Arbeit** wird die Speziation der Schwermetalle Arsen, Cadmium, Quecksilber, Nickel und Blei im Rauchgas mittels thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen ermittelt. Eine derartige Untersuchung wird hier erstmals für eine variierende Kohle- bzw. Rauchgaszusammensetzung durchgeführt. Die thermodynamischen Berechnungen erfolgen für je eine südafrikanische, deutsche, australische und kanadische Kohle und zwei verschiedene Lastzustände (100 und 40 % Last). Hierdurch wird insbesondere untersucht, welchen Einfluß eine variierende Sauerstoff-, Schwefel-, Halogen- und Schwermetallkonzentration in der Kohle auf die Verteilung der Schwermetalle und deren Verbindungen im Rauchgas ausübt. Die Temperatur wird in den Berechnungen in einem Bereich von 1600 bis 100°C variiert, um das Schwermetallverhalten während der Abkühlung der Rauchgase zu analysieren. Das Gleichgewichtsmodell wird für die Betriebsbedingungen des Kessels 19 des GKM entwickelt. Die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen erfolgen nach der Methode der Minimierung der Gibbsschen Enthalpie mit Hilfe des Fließschema-Simulationsprogrammes ASPEN PLUS®.

### 7.1.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse sind zusammenfassend in Tabelle 7-1 dargestellt.

**Einfluß des Rußblasens auf die Ergebnisse der Bilanzierung:** Der Einfluß des Rußblasens während der Flugstaubprobenahme auf die Ergebnisse der Bilanzierungen wird untersucht. Das Rußblasen zeigt einen geringen Einfluß auf die Bilanzierungsergebnisse, insbesondere auf die Schwermetallkonzentrationen im Flugstaub, so daß die Schwermetallbilanzierungen im Normalbetrieb mit Rußblasen durchgeführt werden können.



**Wiederfindungsraten und Fehlerrechnung:** Für ausgewählte Bilanzierungen wird eine umfassende schwermetallspezifische Fehlerrechnung durchgeführt. Die Schwankungsbreite der Wiederfindungsraten beträgt für die Bilanzierung sowohl für die Gesamtstaubprobe als auch für die fraktionierte Staubprobe bis zu ca.  $\pm 40$  %-Punkte. Hier spielen die Genauigkeit und Präzision der chemischen Analyse der Kohle eine besondere Rolle. Auf der Grundlage dieser Fehlerrechnung werden diejenigen Bilanzierungen ausgewertet, die eine Wiederfindungsrate für die Schwermetalle zwischen 67 % und 150 % aufweisen. Für die Elemente Cd, Ni und Pb liegen fast alle Wiederfindungsraten in diesem Bereich. Für die leichter flüchtigen Elemente As und Hg liegen trotz z. T. großer Schwankungen in der Schwermetallkonzentration der Proben die meisten der Wiederfindungsraten in den vorgegebenen Grenzen.

**Gasförmige Quecksilberfracht:** Bei der Untersuchung der gasförmigen Quecksilberfracht wird eine Erhöhung des Massenanteils des gasförmigen Quecksilber(II)-Chlorids im Rauchgas bei zunehmendem Chlorgehalt der Kohle beobachtet. Der Massenanteil des gasförmigen Quecksilbers an der gesamten Quecksilberfracht über die Rauchgase (partikelgebunden und gasförmig) hängt allerdings von weiteren Flugasche- bzw. Kohleeigenschaften ab. Hier stellt sich der Erdalkaligehalt der Kohle, insbesondere der Calciumgehalt, als wesentlicher Einflußfaktor für die Einbindung des gasförmigen Quecksilbers in die Flugasche heraus. Die Einbindung von Quecksilber in die Flugasche kann dabei bis zu 85 Gew.-% der Quecksilberfracht betragen, die den Kessel mit dem Rohgas verläßt.

**Einbindung der Schwermetalle in die Grobasche:** Die Einbindung der Schwermetalle in die Grobasche nimmt mit abnehmenden Dampfdrücken zu. So wird für Quecksilber die niedrigste Einbindung in die Grobasche beobachtet. Für Nickel wird hingegen die höchste Einbindung in die Grobasche festgestellt. Die Einbindung von Nickel und Blei folgen der der Kohleasche. Insgesamt kann es aufgrund der geringen Unterschiede im Einbindeverhalten der Schwermetalle zwischen den einzelnen Kohlesorten kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der chemischen Kohlezusammensetzung und den Einbindegraden erkannt werden. Für zwei Kohlen mit erhöhter Verschlackungs- und Verschmutzungsneigung wird jedoch eine etwas höhere Einbindung der Elemente Nickel und Blei sowie der Kohleasche in die Grobasche beobachtet.

**Partikelgrößenabhängige Anreicherung der Schwermetalle in der Flugasche:** Die Anreicherung des Nickels in der Flugasche ist für Partikel im Mikrometerbereich weniger ausgeprägt als für die Elemente Arsen, Cadmium und Blei. Das partikelgebundene Quecksilber zeigt von allen hier betrachteten Schwermetallen über dem gesamten Partikelgrößenspektrum die geringste Anreicherung. Aus dem Vergleich der Schwermetallanreicherung in der Flugasche bei Voll-, Teillast- und Anfahrbetrieb läßt sich darüber hinaus festhalten, daß die Anreicherungsprofile bei Vollast die maximal erreichbare Konzentration der Schwermetalle in der Flugasche ergeben. Da der Massenanteil feiner Staubpartikel in der Flugasche während der Laststeigerung zunimmt, führt der Vollastzustand zum maximalen Austrag an Schwermetallen aus dem Kessel über die Rauchgase. Die schwermetallspezifischen Anreicherungsprofile zeigen trotz der ausgeprägten Unterschiede in den chemisch-physikalischen Eigenschaften der untersuchten Kohlen keine kohlespezifischen Tendenzen, insbesondere ist kein eindeutiger Unterschied im Schwermetallverhalten zwischen Importkohlen und einheimischen Kohlen sowie zwischen reinen und gemischten Kohlesorten zu beobachten. Dies bestätigt den bei der Untersuchung der Schwermetall-

einbindung in die Grobasche beobachteter Trend. Hingegen können schwermetallspezifische Anreicherungsprofile abgeleitet werden, die das Anreicherungsverhalten der Schwermetalle für alle Kohlesorten charakterisieren.

**Berechnung der Schwermetallfrachten über die verschiedenen Staubfraktionen des Rohgasstaubes und über die weiteren Stoffströme der Kraftwerksanlage:** Für jedes Schwermetall wird aus den experimentellen Ergebnissen eine von der Kohlesorte unabhängige Abbildungsvorschrift für die partikelgrößenabhängige Anreicherung entwickelt. Zusätzlich wird auf Basis der experimentell ermittelten Korngrößenverteilungen eine für alle Bilanzierungen repräsentative Partikelgrößenverteilung bestimmt. Auf der Basis dieser Abbildungsvorschriften werden mittels eines im Rahmen einer vorherigen Untersuchung entwickelten Schwermetallverteilungsmodells die Beiträge einzelner Staubfraktionen zum Schwermetallaustrag aus dem Kessel ermittelt. Auf der Grundlage der experimentell bestimmten minimalen und maximalen Anreicherung wird die Schwankungsbreite des partikelgebundenen Schwermetallaustrags bestimmt. Über den Fraktionsabscheidegrad der dem Kessel nachgeschalteten Rauchgasreinigungsanlagen wird der Austrag der partikelgebundenen Schwermetalle über die einzelnen Reststoffe Elektrofilterstaub, Reststoffe aus der Rauchgasentschwefelung und Reingas ermittelt.

**Modellierung der Schwermetallspeziation im Rauchgas:** Die Ergebnisse der thermodynamischen Modellierung sind in erster Linie element- und temperaturabhängig. Es zeigt sich eine geringe Sensitivität der elementspezifischen Verhaltensweisen im Rauchgas gegenüber einer Variation der Kohlesorte und des Lastzustandes. So verändern sich die im Rauchgas vorliegenden Schwermetallverbindungen nur geringfügig trotz Variation der Sauerstoffkonzentration im Rauchgas um einen Faktor 2, des Gehalts an Schwefel in der Kohle um einen Faktor 3, des Chlors um einen Faktor 9 und des Broms um einen Faktor 7 zwischen den betrachteten Kohlesorten und Lastzuständen. Es werden Verschiebungen der Bildungstemperatur von einzelnen Schwermetallverbindungen um maximal 150 K in Abhängigkeit von der Konzentration des betrachteten Elementes sowie des Schwefel-, Chlor- oder Bromgehalts in der Kohle beobachtet. Im Teillastzustand wird eine Erhöhung des Molanteils der Schwermetalloxide zulasten z. B. von elementar vorliegendem Schwermetall oder der Schwermetallchloride und -bromide festgestellt.

## 7.2 Übertragbarkeit der Ergebnisse

In diesem Abschnitt wird auf die Übertragbarkeit der Ergebnisse der theoretischen und experimentellen Arbeit auf weitere Anlagen zur Kohleverbrennung eingegangen. Bei der Analyse der **Übertragbarkeit der experimentellen Ergebnisse** muß zwischen den Ergebnissen bzgl. der gasförmigen Quecksilberfracht und der partikelgebundenen Schwermetallfracht unterschieden werden (vgl. Tabelle 7-1).

**1) Gasförmige Quecksilberfracht:** Es wird beobachtet, daß der gasförmige Quecksilbermassenanteil stark von der Kohlezusammensetzung, insbesondere dem Chlor- und Calciumgehalt der Kohle beeinflusst wird. Auch aufgrund anderer Untersuchungen zum Quecksilberverhalten kann festgestellt werden, daß dies auch für weitere Anlagen zur Kohleverbrennung gilt.

Für eine Übertragung der Ergebnisse auf andere Kohlefeuerungen ist jedoch eine anlagenspezifische Untersuchung des Verhaltens von Quecksilber erforderlich, da neben Brennstoffeigenschaften auch Anlageneigenschaften und die Verbrennungsführung (z. B. der Abbrand der Kohlepartikel) eine entscheidende Rolle spielen.

**2) Partikelgebundene Schwermetallfracht:** Bei der Variation der Kohlesorte wird festgestellt, daß der Austrag der partikelgebundenen Schwermetalle As, Cd, Ni und Pb über die Grobasche und über die Flugasche für alle Kohlen annähernd konstant ist, obwohl die untersuchten Kohlen nach der durchgeführten Kohleklassifizierung stark unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß sich der Austrag dieser Elemente über die Grobasche und die Flugasche für jede weitere Kohle nicht wesentlich verändern wird. Die Variation des Lastzustandes wird sich auch bei anderen Anlagen in vergleichbarer Weise auswirken, d. h. die Schwermetallanreicherung ist bei Vollast am stärksten ausgeprägt.

Die partikelgrößenabhängige Schwermetallanreicherung in der Flugasche liegt für alle untersuchten Kohlesorten in einer für jedes Element typischen Bandbreite vor. Auch hier kann aufgrund des breiten untersuchten Brennstoffbandes davon ausgegangen werden, daß die Schwermetallanreicherung für jede weitere Kohle sich innerhalb dieser Bandbreite befinden wird. Das partikelgrößenabhängige Anreicherungsprofil der Schwermetalle in der Flugasche ist daher nicht nur eine element- sondern auch eine kesseltypische Eigenschaft. Für weitere Kohlefeuerungen kann somit auch ein anlagentypisches Anreicherungsprofil für jedes Schwermetall ermittelt werden. Bei Trockenfeuerungen kann davon ausgegangen werden, daß unter vergleichbaren Betriebsbedingungen (Kohleausmahlung, Luftzahl, etc.) ein ähnliches Anreicherungsprofil ermittelt wird. Andere Kesseltypen können durch Einzelmessungen der Schwermetallanreicherung von Kohlen unterschiedlicher Eigenschaften hinreichend genau charakterisiert werden.

Bei der Analyse **der Übertragbarkeit der theoretischen Ergebnisse** muß zwischen den Ergebnissen bzgl. der Methode zur Kohleklassifizierung und der Modellierung der Schwermetallspeziation im Rauchgas unterschieden werden.

**1) Kohleklassifizierung:** Die entwickelte Methode zur Kohleklassifizierung kann, trotz der hier spezifischen Problemstellung, als geeignete Vorgehensweise zur Erkennung von Diskrepanzen zwischen verschiedenen Eigenschaften unterschiedlicher Kohlesorten verwendet werden. Die Methode läßt sich somit auf andere Problemstellungen, wie z. B. die Klassifizierung von Kohlen nach relevanten Eigenschaften für den Brennstoffeinkauf des Kraftwerks, übertragen.

**2) Modellierung der Schwermetallspeziation im Rauchgas:** Die Ergebnisse der thermodynamischen Modellierung zeigen eine gute Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen und stellen somit ein wertvolles Hilfsmittel zur Beschreibung der Verteilung der Schwermetalle und deren Verbindungen im Rauchgas dar. Die Ermittlung der Speziation der Schwermetalle im Rauchgas zeigt, daß von einer veränderten Kohlezusammensetzung kein signifikanter Einfluß auf das Vorliegen bestimmter Schwermetallspezies im Rauchgas ausgeht. Die Ergebnisse der thermodynamischen Modellierung können somit zur Auswahl von Meßinstrumenten, die auf der Bestimmung einzelner Spezies im Rauchgas beruhen, eingesetzt werden.

## 7.3 Schlußfolgerungen und Handlungsempfehlungen

Aus den erzielten Ergebnissen und deren Übertragbarkeit auf weiteren Kohlefeuerungen lassen sich Handlungsempfehlungen für die Ermittlung und die Reduzierung von Schwermetallemissionen ableiten. In beiden Fällen muß zwischen den gasförmigen Quecksilberemissionen und den partikelgebundenen Schwermetallemissionen unterschieden werden. Die Handlungsempfehlungen sind in Tabelle 7-1 zusammenfassend dargestellt.

### 1) Handlungsempfehlungen für die Emissionsermittlung

**Gasförmige Quecksilberemissionen:** Aus der Abhängigkeit des Verhaltens des gasförmigen Quecksilbers vom Chlor- und Calciumgehalt der Kohlesorten ergeben sich unterschiedliche Abscheidegrade des Quecksilbers durch den Elektrofilter und die Rauchgasentschwefelungsanlage. So wird mit erhöhtem Calciumgehalt der Kohle ein höherer Massenanteil des Quecksilbers an den Partikeln gebunden und mit der Flugasche abgeschieden. Bei erhöhtem Chlorgehalt kann ein höherer Massenanteil an Quecksilber als Quecksilber(II)-Chlorid in der Kalksteinwäsche ausgewaschen werden. Daraus folgt, daß im Jahresverlauf mit dem Einsatz unterschiedlicher Kohlesorten mit ggf. stark schwankenden Quecksilberemissionen zu rechnen ist. Da neben dem Calcium- und Chlorgehalt der Kohle auch brennstoff- und anlagenspezifische Parameter für die Quecksilberemissionen einer Feuerungsanlage eine bedeutende Rolle spielen, sind für eine exakte Emissionsermittlung anlagenspezifische Messungen unerlässlich.

**Partikelgebundene Schwermetallemissionen:** Die Abbildungsvorschriften der charakteristischen Schwermetallanreicherung, der Partikelgrößenverteilung der Flugasche und der Fraktionsabscheidegrade der Rauchgasreinigungsanlagen können zur Ermittlung der partikelgebundenen Schwermetallemissionen mittels des verwendeten Schwermetallverteilungsmodells genutzt werden. Diese Größen sind anlagen- bzw. schwermetallspezifisch und sind keinen größeren Schwankungen unterworfen. Sie ermöglichen somit eine hinreichend genaue Bestimmung der partikelgebundenen Schwermetallströme einer Anlage. Diese umfaßt auch den Teillast- und Anfahrbetrieb, da diese Betriebszustände von geringerer Emissionsrelevanz sind.

**2) Handlungsempfehlungen für die Emissionsreduzierung:** Insgesamt läßt sich feststellen, daß aufgrund der vielfältigen und oftmals entgegengesetzten Wechselwirkungen der einzelnen Kohleeigenschaften die Verteilung der Schwermetalle auf die einzelnen Stoffströme der Feuerungsanlage sich nicht auf einzelne Kohleparameter zurückführen läßt. Bei Quecksilber können jedoch bestimmte Brennstoffeigenschaften (z. B. Chlor- und Calciumgehalt) sein Verhalten in der Anlage beeinflussen. Eine gezielte Brennstoffauswahl entsprechend der identifizierten Eigenschaften kann somit zu einer Verringerung der Quecksilberemissionen beitragen. Dies ist insbesondere bei der Auswahl von Ersatzbrennstoffen (z. B. Klärschlamm) zu berücksichtigen, deren Einsatz ggf. mit einem erhöhtem Quecksilber-, Calcium- oder Chloreintrag verknüpft ist.

Für die partikelgebundenen Schwermetallströme erweist sich bei einer gegebenen Anlage die Schwermetallkonzentration in der Kohle als der wesentliche Parameter, über den die Schwermetallströme einer gegebenen Anlage zu beeinflussen sind und der zur Emissionsminderung genutzt werden kann. Da die leichter flüchtigen Elemente wie Arsen und Cadmium ein ausgeprägtes Anreicherungsverhalten zeigen, sollten diese Elemente besonders beachtet werden.

**Tabelle 7-1:** Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse, Übertragbarkeit der Ergebnisse auf weitere Anlagen zur Kohleverbrennung und Handlungsempfehlungen

Untersuchungsgegenstand	Ergebnisse	Übertragbarkeit der Ergebnisse auf weitere Kohlefeuerungen	Handlungsempfehlungen für die	
			Ermittlung von Schwermetallemissionen	Reduzierung von Schwermetallemissionen
<b>Rußblasen</b>	Keine wesentlichen Auswirkungen auf die Ergebnisse der Bilanzierung	gewährleistet	Nicht relevant	Nicht relevant
<b>Wiederfindungsraten, Fehlerrechnung</b>	Fehler für WR: $\pm 40$ %-Punkte; Bilanzierungen mit $67\% \leq WR \leq 150\%$ werden ausgewertet	Nicht relevant	Nicht relevant	Nicht relevant
<b>Gasförmiges Quecksilber</b>	Hg <sub>gas</sub> abhängig vom Ca-Gehalt der Kohle; HgCl <sub>2</sub> / Hg <sub>gas</sub> abhängig vom Cl-Gehalt der Kohle	bedingt	Anlagenspezifische Hg-Messungen erforderlich	Evtl. möglich über gezielte Brennstoffauswahl entsprechend Ca- und Cl-Gehalt der Kohle
<b>Partikelgebundene Schwermetalle</b>	Bandbreite von EB und AF ist element- und anlagenspezifisch, nicht kohlenspezifisch	Gewährleistet für andere Trockenfeuerungen; für andere Kohlefeuerungen Ermittlung der AF- bzw. EB-Bandbreite notwendig	Einsatz der charakteristischen AF-Bandbreite in einem Schwermetallverteilungsmodell ermöglicht Emissionsermittlung mit guter Genauigkeit	Möglich über gezielte Brennstoffauswahl entsprechend der Schwermetallkonzentrationen in der Kohle
<b>Vergleich Vollast/Teillast</b>	Anreicherung der Schwermetalle in der Flugasche höher und Partikelgrößenverteilung feiner bei Vollast: Schwermetallaustrag aus dem Kessel über Flugasche und Rauchgas maximal bei Vollast	gewährleistet	Ermittlung von jährlichen Schwermetallemissionen auf Basis des Vollastzustandes stellen die maximalen Schwermetallemissionen dar	Nicht relevant
<b>Kohleklassifizierung</b>	22 Kohlezechen in 5 Gruppen mit unterschiedlichen Eigenschaften nach 12 Parametern eingeteilt	gewährleistet	Nicht relevant	Nicht relevant
<b>Elementspeziation im Rauchgas</b>	Die Elementspeziation ist element- und temperaturabhängig; Geringe Sensitivität der Ergebnisse gegenüber einer Variation der Kohleart und des Lastzustandes	gewährleistet	Einsatz zur Auswahl von Monitoringinstrumenten zur Bestimmung der Schwermetallspezies im Rauchgas	Nicht relevant



# Literaturverzeichnis

**[AG EB 1998]**

Web-Seite der Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen: [http://www.diw-berlin.de/Projekte/AgEb/daten\\_home.htm](http://www.diw-berlin.de/Projekte/AgEb/daten_home.htm);  
Stand: April 1998

**[AHLHEIM & RÖMER 1985]**

Ahlheim, M.; Römer, R.: Einfluß der Feuerung auf die Emission an Schwermetallen; Vortrag auf dem Jahrestreffen 1984 der Verfahrens-Ingenieure in München am 19.-21. 09. 1984, Chemische-Ingenieur-Technik MS 1330/85, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985

**[ALBERS et al. 1987]**

Albers, U.; Holzapfel, T.; Willner, G.: Bestimmung der Spurenelement-Verbindungen in Reingasstäuben aus steinkohlen- und müllbefeuerten Kraftwerken (Teil A) und: Ergänzende Untersuchungen an Flugstäuben aus vier Elektrofilterstufen eines Steinkohlekraftwerkes mit Trockenfeuerung (Teil B); Forschungsbericht Umweltschutztechnik-Schadstoffanalytik, Bundesministerium für Forschung und Technologie, Januar 1987

**[ALBRECHT & POLLMANN 1980]**

Albrecht, W.; Pollmann, S.: Neuere Beiträge zum Verschlackungsmechanismus in trockenentastchten Steinkohlefeuerungen; VGB-Kraftwerkstechnik 60 (1980), Heft 2, S. 90 ff

**[ALCAMO et al. 1992]**

Alcamo, J.; Bartnicki, J.; Olendrzynski, K.; Pacyna, J.: Computing heavy metals in Europe's atmosphere - I. Model development and testing; Atmospheric Environment, Vol. 26A (1992), No. 18, pp. 3355-3369

**[AMANN & NÜESCH 1994]**

Amann, P.; Nüesch, R.: Zusammenfassender Bericht zur mineralogischen Charakterisierung der Referenzmaterialien; in: SPP Umwelt, Modul 6/3A, Bericht No. 4436/2, Zürich, September 1994

**[ANDREFF 1993]**

Andreff, M.: Statistique: traitement des données d'échantillon – I. Les méthodes; Presses Universitaires de Grenoble; ISBN 2 7061 0481 3, 1993

**[ASPEN PLUS 1998]**

Aspen Technology, Inc. (Hrsg.); Aspen Plus™ Release 10 documentation set, Cambridge, 1998

**[ATKINS 1990]**

Atkins, P.W.: Physikalische Chemie; VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990; ISBN: 3-527-25913-9

**[BACKHAUS et al. 1996]**

Backhaus, K.; Erichson, B.; Plinke, W.; Weiber, R.: Multivariate Analysenmethoden – eine anwendungsorientierte Einführung; 8. Auflage; Springer Verlag Berlin Heidelberg New York; ISBN 3-540-60917-2; 1996

**[BAERNS et al. 1992]**

Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.: Chemische Reaktionstechnik; Lehrbuch der Technischen Chemie, Bd. 1, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992; ISBN: 3-13-687502-8

**[BALTES & RIEPE 1982]**

Baltes, M.; Riepe, W.: Verteilung von Staubinhaltsstoffen auf verschiedene Korngrößenfraktionen von Kraftwerkstäuben und ihre Mobilisierbarkeit in verschiedenen Medien; VDI-Berichte, Nr. 429, 1982, S. 261 ff

**[BARIN 1989]**

Barin, I.: Thermochemical data on pure substances; Verlag Chemie, Weinheim, 1989; ISBN 3-527-27812-5

**[BARIN et al. 1996]**

Barin, I.; Igelbüscher, A.; Zenz, F.-R.: Thermodynamische Modelle zur Analyse der Verfahren für die thermische Entsorgung von Müll; Chem.-Ing. Tech. (68), 12/96, S. 1562 ff

**[BARTH 1956]**

Barth, W.: Berechnung und Auslegung von Zyklonabscheidern auf Grund neuer Untersuchungen; Brennstoff-Wärme-Kraft 8 (1956), Nr. 1, S. 1 ff

**[BAUKELMANN 1990]**

Baukelmann, G.: Auslegung, Fertigung und Betriebsverhalten von Zyklonabscheidern mit Schraubenspalt-Diffusor-Tauchrohr; VDI Fortschritt-Bericht Nr. 79, Reihe 15 Umweltechnik, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1990; ISBN 3-18-147915-2

**[BOIE 1957]**

Boie, W.: Vom Brennstoff zum Rauchgas; Feuerungstechnisches Rechnen mit Brennstoffgrößen und seine Vereinfachung mit Mitteln der Statistik; B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1957

**[BOUDENE 1993]**

Boudène, C.: Ces métaux lourds en question; Pollution Atmosphérique, juillet-septembre 1993, pp. 56-62

**[BOUTRON et al. 1993]**

Boutron, C. F.; Candelone, J.-P.; Hong, S.: Le plomb dans les neiges et glaces du Groenland; Pollution Atmosphérique, juillet-septembre 1993, pp. 128-131

**[BRAUN et al. 1988]**

Braun, H.; Metzger, M.; Vogg, H.: Die Verbesserung der Abscheidung von Quecksilber aus Rauchgasen der Müllverbrennung; Chem.-Ing.-Tech. 60 (1988), Heft 2

**[BRAUN & GERIG 1994]**

Braun, H.; Gerig, A.: Einfluß von Materialien bei der Beprobung quecksilberchlorid-haltiger Abgase; Staub - Reinhaltung der Luft 54 (1994), S. 167 ff

**[BRAUNSTEIN et al. 1984]**

Braunstein, L.; Hochmüller, K.; Schmidt, M.: Flugstaubanalyse mit Nulldrucksonde und Silbermembranfilter; VGB Kraftwerkstechnik 64, Heft 9, September 1984, S. 847 ff

**[BRAUNSTEIN et al. 1990]**

Braunstein, L.; Denzer, W.; Heß, K.; Schmidt, M.: Das Katalysatorgift Arsen im Rauchgas von Schmelzfeuerungen; VGB-Konferenz „Chemie im Kraftwerk 1990“, S. 80-84

**[BRENDER 1998]**

Brender, A.: Untersuchung der Schwermetallemissionen in steinkohlebefeuerten Kraftwerksblöcken - Einsatz einer fraktionierenden Staubsammelapparatur im Rahmen von Schwermetallemissionsmessungen; Diplomarbeit, Engler-Bunte-Institut, Bereich Feuerungstechnik, Universität Karlsruhe, April 1998



**[BRUMSACK et al. 1983]**

Brumsack, H. J.; Förstner, U.; Heinrichs, H.: Umweltprobleme durch metallreiche Verbrennungsprodukte - Potentielle Emissionen aus Kohlekraftwerken der Bundesrepublik Deutschland; Chemiker Zeitung, 107. Jahrgang (1983), Nr. 5, S. 161 ff

**[BURREL 1974]**

Burrel, D. C.: Atomic spectrometric analysis of heavy metals pollutants in water; Ann. Arbor Mich., Ann. Arbor Science Publisher, 1974, pp. 19-45

**[BURGMANN & SCHWARZ 1983]**

Burgmann, F.; Schwarz, G.: Bestimmung von Spurenelementen in Elektrofilterstäuben mittels Atomabsorptionsspektrometrie; VGB Kraftwerkstechnik 63, Heft 3, März 1983, S. 248 ff

**[CAMPBELL et al. 1979]**

Campbell, J. A.; Smith, R. D.; Davis, L. E.; Smith, K. L.: Characterisation of micron-size flyash particles by X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA); Science of the Total Environment 12 (1979), pp. 75

**[CLARKE & SLOSS 1992]**

Clarke, L. B.; Sloss, L. L.: Trace elements - Emissions from coal combustion and gasification; IEA Coal Research, IEACR/49, London, July 1992

**[COLES et al. 1979]**

Coles, D. G.; Ragaini, R. C.; Ondov, J. M.; Fisher, G. L.; Silberman, D.; Prentice, B. A.: Chemical studies of stack fly ash from a coal-fired power plant; Environmental Science & Technology, Volume 13 (1979), No. 4, pp. 455

**[CRAMER 1986]**

Cramer, H.: Grundlegende Untersuchungen über die Emission von Spurenstoffen bei der Verbrennung von Kohle, VGB Kraftwerkstechnik 66, Heft 8, August 1986, S. 750 ff

**[CRC HANDBOOK 1973]**

Handbook of Chemistry and Physics; CRC Press, 54<sup>th</sup> Edition, 1973-1974

**[DISSON 1997]**

Disson, R.: Untersuchung von Schwermetallemissionen in steinkohlebefeuerten Kraftwerksblöcken – Weiterentwicklung einer fraktionierenden Staubsammelapparatur und Einsatz im Rahmen von Schwermetallemissionsmessungen; Diplomarbeit Nr. 2617, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart, Juni 1997

**[DOHRN 1994]**

Dohrn, R.: Berechnung von Phasengleichgewichten; Verlag Vieweg, 1994; ISBN 3-528-06587-7

**[ECE 1994]**

Economic Commission for Europe, Executive Body for the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, Working Group on Technology, Task Force on Heavy Metals Emissions: State-of-the-Art Report; June 1994

**[FAHLKE 1993]**

Fahlke, J.: Untersuchungen zum Verhalten von Spurenelementen an kohlebefeuerten Dampferzeugern unter Berücksichtigung der Rauchgasreinigungsanlagen; VGB Kraftwerkstechnik 73 (1993), Heft 3, S. 254 ff

**[FAHLKE 1994]**

Fahlke, J.: Spurenelementbilanzierungen bei Steinkohlefeuerungen am Beispiel einer Trocken- und einer Schmelzfeuerung unter Berücksichtigung der Rauchgasreinigungsanlagen; VDI Fortschritt-Berichte Nr. 120, Reihe 15: Umwelttechnik, 1994

**[FISHER et al. 1976]**

Fisher, G. L.; Chang, D. P. Y.; Brummer, M.: Fly ash collected from electrostatic precipitators: microcrystalline structures and the mystery of the spheres; Science, Vol. 192 (1976), pp. 553-555

**[FLAGAN & FRIEDLANDER 1976]**

Flagan, R. C.; Friedlander, S. K.: Particle formation in pulverized coal combustion - A review; Paper presented at the Symposium on Aerosol Science and Technology at the 82nd National Meeting on the American Institute of Chemical Engineers (AIChE), Atlantic City, NJ, August 1976

**[FORD et al. 1976]**

Ford, C. T.; Care, R. R.; Bosshart, R. E.: Preliminary evaluation of the effect of coal cleaning on trace element removal; Bituminous Coal Research Inc., Trace Element Program, Report No. 3, July 1976

**[FRANSEN et al. 1994]**

Frandsen, F.; Dam-Johansen, K.; Rasmussen, P.: Trace elements from combustion and gasification of coal – an equilibrium approach; in: Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 20, 1994, pp. 115-138

**[FRONHÖFER & LEIBOLD 1995]**

Fronhöfer, M.; Leibold, H.: Abreinigungstechnik für Schwebstofffilter zur Entstaubung großer Volumenströme bei hohen Staubkonzentrationen; Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung (PEF), Forschungszentrum Karlsruhe, Technik und Umwelt, Forschungsbericht FZKA-PEF 135, 1995; ISSN 0948-535X

**[GERHARD et al. 1985]**

Gerhard, L.; Kautz, K.; Pickhardt, W.; Scholz, A.; Zimmermeyer, G.: Untersuchung der Spurenelementverteilung bei der Verbrennung von Steinkohle in drei Kraftwerken; VGB Kraftwerkstechnik 65 (1985), Heft 8, S. 753 ff

**[GKM 1993]**

Bericht Nr. 1397: Block 8, Kessel 19: Abnahmemessungen, Oktober 1993

**[GLUSKOTER 1976]**

Gluskoter, H. J.: Mineral matter and trace elements in coal; In Babu, S. P. (Ed.): Trace elements in fuel, Adv. Chem. Ser., 141 (1975), pp. 1-22

**[GLUSKOTER et al. 1977]**

Gluskoter, H. J. Ruch, R. R.; Miller, W. G.; Cahill, R. A.; Dreher, G. B.; Kuhn, J. K.: Trace elements in coal: Occurrence and distribution; NTIS Report EPA-600/7-77-064, PB 270922, June 1977

**[GMEHLING & KOLBE 1992]**

Gmehling, J.; Kolbe, B.: Thermodynamik; VCH Verlag, 1992; ISBN 3-527-28547-4

**[GMELIN 1974]**

Gmelins-Handbuch der anorganischen Chemie; Chemie Verlag, Weinheim; 1974 (Arsen: Band 17, Cadmium: Band 33, Quecksilber: Band 74, Nickel: Band 57, Blei: Band 47)

**[GOETZ et al. 1981]**

Goetz, L.; Springer, A.; Pietra, R.; Sabbioni, E.: Mobilization of heavy metals from fossil-fuelled power plants, potential ecological and biochemical implications. III - Heavy metal content in coals burnt in European power plants; Commission of the European Communities, Report EUR 6998 EN. Part III, ISBN 92-825-2384-5, Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities, 56 pp., 1981

**[GOLDSCHMIDT 1934]**

Goldschmidt, V. M.: Rare elements in coal ashes; Ind. Eng. Chem. 27 (1935), pp. 1100-1102

**[GORDON 1974]**

Gordon, G. E.: Study of the emissions from major air pollution sources and their atmospheric interactions; Progress Report, University of Maryland, 1974

**[GORISHI & GULLET 1997]**

Gorishi, B.; Gullet, B.K.: Combined Utility Air Pollutant Control Symposium; Washington, DC, EPRI Report TR-108683-V3, 1997

**[GREENWOOD & EARNSHAW 1988]**

Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.: Chemie der Elemente; 1. Auflage, VCH Verlag, 1988; ISBN: 3-527-26169-9

**[GREFEN et al. 1984]**

Grefen, K.; Josephine, H.; Helber, J.; Peters, F.: Ermittlung, Bewertung und Beurteilung der Emissionen und Immissionen umweltgefährdender Schwermetalle und weiterer persistenter Stoffe; Umweltforschungsplan Nr. 104 03 186, Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf, August 1984

**[GREFEN et al. 1985]**

Grefen, K.; Josephine, H.; Helber, J.; Peters, F.: Schwermetalle in der Umwelt; Staub Reinhaltung der Luft, Band 45 (1985), Nr. 10, S. 444 ff

**[GUTBERLET et al. 1984]**

Gutberlet, H.; Neuhaus, S.; Heine, E.; Tembrink, J.; Wilmen, N.: Messung der Schwermetallabscheidung einer Rauchgasentschwefelungsanlage nach dem Kalkwaschverfahren; VGB technisch-wissenschaftliche Berichte „Wärme Kraftwerke“ VGB-TW-303, im Auftrag der Kommission der Europäischen Gemeinschaften, 1984

**[GUTBERLET 1988]**

Gutberlet, H.: Einfluß der Feuerungsart auf die Vergiftung von DENOX-Katalysatoren durch Arsen; VGB Kraftwerkstechnik 68 (1988), Heft 3, S. 287-293

**[GUTBERLET 1992]**

Gutberlet, H.: Verhalten von Quecksilber im Rauchgaspfad eines Kohlekraftwerkes; Vortragsband des Vortrags- und Diskussionsworkshops „Quecksilber in Verbrennungsanlagen“, Institut für Umwelttechnologie und Umweltanalytik e. V. (IUTA), Universität Duisburg, 10./11.11.1992

**[GUTBERLET et al. 1992]**

Gutberlet, H.; Spiesberger, A.; Kastner, F.; Tembrink, J.: Zum Verhalten des Spurenelementes Quecksilber in Steinkohlefeuerungen mit Rauchgasreinigungsanlagen; VGB Kraftwerkstechnik 72 (1992), Heft 7, S. 636 ff

**[HANSEN et al. 1984]**

Hansen, L.D.; Silberman, D.; Fisher, G.L.; Eatough, D.J.: Chemical Specification of Elements in Stack-Collected, Respirable-Size, Coal Fly Ash; in: Environ. Sci. Technol. Vol. 18 (1984), pp. 181-186

**[HANSEN & FISHER 1980]**

Hansen, L.D.; Fisher, G.L.: Elemental Distribution in Coal Fly Ash Particles; in: Environmental Science & Technology, Vol. 14, No. 9, September 1980, pp. 1111-1117

**[HEINRICHS et al. 1984]**

Heinrichs, H.; Brumsack, H. J.; Lange, H.: Emissionen von Stein- und Braunkohlekraftwerken der Bundesrepublik Deutschland; Fortschritt der Mineralogie, Nr. 62 (1984), S. 79-105

**[HOCQUEL 1997]**

Hocquel, M.: Untersuchung von Schwermetallemissionen in steinkohlebefeuerten Kraftwerksblöcken - Einsatz einer fraktionierenden Staubsammelapparatur im Rahmen von Schwermetallemissionsmessungen; Diplomarbeit Nr. 2625, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart, Oktober 1997

**[HOLLEMANN & WIBERG 1976]**

Hollemann, A.F.; Wiberg, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie; 81.-90. Auflage, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, 1976; ISBN: 3-11-005962-2

**[HOLZAPFEL 1988]**

Holzapfel, Th.: Trägersubstanzen von Spurenelementen in Reingasstäuben von kohle- und müllbefeuerten Kraftwerken; VGB Kraftwerkstechnik 68, Heft 10, Oktober 1988, S. 1047 ff

**[HOLZAPFEL & BAMBAUER 1985]**

Holzapfel, A.; Bambauer, H.-U.: Kornspektrum und spezifische Oberfläche eines Kraftwerkflugstaubes; Staub-Reinhaltung der Luft, 45 (1985), Nr. 12, S. 552 ff

**[HOSEMANN 1997]**

Hosemann, A.: Beurteilung von Entstickungskatalysatoren während des Kraftwerksbetriebs; Diplomarbeit, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart, September 1997

**[HÖVELMANN 1987]**

Hövelmann, A.: Neue Entsorgungsprobleme kohlegefeuerter Kraftwerke; Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Nr. 2172, 1987

**[ISET 1998]**

Web-Seite des Instituts für Solare Energieversorgungstechnik, Verein an der Universität Gesamthochschule Kassel e.V., <http://www.iset.uni-kassel.de/aktuell/073-001.html>, Stand: April 1998

**[JÄGER 1995]**

Jäger, U.: Das Verhalten von Quecksilberspezies in Rauchgasen von steinkohlebefeuerten Kraftwerksanlagen; Diplomarbeit, Fachhochschule Gießen-Friedberg, Fachbereich Energie und Wärmetechnik, 1995

**[JAKOB et al. 1995]**

Jakob, A.; Stucki, S.; Kuhn, P.: Evaporation of Heavy Metals during the Heat Treatment of Municipal Solid Waste Incinerator Fly Ash; in: Environ. Sci. Technol., Vol. 29, 1995, pp. 2429-2436

**[JAKOB et al. 1996]**

Jakob, A.; Stucki, S.; Struis, R.: Complete Heavy Metal Removal from Fly Ash by Heat Treatment – Influence of Chlorides on Evaporation Rates; in: Environ. Sci. Technol., Vol. 30, No. 11, 1996, pp. 3275-3283

**[JOCKEL 1994]**

Jockel, W.: Staub und Staubinhaltsstoffe analysieren und registrieren; VDI Bildungswerk-Seminar, Meßtechnik in Verbrennungsanlagen, 1994

**[KAAKINEN et al. 1975]**

Kaakinen, J. W.; Jorden, R. M.; Lawasani, M. H.; West, R. E.: Trace element behavior in coal-fired power plant; Environmental Science & Technology, Volume 9 (1975), Number 9, pp. 862-869

**[KAMM 1985]**

Kamm, K.: Schwermetallanreicherung bei der Elektrofilterung; Staub-Reinhaltung der Luft 45 (1985), Nr. 1, S. 15ff

**[KARLSSON 1986]**

Karlsson, H. T.: Spray dry scrubbing of secondary pollutants from coal burning; Proceedings of the 3<sup>rd</sup> annual Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh Greensburg, PA, U.S.A., 8-12 September 1986, pp. 237-252

**[KAUTZ et al. 1975a]**

Kautz, K.; Kirsch, H.; Laufhütte, D. W.: Über Spurenelementgehalte in Steinkohlen und den daraus entstehenden Reingasstäuben; VGB Kraftwerkstechnik 55 (1975), Heft 10, S. 672-676

**[KAUTZ et al. 1975b]**

Kautz, K.; Kirsch, H.; Singh Dev, R.: Chemismus und Morphologie von Kraftwerksstäuben; VGB Kraftwerkstechnik 55 (1975), Heft 3, S. 180 ff

**[KAUTZ 1982]**

Kautz, K.: Zur Bedeutung des Mazeralbestandes im Rahmen der Eigenschaften von Steinkohlen weltweiter Herkunft und dessen Einflüsse auf die Feuerraumauslegung großer Trockenfeuerungen; VGB Kraftwerkstechnik 62 (1982), Heft 3, S. 205 ff

**[KAUTZ 1984]**

Kautz, K.: Mineralogical aspects of the combustion of hard coal in power plants - From coal to fly ash; Fortschr. Miner. Nr. 62 (1984), S. 51-72

**[KAUTZ et al. 1984]**

Kautz, K.; Pickhardt, W.; Riepe, W.; Schaaf, R.; Scholz, A.; Zimmermeyer, G.: Spurenelemente in der Steinkohle, ihre Verteilung bei der Verbrennung und ihre biologische Wirkung; Glückauf Forschungshefte 45 (1984), S. 228 ff

**[KAUTZ & PRAUSE 1986]**

Kautz, K.; Prause, B.: Mineralogisch-chemische und technologische Eigenschaften von Steinkohlenflugaschen aus unterschiedlichen Feuerungen; VGB Kraftwerkstechnik 66, Heft 12, Dezember 1986, S. 1194 ff

**[KIRSCH et al. 1980]**

Kirsch, H.; Schirmer, U.; Schwarz, G.: Die Herkunft der Spurenelemente Zink, Cadmium und Vanadium in Steinkohlen und ihr Verhalten bei der Verbrennung; VGB Kraftwerkstechnik 60 (1980), Heft 10, S. 814 ff

**[KIRSCH et al. 1981]**

Kirsch, H.; Rehme, H.-J.; Reichel H.-H.; Schwarz G.: Zum Verhalten der anorganischen Substanzen bei der Verbrennung von Steinkohlen in Wirbelschichtfeuerungen; VGB Kraftwerkstechnik 61 (1981), Heft 6, S. 482 ff

**[KLEIN et al. 1975]**

Klein D. H.; Andren, A. W.; Carter, J. A.; Emery, J. F.; Feldman, C.; Fulkerson, W.; Lyon, W. S.; Ogle, J. C.; Talmi, Y.; Van Hook, R. I.; Bolton, N.: Pathways of thirty-seven trace elements through coal-fired power plant; Environmental Science & Technology, Vol. 9 (1975), No. 10, pp. 973-979

**[KLUSEK et al. 1983]**

Klusek, C. S.; Miller, K. M.; Heit, M.: Trace element and radionuclide mass balances at a coal-fired electric generating station; Environment International, Vol. 9 (1983), pp. 139-144

**[KRZIKALLA 1993]**

Krzikalla, N.: Das Verhalten ausgewählter Spurenelemente in GuD-Kraftwerken mit integrierter Kohlevergasung; Forschungszentrum Jülich GmbH, Programmgruppe Systemforschung und Technologische Entwicklung, Angewandte Systemanalyse Nr. 69, 1993

**[LAPEDES 1974]**

Lapedes, D. N.: Dictionary of scientific and technical terms; New-York, McGraw Hill, 1974, p. 674

**[LASKUS & LAHMANN 1977]**

Laskus, L.; Lahmann, E.: Korngrößenverteilungen von Stäuben im Rauchgas von Kraftwerken und in atmosphärischer Luft; Staub-Reinhaltung der Luft 37 (1977), Nr. 4, S. 136 ff

**[LINAK 1997]**

Linak, W. P.: Metal partitioning in combustion processes; Air Pollution Prevention and Control Division, MD-65, National Risk Management Research Laboratory, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC 27711, U.S.A., 1997

**[LINDAU 1983]**

Lindau, L.: Mercury sorption to coal fly ash; Staub Reinhaltung Luft 43 (1983), S. 166-167

**[LINTON et al. 1976]**

Linton, R. W.; Loh, A.; Natusch, D. F. S.; Evans, C. A. Jr.; Williams, P.: Surface predominance of trace elements in airborne particles; *Science* 191 (1976), pp. 852-854

**[LÖFFLER 1988]**

Löffler, F.: Staubabscheiden; Lehrbuchreihe Chemieingenieurwesen/Verfahrenstechnik; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1988; ISBN 3-13-712201-5

**[LÜTZKE et al. 1987]**

Lützke, K.; Großmann, W.; Sobottka, H.: Untersuchung der Anreicherung von Spurenelementen im Bereich kleiner Kornfraktionen im Roh- und Reingas von Kohlekraftwerken; UBA-Forschungsbericht 83-104 03 182, 1987

**[MAIER et al. 1992]**

Maier, H.; Dahl, P.; Gutberlet, H.; Dieckmann, A.: Schwermetalle in kohlebefeueten Kraftwerken; VGB Kraftwerkstechnik 72 (1992), Heft 5, S. 439-443

**[MAMANE & PUESCHEL 1979]**

Mamane, G.; Pueschel, R. F.: Oxidation of SO<sub>2</sub> on the surface of fly ash particles under low relative humidity conditions; *Geophys. Res. Letters* 6 (1979), pp. 852-854

**[MARKOWSKI & FILBY 1985]**

Markowski, G. R.; Filby, R.: Trace element concentration as a function of particle size in fly ash from a pulverized coal utility boiler; *Environmental Science & Technology*, Vol. 19 (1985), No. 9, pp. 796-804

**[MARTEL 1997]**

Martel, Ch.: Kohleklassifizierung; GKM interner Bericht, Oktober 1997, 27 Seiten

**[MARZILGER et al. 1996]**

Marzilger, B.; Haibach, V.; Rose, H.: Volumenstrommessungen im Zusammenhang mit Gewährleistungsuntersuchungen an der Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) von Block 8 im GKM; VGB Kraftwerkstechnik, Bd. 76 (1996), Heft 1, S. 59 ff

**[MASTERSON & BARNET-WIEMER 1987]**

Masterson, T.; Barnet-Wiemer, H.: Evaluation of mass balance investigations in coal-fired power plants; *Berichte der Kernforschungsanlage Jülich GmbH*, Nr. 2160, October 1987

**[MCEVOY & PARKER 1983]**

McEvoy, L. R.; Parker, K. R.: The collection of fine particulate and the incidence of heavy metals in power plants E.S.P.'s; *Coal Technology Europe: European Coal Utilisation Conference*, Amsterdam, 11-13 October 1983, pp. 121-136

**[MCNALLAN et al. 1981]**

McNallan, H. J.; Yurek, G. J.; Elliott, J. F.: The formation of inorganic particulates by homogeneous nucleation in gases produced by the combustion of coal; *Combustion and Flame*, 42 (1981), pp. 45-60

**[MEIJ 1989a]**

Meij, R.: The fate of trace elements at coal-fired power-plants; Report 32561-Moc 92-3641, 29 pp., KEMA, Arnhem, February 1989

**[MEIJ 1989b]**

Meij, R.: Tracking trace elements at a coal-fired power plant equipped with a wet flue-gas desulphurisation facility; *Kema Scientific & Technical Reports*, Vol. 7, No. 5, October 1989

**[MESEROLE et al. 1979]**

Meserole, F.B.; Schwitzgebel, K.; Magee, R.A.; Mann, R.M.: Trace Element Emissions from Coal-Fired Power Plants; in: *Journal of Engineering for Power*, Vol. 101, October 1979, pp. 620-624

**[MESEROLE & CHOW 1991]**

Meserole, F. B.; Chow, W.: Controlling trace species in the utility industry; Paper presented at the EPRI Conference: Managing Hazardous Air Pollutants: State of the Art, Washington DC, 4-6 Nov. 1991

**[MOTHES 1982]**

Mothes, H.: Bewegung und Abscheidung der Parikeln im Zyklon; Dissertation an der Fakultät für Chemieingenieurwesen, Universität Karlsruhe, 1982

**[MÜNZNER 1986]**

Münzner, H.: Mechanismen der Schadstoffbildung und -rückhaltung; VDI Berichte Nr. 601 Wirbelschichtfeuerung – Bilanz – Konzepte – Perspektiven, 1986, S. 491 ff

**[MUSCHELKNAUTZ 1980]**

Muschelknautz, E.: Auslegung von Zyklonabscheidern in der technischen Praxis; Staub-Reinhaltung der Luft 30 (1970), Nr. 5, S. 187 ff

**[NATUSCH et al. 1974]**

Natusch, D. F. S.; Davison, R. L.; Wallace, J. R.; Evans, C. A. Jr.: Trace elements in fly ash; Environmental Science & Technology, Volume 8 (1974), No. 13, pp. 1107-1113

**[NATUSCH & WALLACE 1974]**

Natusch, D. F. S.; Wallace, J. R.: Toxic trace elements: Preferential concentration in respirable particles; Science, Volume 183 (1974), pp. 202-204

**[NATUSCH 1982]**

Natusch, D. F. S.: Size distributions and concentrations of trace elements in particulate emissions from industrial sources; VDI-Berichte Nr. 429, 1982, S. 253 ff

**[NIEBOER & RICHARDSON 1980]**

Nieboer, G.; Richardson, D. H. S.: The replacement of the non descript term "heavy metal" by biologically and chemically significant classification of metal ions; Environ. Path. Ser. B., 1980, 1, pp. 3-26

**[ONDOV et al. 1979a]**

Ondov, J. M.; Ragaini, R. C.; Biermann, A. H.: Emissions and particle-size distributions of minor and trace elements at two western coal-fired power plants equipped with coal-side electrostatic precipitators; Environmental Science & Technology, Vol. 13 (1979), No. 8, pp. 946-953

**[ONDOV et al. 1979b]**

Ondov, J. M.; Ragaini, R. C.; Biermann, A. H.: Elemental emissions from a coal-fired power plant. Comparison of a venturi wet scrubber system with a cold-side electrostatic precipitator; Environmental Science & Technology, Vol. 13 (1979), No. 5, pp. 598-606

**[OSPARCOM 1992]**

Commission d'Oslo et de Paris: Contrôle et surveillance continus et évaluation; ISBN 0 94695526 3 (1992)

**[PADIA 1976]**

Padia, A. S.: The behavior of ash in pulverized coal under simulated combustion conditions; Ph. D., Massachusetts Institute of Technology, 1976; 328 p.

**[PEARSON 1968]**

Pearson, R. G.: Hard and soft acids and bases, HSAB. Part 1 - Fundamental principles; J. Chem. Soc. 45 (1968), No. 9, pp. 581-587

**[PICKHARDT 1989]**

Pickhardt, W.: Trace elements in minerals of German bituminous coals; International Journal of Coal Geology, 14 (1989), pp. 137-153, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, 1989

**[POLASEK 1994]**

Polasek, W.: EDA Explorative Datenanalyse – Einführung in die Statistik; 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994; ISBN: 3-540-58394-7

**[QUANN et al. 1982]**

Quann, R.J.; Neville, M.; Morteza, J.; Mims, C.A.; Sarofim, A.F.: Mineral Matter and Trace-Element Vaporization in a Laboratory-Pulverized Coal Combustion System; in: Environmental Science & Technology, Vol. 16, No. 11, 1982, pp. 776-781

**[QUEROL et al. 1995]**

Querol, X.; Fernández-Turiel, J.; López-Soler, A.: Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station; in: Fuel, Vol. 74 No. 3, 1995, pp. 331-343

**[RAASK 1968]**

Raask, E.: Cenospheres in pulverized-fuel ash; Journal of the Institute of Fuel, Central Electricity Research Laboratories, Leatherhead, Surrey, 1968, pp. 339-344

**[RAASK 1985a]**

Raask, E.: Mineral impurities in coal combustion- Behavior, problems, and remedial measures; Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo, ISBN 3-540-13817-X, 1985, 484 Seiten

**[RAASK 1985b]**

Raask, E.: The mode of occurrence and concentration of trace elements in coal; Progress in Energy and Combustion Science 11/2-A, 1985, S. 97-118

**[RAMSDEN 1969]**

Ramsden, A. R.: A microscopic investigation into the formation of fly-ash during the combustion of a pulverized bituminous coal; Fuel 48 (1969), pp. 121-137

**[RAMSDEN & SHIBAOKA 1982]**

Ramsden, A. R.; Shibaoka, M.: Characterization and analysis of individual fly-ash particles from coal-fired power stations by a combination of optical microscopy, electron microscopy and quantitative electron microprobe analysis; Atmospheric Environment, Vol. 16 (1982), No. 9, pp. 2191-2206

**[REID et al. 1987]**

Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E.: The Properties Of Gases And Liquids; 4<sup>th</sup> Edition., McGraw-Hill Book Company, New York, 1987

**[RENTZ et al. 1996]**

Rentz, O.; Veaux, Ch.; Karl, U.: Ermittlung der Schwermetallemissionen aus stationären Anlagen in Baden-Württemberg und im Elsaß – hier: Feuerungsanlagen; Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung (PEF), Forschungszentrum Karlsruhe, Technik und Umwelt, Forschungsbericht FZKA-PEF 144, 1996; ISSN 0948-535X

**[RUCH et al. 1974]**

Ruch, R. R.; Gluskoter, H. J.; Shimp, N. F.: Occurrence and distribution of potentially volatile trace elements in coal; NTIS Report EPA-650/2-74-054, PB-238091, July 1974

**[RUHRKOHLE 1984]**

Ruhrkohlen Handbuch; 6. Auflage, Verlag Glückauf GmbH, Essen, 1984; ISBN 3-7739-0436-3

**[SANDER 1994]**

Sander, B.: Measurements of trace element mass balances in coal-fired power plants equipped with different types of FGD systems, Elsamprojekt A/S; Meeting Notes NATO/CCMS Meeting Pollution Control From Fossil Fuel Combustion Systems, 14-16 September 1994, Laguna Beach, California, Paper also presented at the 2<sup>nd</sup> International Conference on Managing Hazardous Air Pollutants, Washington DC, July 13-15, 1993



**[SAROFIM et al. 1977]**

Sarofim, A. F.; Howard, J. B.; Padia, A. S.: The physical transformation of the mineral matter in pulverized coal under simulated combustion conditions; *Combustion Science and Technologie* 16 (1977), pp. 187-204

**[SCHLEßING 1997]**

Schleßing, J.: Optimaler Betrieb und Einsatz der Heizflächenreinigung in Dampferzeugern; VGB-Konferenz „Kraftwerk und Umwelt 1997“, VGB-TB-315, 1997

**[SCHMID 1985]**

Schmid, W.: Wirtschaftliche Kriterien für die Feststoffabscheidung bei Kohleumwandlungsverfahren; VDI Fortschritt-Berichte Nr. 31, Reihe 16 Technik und Wirtschaft, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1985

**[SCHULZE & HASSAN 1981]**

Schulze, J.; Hassan, A.: Methoden der Material- und Energiebilanzierung bei der Projektierung von Chemieanlagen; Verlag Chemie, 1981; ISBN 3-527-25907-4

**[SHIH et al. 1981]**

Shih, C. C.; Orsini, L. L.; Yu, C.: Emissions assessment of conventional stationary combustion systems, Vol. 3, External Combustion Sources for Electricity Generation, EPA-600/157-81-003a, April 1981

**[SMITH 1980]**

Smith, R. D.: The trace element chemistry of coal during combustion and the emissions from coal-fired plants; *Prog. Energy Combust. Sci.*, Vol. 6 (1980), pp. 53-119

**[SMITH et al. 1980]**

Smith, R. D.; Campbell, J. A.; Nielson, K. K.: Volatility of fly ash and coal; *Fuel*, Vol. 59 (1980), pp. 661-665

**[SMITH & BAER 1983]**

Smith, R. D.; Baer, D. R.: Fly ash surface formation and segregation during heating; *Atmospheric Environment*, Vol. 17 (1983), No. 8, pp. 1399-1409

**[SMITH 1987]**

Smith, I. M.: Trace elements from coal combustion: emissions; IEA Coal Research, IEACR/01, London, June 1987

**[SPORENBERG 1985]**

Sporenberg, F.: Ermittlung von Emissionsfaktoren für die Elemente Blei, Cadmium, Quecksilber und Zink sowie Beurteilung der Feinstaubabscheidung bei Steinkohlegefeuerten Kraftwerken; VDI Fortschritt-Berichte Nr. 35, Reihe 15: Umwelttechnik, 1985

**[STEPHAN & MAYINGER 1992]**

Stephan, K.; Mayinger, F.: Thermodynamik – Grundlagen und technische Anwendungen – Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen; 13. Auflage, Springer Verlag, 1992; ISBN 3-540-54459-3

**[SWAINE 1990]**

Swaine, D. J.: Trace elements in Coal; London, UK, Butterworth and Co Ltd, 276 pp., 1990

**[TAUBER 1988]**

Tauber, C.: Spurenelemente in Flugaschen - Kohle-Kraftwerk-Umwelt; Verlag TÜV Rheinland, Umweltschutz-Technik, 1988; ISBN 3-88585-487-2

**[TILLMANN 1994]**

Tillman, D. A.: Trace metals in combustion systems; Academic Press, Inc., 1994, ISBN 0-12-691265-3

**[VERHULST et al. 1996]**

Verhulst, D.; Buekens, A.; Spencer, P.; Eriksson, G.: Thermodynamic Behavior of Metal Chlorides and Sulfates under the Conditions of Incineration Furnaces; in *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 30, 1996, pp. 50-56

**[VEAUX et al. 1996]**

Veaux, Ch.; Karl, U.; Rentz, O.: Analyse der Schwermetallströme aus Steinkohlenfeuerungen unter besonderer Berücksichtigung des Betriebszustandes der Anlage; 13. Statuskolloquium des Projektes Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung (PEF), Forschungszentrum Karlsruhe, Technik und Umwelt, in: FZKA-PEF-Schriftenreihe, Band 153, April 1997, S. 361 ff

**[VDI 3676]**

VDI-Richtlinie 3676: Massenkraftabscheider; Mai 1980

**[WAITE 1991]**

Waite, T. D.: Mathematical modeling of trace element specification; in: Trace Element Specification: Analytical Methods and Problems, pp.117-184, Ed.: Graeme E. Batley, CRC Press, Florida, 1991; ISBN 0-8493-4712-2

**[WEBEL 1996]**

Webel, M.: Untersuchungen zum Emissions- und Ausbrandverhalten eines Steinkohlenkraftwerkskessels; Diplomarbeit Nr. 359 am Engler-Bunte-Institut, Bereich Feuerungstechnik, Universität Karlsruhe, 1996

**[WETZOLD 1983]**

Wetzold, P. W.: Betriebliche Verbesserung bei kohlebefeuerten Kraftwerkskesseln durch chemische Schlackenmodifizierung; VGB Kraftwerkstechnik 63 (1983), Heft 3, S. 245 ff

**[WHITE et al. 1958]**

White, W. B.; Johnson, S. M.; Dantzig, G. B.: Chemical equilibrium in complex mixtures; The Journal of Chemical Physics; Volume 28, Number 5, May 1958

**[YEH et al. 1976]**

Yeh, J. T.; McCann, C. R.; Demeter, J. J.; Bienstock, D.: Removal of toxic trace elements from coal combustion effluent gas; Pittsburgh Energy Research Center PERC/RJ-76/5, Pittsburgh, September 1976

**[ZELKOWSKI 1986]**

Zelkowski, J.: Kohleverbrennung – Brennstoff, Physik und Theorie, Technik; Band 8 der Fachbuchreihe „Kraftwerkstechnik“ – VGB-B-008; Hrgb: VGB Technische Vereinigung der Grosskraftwerksbetreiber e.V., 1986

**[ZELKOWSKI et al. 1997]**

Zelkowski, J.; Remke, S.; Berkan, J: Assessment of the ignition behaviour of pulverised coals by lab scale investigation; Fourth International Conference on Technologies and Combustion of a Clean Environment, 7.-10. Juli 1997, Lissabon, pp. 1-6

**[ZYGARLICHE & GALBREATH 1998]**

Zygarlicke, C. J.; Galbreath, K. C.: Flue gas interactions of mercury, chlorine, and ash during coal combustion; Proceedings of the 23<sup>rd</sup> International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems; Clearwater, Florida, U.S.A.; March 9 – 13, 1998; pp. 517-526; ISBN 0-932066-23-2

**[ZUBOVIC 1966]**

Zubovic, P.: Physicochemical properties of certain minor elements as controlling factors in their distribution in coal; Adv. chem. Ser. 55 (1966), pp. 221-230

# Anhang

<b>Anhang 1:</b> Korrelationen zwischen den Klassifizierungsparametern.....	157
<b>Anhang 2:</b> Häufigkeitsverteilung der Klassifizierungsparameter.....	163
<b>Anhang 3:</b> Beschreibung des Blocks 8, GKM.....	167
<b>Anhang 4:</b> Vergleich der Staubabscheidung mittels Quarzwatte und Silbermembranfilter...	171
<b>Anhang 5:</b> Vergleich von Verfahren zur Klassierung der Flugaschepartikel .....	175
<b>Anhang 6:</b> Auslegungsparameter der Zyklone .....	177
<b>Anhang 7:</b> Übersicht über Meßwerte für NBS-Standards .....	181
<b>Anhang 8:</b> Übersicht über die Bestimmungsmethoden des Kohlemassenstroms.....	183
<b>Anhang 9:</b> Berechnung des Kesselwirkungsgrades .....	185
<b>Anhang 10:</b> Wasser-Dampfkreislauf des Kessels 19, GKM .....	187
<b>Anhang 11:</b> Bilanzierungsprotokolle.....	189
<b>Anhang 12:</b> Anreicherungsprofile der Schwermetalle (nach Gruppenzugehörigkeit der Kohlen) .....	203
<b>Anhang 13:</b> Schwermetallkonzentrationen der untersuchten Kohlen .....	221
<b>Anhang 14:</b> Ergebnisse der Fehlerrechnung.....	225
<b>Anhang 15:</b> Anreicherungsprofile der Schwermetalle in der Flugasche (Abbildungsvor- schrift der Schwermetallanreicherung).....	229
<b>Anhang 16:</b> Korngrößenverteilung der Flugasche (Abbildungsvorschrift der mittleren Korn- größenverteilung).....	231
<b>Anhang 17:</b> Fraktionsabscheidegrade der Rauchgasreinigungsanlagen (Elektroabscheider und Kalksteinwäsche) .....	233
<b>Anhang 18:</b> Chemische Zusammensetzung des Rauchgases .....	235
<b>Anhang 19:</b> Konzentrationsverlauf der Schwermetallverbindungen im Rauchgas bei Voll- und Teillast .....	241



## Anhang 1

### Korrelationen zwischen den Klassifizierungsparametern

Mögliche Korrelationen zwischen den im Rahmen der Kohleklassifizierung ausgewählten Kohleparametern (vgl. Abschn. 3) werden untersucht und mit Literaturdaten verglichen. In der Literatur werden solche Korrelationen entweder für Kohlen aus mehreren Zechen gleicher Herkunftsländer (z. B. alle US-Kohlen [WETZOLD 1983]) oder für alle Brennstoffarten, von der Braunkohle bis zum Anthrazit, aufgezeigt. Die im GKM verfeuerten Kohlen aus verschiedenen Zechen unterschiedlicher Provenienzen zeigen nur in begrenztem Umfang solche Korrelationen. Im folgenden sind Korrelationen einzelner Kohleparameter nach der Gruppenzugehörigkeit der GKM-Kohlen dargestellt.

#### Unterer Heizwert (wf) und Aschegehalt (wf)

Abbildung A1-1 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Aschegehalt der Kohlen und ihrem Heizwert. Mit zunehmendem Aschegehalt nimmt der Energieinhalt der Kohlen, ausgedrückt durch den unteren Heizwert, ab. Kohlen der Gruppe 4, die ausschließlich aus südafrikanischen Kohlen besteht, sind im Bereich hoher Aschegehalte bei gleichzeitig niedrigen Heizwerten zu finden. Bemerkenswert sind die kolumbianischen Kohlen (Gruppe 3), die trotz geringer Aschegehalte vergleichsweise niedrige und nahezu konstante Heizwerte besitzen.

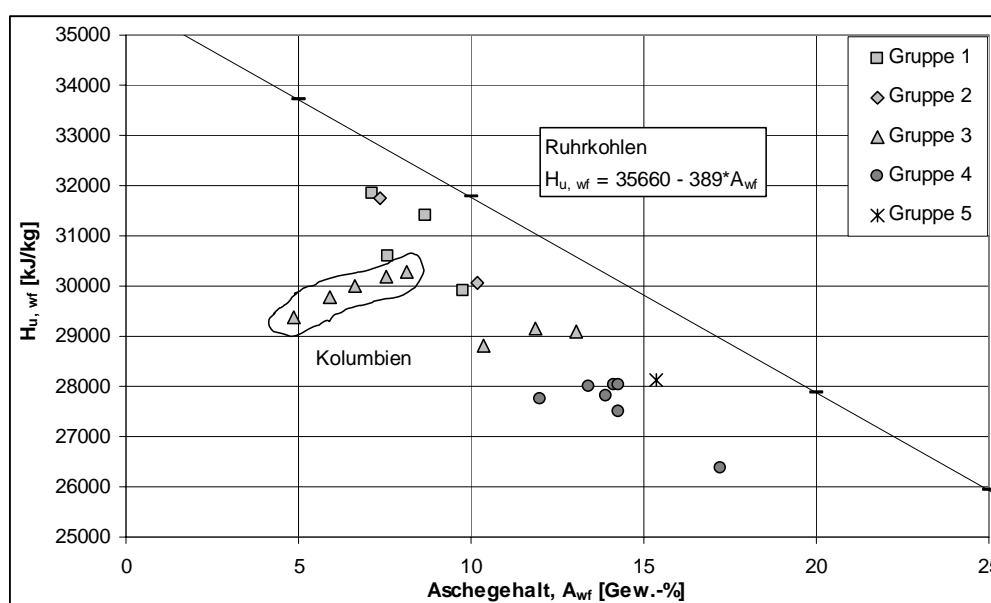
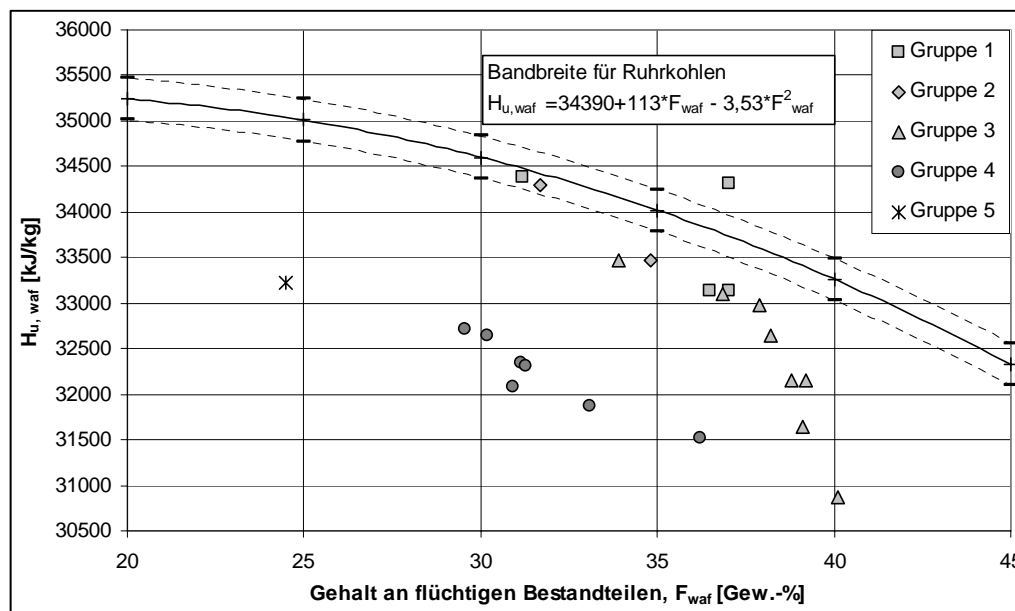


Abbildung A1-1: Zusammenhang zwischen unterem Heizwert und Aschegehalt (wf)

### Unterer Heizwert und Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (waf)

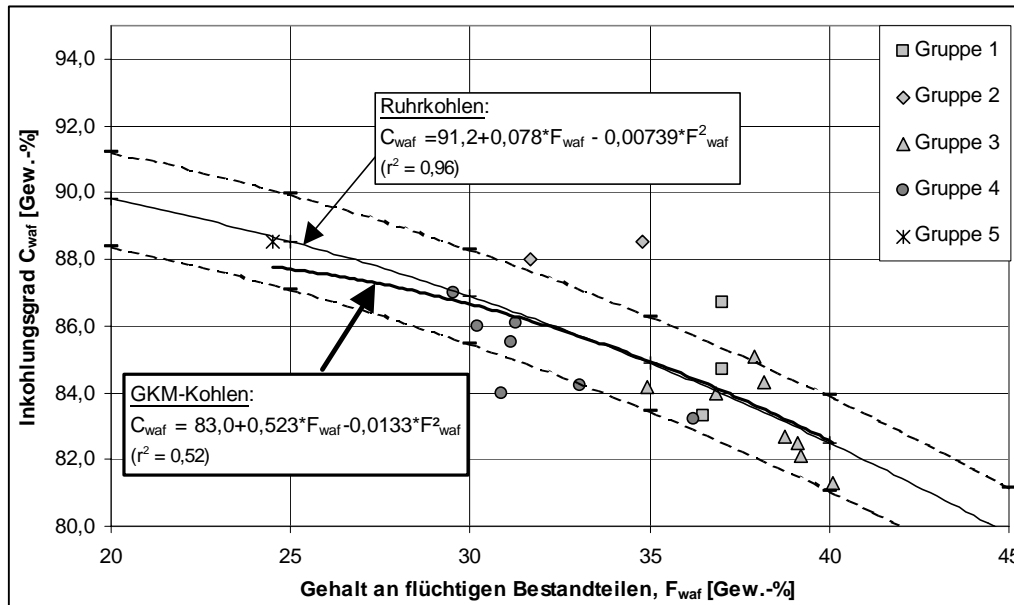
Der untere Heizwert für Ruhrkohlen ist nach [RUHRKOHLE 1984] abhängig vom Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (vgl. Abbildung A1-2). Dies wird hier durch die Kohlen der Gruppen 1 und 2 (Ruhr- und Saarkohle) bestätigt. Die Kurve in Abbildung A1-2 hat strenggenommen nur für Kohlen mit Aschegehalten bis etwa 7 % Gültigkeit, da sich bei steigendem Aschegehalt der zunehmende Unterschied von Asche- und Mineralstoffgehalt stärker auf den Gehalt von flüchtigen Bestandteilen und auf den Heizwert auswirkt. Trotzdem kann auch bei Kohlen mit höherem Aschegehalt (Gruppe 4) ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Heizwert und Gehalt an flüchtigen Bestandteilen erkannt werden. Wiederum zeigen die Kohlen der Gruppe 3 ein etwas anderes Verhalten. Bei den Kohlen dieser Gruppe ist die Abnahme des Heizwertes bei steigendem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen ausgeprägter als z. B. bei den Ruhrkohlen.



**Abbildung A1-2:** Zusammenhang zwischen unterem Heizwert und Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (waf)

### Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und Inkohlungsgrad

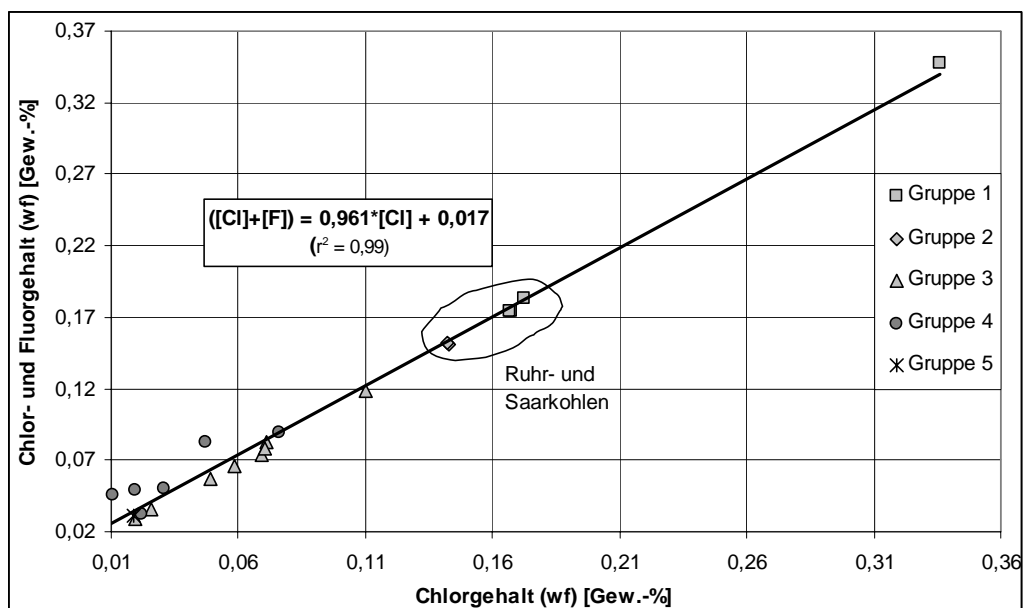
In [RUHRKOHLE 1984, S. 57] wird für Ruhrkohlen eine Abhängigkeit des Gehalts an flüchtigen Bestandteilen vom Inkohlungsgrad festgestellt. In Abbildung A1-3 sind die Gehalte an flüchtigen Bestandteilen über dem Inkohlungsgrad für die Ruhrkohlen sowie für die am GKM verfeuerten Kohlen dargestellt. Eine eindeutige Abhängigkeit des Inkohlungsgrads vom Gehalt an flüchtigen Bestandteilen kann für die am GKM verfeuerten Kohlen nur bedingt erkannt werden. Allerdings lassen sich die Gruppenzugehörigkeiten der Kohlen gut erkennen.



**Abbildung A1-3:** Zusammenhang zwischen dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und dem Inkohlungsgrad (waf)

### Chlor- und Fluorgehalt

In Abbildung A1-4 ist die Summe des Chlor- und Fluorgehalts in Abhängigkeit vom Chlorgehalt für die am GKM verfeuerten Kohlen dargestellt. Die Kohlen der Gruppe 3, 4 und 5 sind im Bereich niedriger, die Kohlen der Gruppe 1 und 2 im Bereich hoher Chlor- und Fluorgehalte zu finden. Bei den südafrikanischen Kohlen (Gruppe 4) liegen die Fluorgehalte in der Größenordnung der Chlorgehalte, so daß ihr Verhalten von jenem der anderen Kohlen etwas abweicht.



**Abbildung A1-4:** Summe der Chlor- und Fluorgehalte in Abhängigkeit vom Chlorgehalt

## Schwefelgehalt und Inkohlungsgrad (waf)

Der Zusammenhang zwischen dem an wasser- und mineralstofffreier (wmf) Substanz gebundenen Schwefel, Sauerstoff und Kohlenstoff der Kohle wurde von Tontschew erarbeitet und ist in [ZELKOWSKI 1986, S. 31] dargestellt. Für GKM-Kohlen kann eine ähnliche Korrelation für an wasser- und aschefreier (waf) Substanz gebundenen Schwefel, Sauerstoff und Kohlenstoff (Inkohlungsgrad) aufgezeigt werden (vgl. Abbildung A1-5). Die Gruppenzugehörigkeiten der Kohlen lassen sich jedoch nur bedingt erkennen.

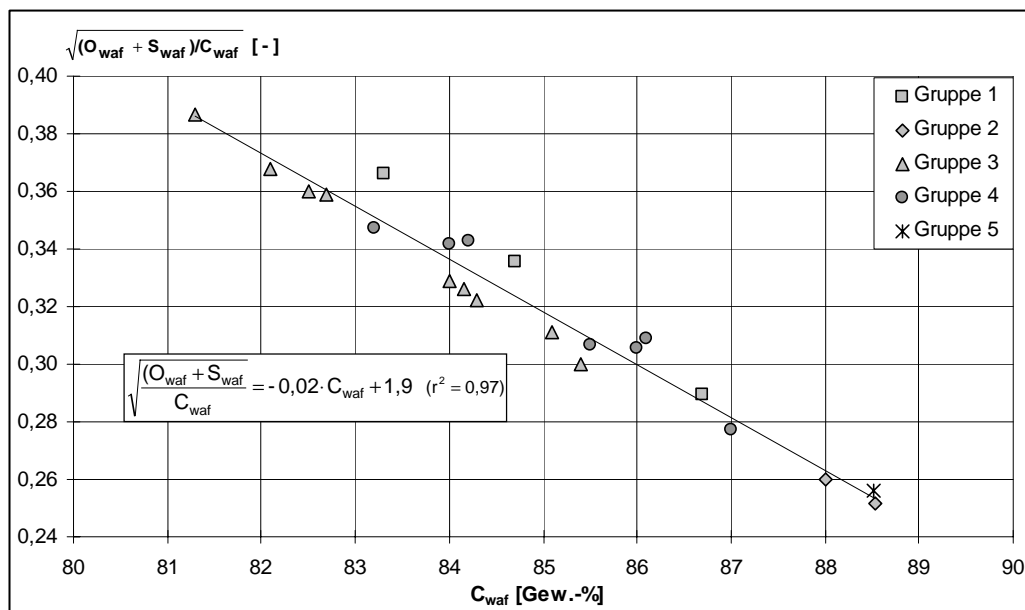


Abbildung A1-5: Zusammenhang zwischen Sauerstoff-, Schwefel- und Kohlenstoffgehalt

## Verschlackungs- und Verschmutzungsfaktoren

Im folgenden sind die Korrelationen zwischen den Parametern, Basen/Säure-Verhältnis, Fouling- und Slagging Index aufgezeigt. Abbildung A1-6 stellt die SiO<sub>2</sub>-Verhältniszahl (SR) über dem Basen/Säure-Verhältnis (B/S) dar. Aschen der Kohlen aus Gruppe 4 (Südafrika) haben eine niedrigere SiO<sub>2</sub>-Verhältniszahl, das heißt, sie sind bei gleichem B/S-Wert dünnflüssiger als die Aschen der Kohlen aus anderen Gruppen. Dies läßt sich insbesondere auf den hohen Erdalkali-gehalt dieser Kohlen zurückführen. Aus Abbildung A1-7 kann man entnehmen, daß die Aschen der Kohlen aus Gruppe 4 hingegen ein geringeres Verschmutzungspotential haben. Bezüglich der Verschlackungsneigung der Kohlenaschen kann allerdings kein einheitliches Gruppenverhalten erkannt werden. Abbildung A1-8 zeigt, daß mit zunehmenden B/S-Verhältnissen der Slagging-Index Rs linear ansteigt.



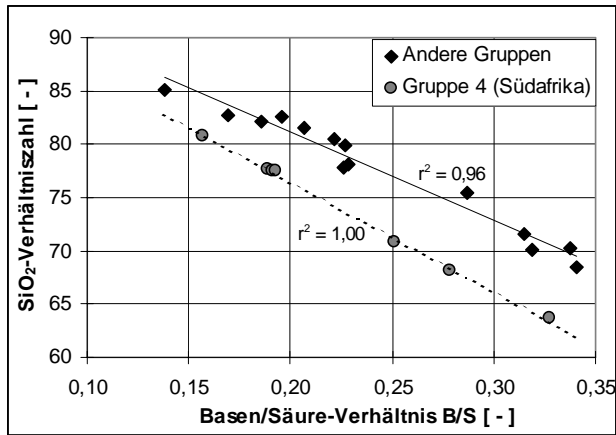


Abbildung A1-6: SiO<sub>2</sub>-Verhältniszahl gegen Basen/Säure-Verhältnis

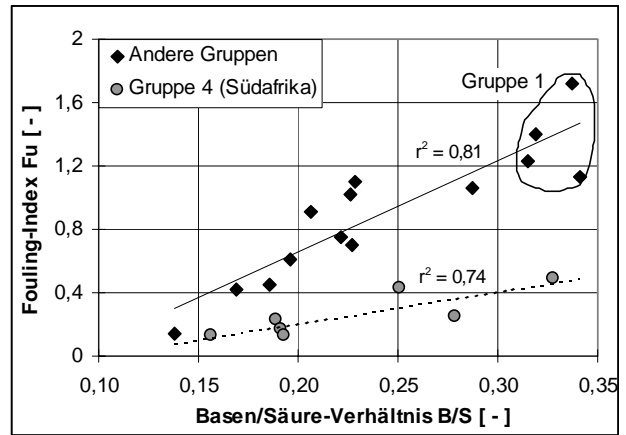


Abbildung A1-7: Fouling-Index gegen Basen/Säure-Verhältnis

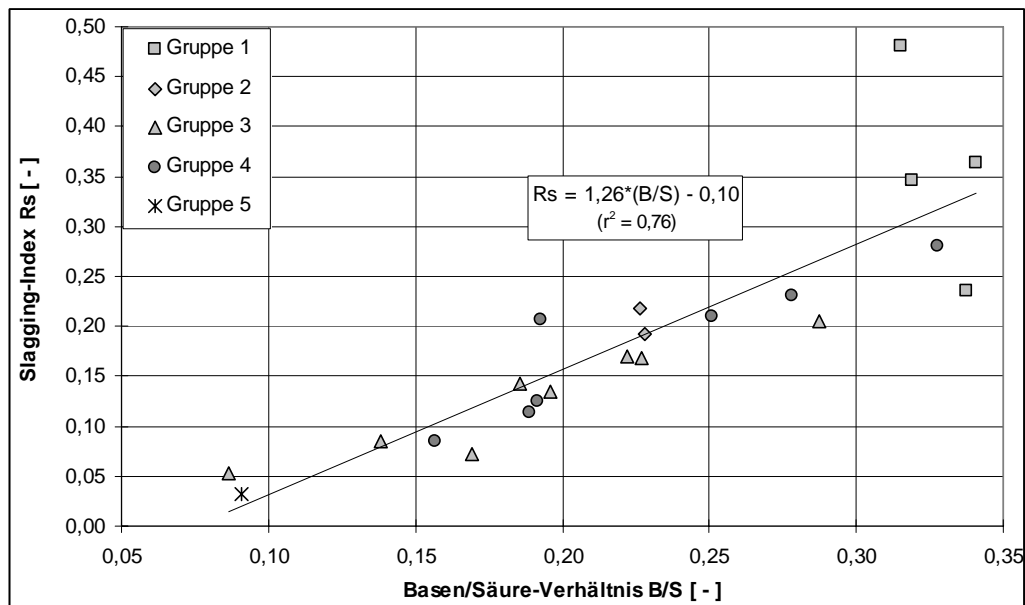


Abbildung A1-8: Slagging-Index (RS) über Basen/Säure-Verhältnis

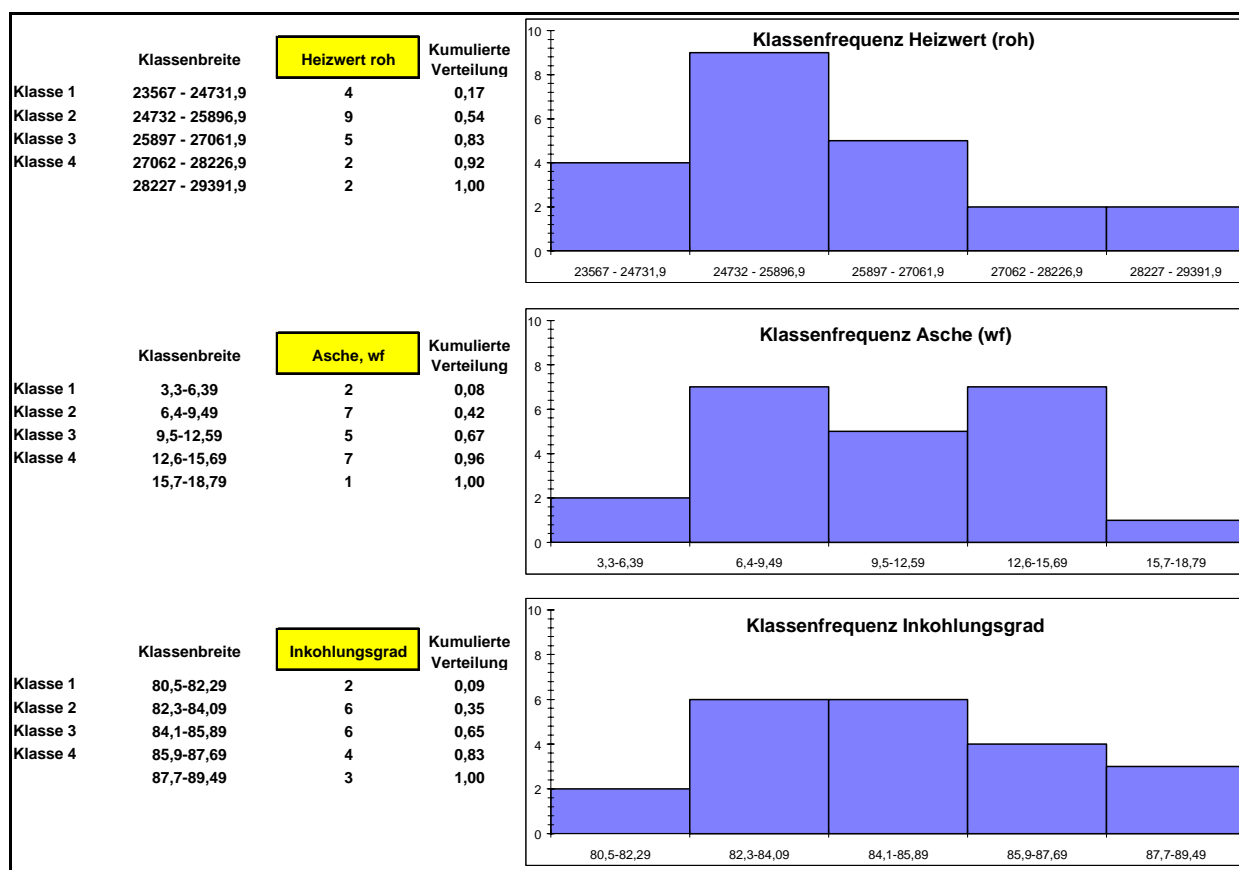


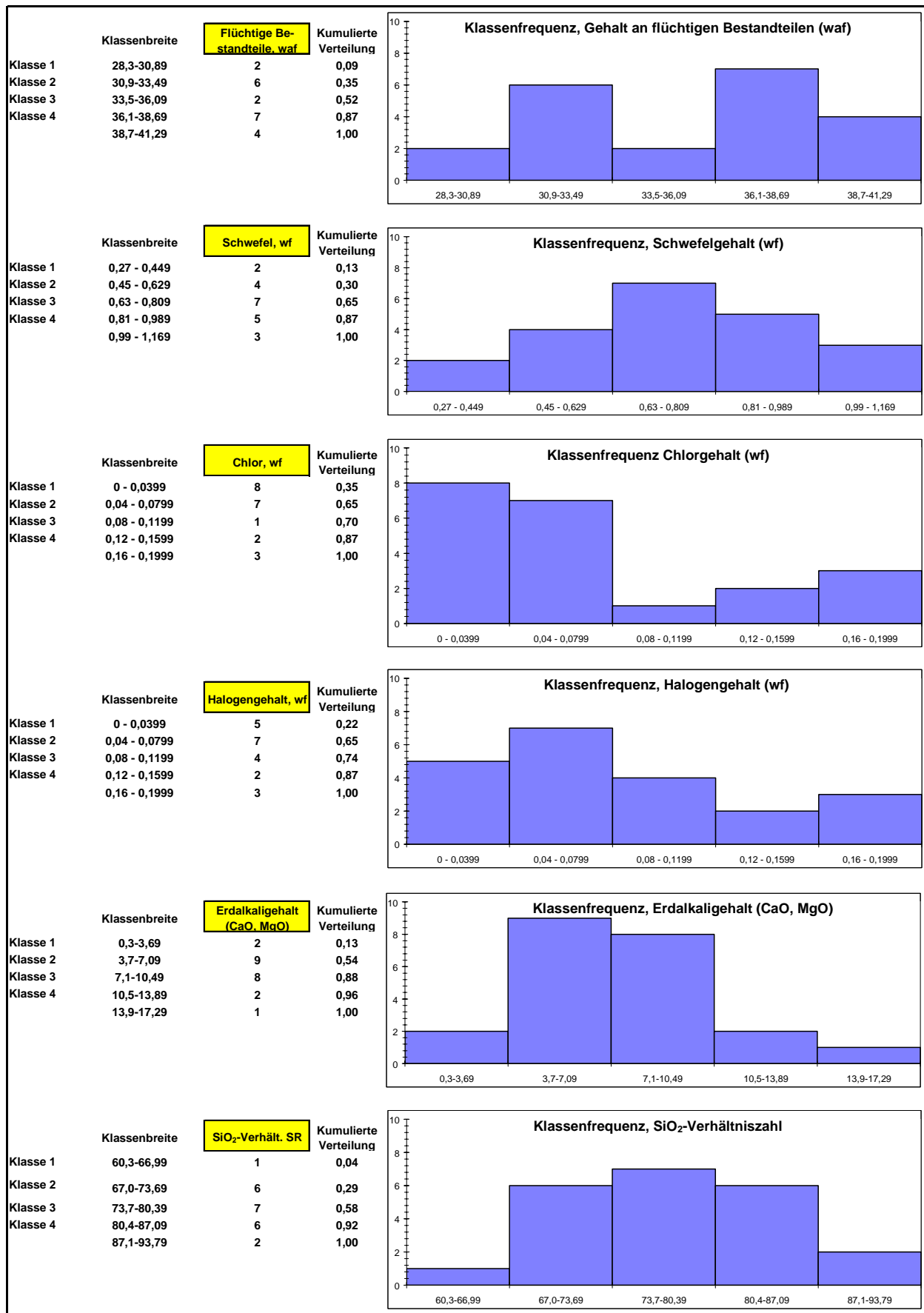
## Anhang 2

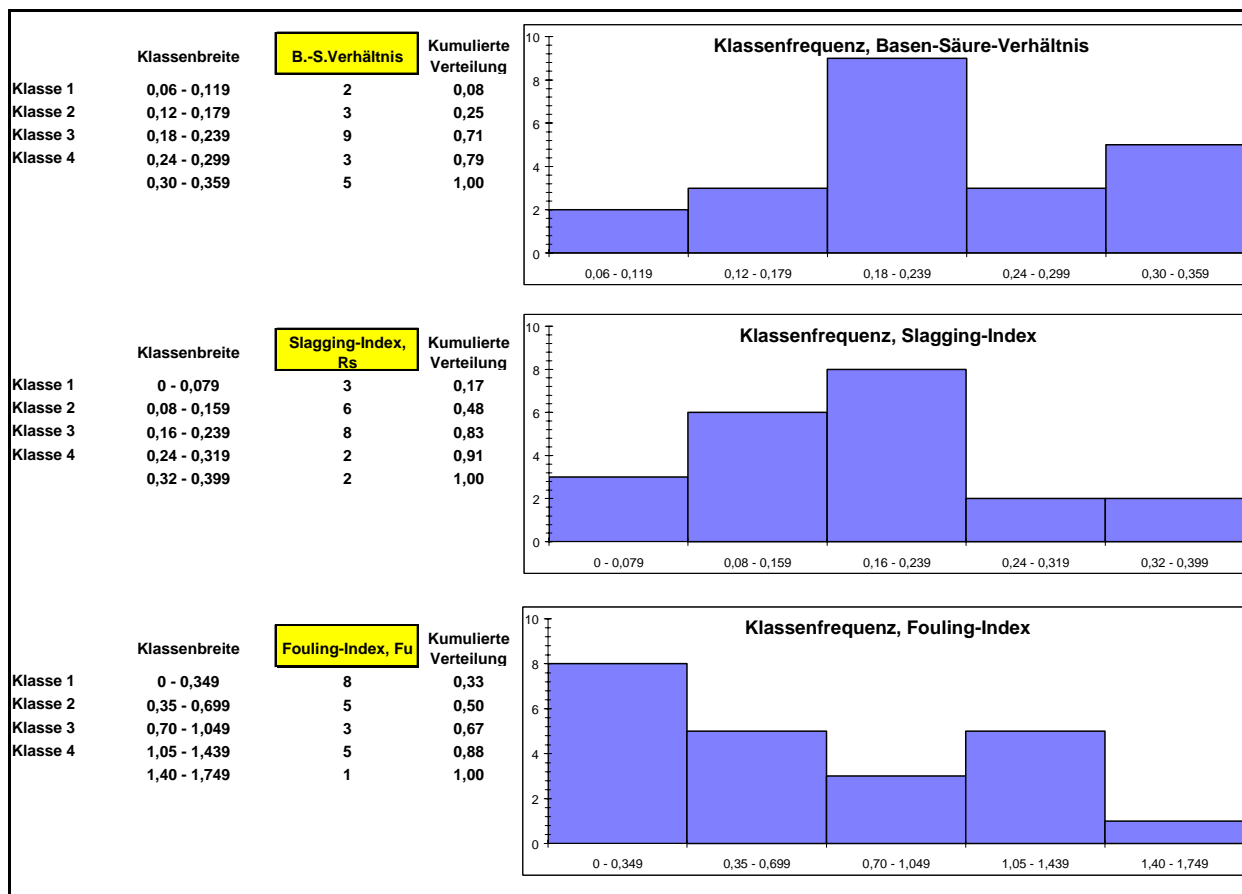
### Häufigkeitsverteilung der Klassifizierungsparameter

In Tabelle A2-1 ist die Häufigkeitsverteilung der Werte der im Rahmen der Kohleklassifizierung (vgl. Abschn. 3) ausgewählten Parameter dargestellt. Hieraus wird deutlich, daß die Parameterwerte zwischen den Klassen nicht normalverteilt sind. Die beste Annäherung an eine Normalverteilung wird für den Parameter Schwefelgehalt ( $S_{wf}$ ) beobachtet.

**Tabelle A2-1:** Häufigkeitsverteilung der Parameterwerte









## Anhang 3

### Beschreibung des Blocks 8, GKM

Die folgende Beschreibung des Blocks 8 orientiert sich an der von [WEBEL 1996]. Kessel 19 ist ein Zwangsdurchlaufdampferzeuger mit 480 MW elektrischer Leistung mit „High-Dust“ Schaltung der Rauchgasentstickungsanlage. In Abbildung A3-1 ist das Schema des gesamten Blockes wiedergegeben. Die Anlage befindet sich seit 1993 in Betrieb.

Die Brennkammer der Firma „Energie- und Verfahrenstechnik GmbH“ (EVT) ist ausgestattet mit 4 übereinander angeordneten Brennerebenen und zusätzlichen Klappen zur Oberluftzugabe. Zur Verbrennung des Hauptbrennstoffes Steinkohle und des Zusatzbrennstoffes Heizöl-S für Zünd- und Stützfeuerung ist eine Tangentialfeuerung mit  $\text{NO}_x$ -armer Verbrennung vorgesehen. Die Trocknung und Mahlung der Kohle erfolgt in 4 EVT-Schüsselmühlen.

Der Kohlenstaub wird pneumatisch über insgesamt 32 Verteilungsleitungen zu den Brennern befördert. Die Bereitstellung der zur Verbrennung nötigen Luft erfolgt durch den Frischlüfter. Er fördert Luft aus dem Kesselhaus durch den sekundären Dampfluftvorwärmer (rekuperativ) und den regenerativen Luftvorwärmer (LUVO) zu den Sekundär- und Tertiärluftleitungen. Beim Durchströmen des letzteren erwärmt sich die Luft von etwa  $50^\circ\text{C}$  auf ca.  $340^\circ\text{C}$  im Gegenstrom zu den die  $\text{DeNO}_x$ -Anlage verlassenden heißen Rauchgasen. Die Primärluft wird hinter dem Frischlüfter abgezweigt, dem primären Dampfluftvorwärmer, dem LUVO und anschließend den Kohlemühlen zugeführt. In den Mühlen wird mit Hilfe der heißen Primärluft die Kohle, die aus 4 Bunkern in EVT-Plattenbandzuteilern abgezogen und durch Fallschächte den Schüsselmühlen gleichmäßig aufgegeben wird, vorgetrocknet.

Die im wesentlichen zum Einsatz kommenden Kohlensorten sind Ruhr-, Saar- und Importkohle (insb. Südafrika, Kolumbien, USA und Australien). Nach Verbrennung des Kohlenstaubes im Strahlungsteil des Dampferzeugers strömen die heißen Rauchgase durch den Konvektionsteil (Überhitzer, Zwischenüberhitzer und Economizer). Hinter dem Kessel befindet sich eine Messung für  $\text{NO}_x$ , CO und  $\text{O}_2$ . Entsprechend der  $\text{NO}_x$ -Konzentration im Rauchgas erfolgt im Umlenkteil zur  $\text{DeNO}_x$ -Anlage die Ammoniakendüsung. Ammoniak wird flüssig als Ammoniakwasser aus einem Vorratstank abgezogen und zu zwei Verdampfern gefördert. Dem gasförmigen Ammoniak wird im Mischer Luft zugegeben (3 Vol.-% Ammoniak und 97 Vol.-% Luft) und dem Rauchgasstrom zugemischt. Ammoniak bewirkt einen katalytischen Abbau von  $\text{NO}_x$  in den wabenförmigen Katalysatorkörpern, die dreilagig im Katalysatorgehäuse angeordnet sind. Nach Verlassen der  $\text{DeNO}_x$ -Anlage durchströmen die Rauchgase den Multisektor-Regenerativluftvorwärmer, kühlen sich hierbei auf etwa  $140^\circ\text{C}$  ab und gelangen in den Elektrofilter (E-Filter). Hier wird der im Rauchgas mitgeführte Feststoff zum größten Teil als sogenannter Flugstaub abgeschieden. Hinter dem E-Filter ist der Saugzug angeordnet. Er gewährleistet den nötigen Unterdruck im Kessel (etwa -2 mbar), SCR-Anlage (-5 mbar) und im LUVO (- 5 mbar), um die Rauchgase anzusaugen und sie über ein rekuperatives Wärmeverschiebungssystem (Ecogavo) in die Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) zu transportieren. Hierbei wird das Rauchgas von ca  $130^\circ\text{C}$  auf  $105^\circ\text{C}$  abgekühlt. Regenerative Wärmeübertrager haben den

Nachteil, daß sie durch Adsorptions-/Desorptions- und Schleusprozesse Schadstoffe (wie z. B. HCl und HF) in das bereits gereinigte Rauchgas (Reingas) einbringen können. Deshalb wurde im Block 8 dem rekuperativen System den Vorzug gegeben.

Die REA arbeitet nach der Methode von Knauf-Research-Cottrell (KRC) – einem gipserzeugenden Verfahren. Alle Verfahren dieser Art arbeiten in folgenden Teilschritten:

1. Waschmittelaufbereitung
2. Wäsche (Absorption des Schwefeldioxids)
3. Oxidation des absorbierten Schwefeldioxids
4. Eindickung und Entwässerung
5. Gipsabtrennung
6. Wasseraufbereitung

Das 105°C warme Rauchgas wird dem Waschturm im unteren Waschkreislauf dem sogenannten Quencher (pH-Wert von 3,5 – 4) zugeführt. Dort kühlt sich das Rauchgas annähernd auf die adiabate Sättigungstemperatur ab. HCl, HF und teilweise auch SO<sub>2</sub> werden abgeschieden und CaSO<sub>3</sub> zu CaSO<sub>4</sub> (Gips) aufoxidiert. Im oberen Waschkreislauf mit der Absorbersuspension findet bei einem pH-Wert von 5,5 – 6 die eigentliche SO<sub>2</sub>-Abscheidung statt. Beide Suspensionskreisläufe sind durch einen Sammeltrichter voneinander getrennt. Ein Naßfilmkontakt erhöht Stoffaustauschfläche und –zeit und verbessert die SO<sub>2</sub>-Abscheidung. Schwefeloxide können in der REA bis zu 98 % abgeschieden werden. Über mehrere Aufbereitungsstufen (Hydrozyklone, Vakuumfilter und Trockner) wird der im Quencher gebildete Gips in verkaufsfähiger Form aus dem Prozeß ausgeschleust.

Das REA-Druckerhöhungsgebläse sorgt abschließend dafür, daß das gereinigte Rauchgas (Temperatur bei ca. 55°C) über das rekuperative Wärmeverschiebungssystem aufgeheizt und dem Kamin mit ca. 85°C zugeführt wird.

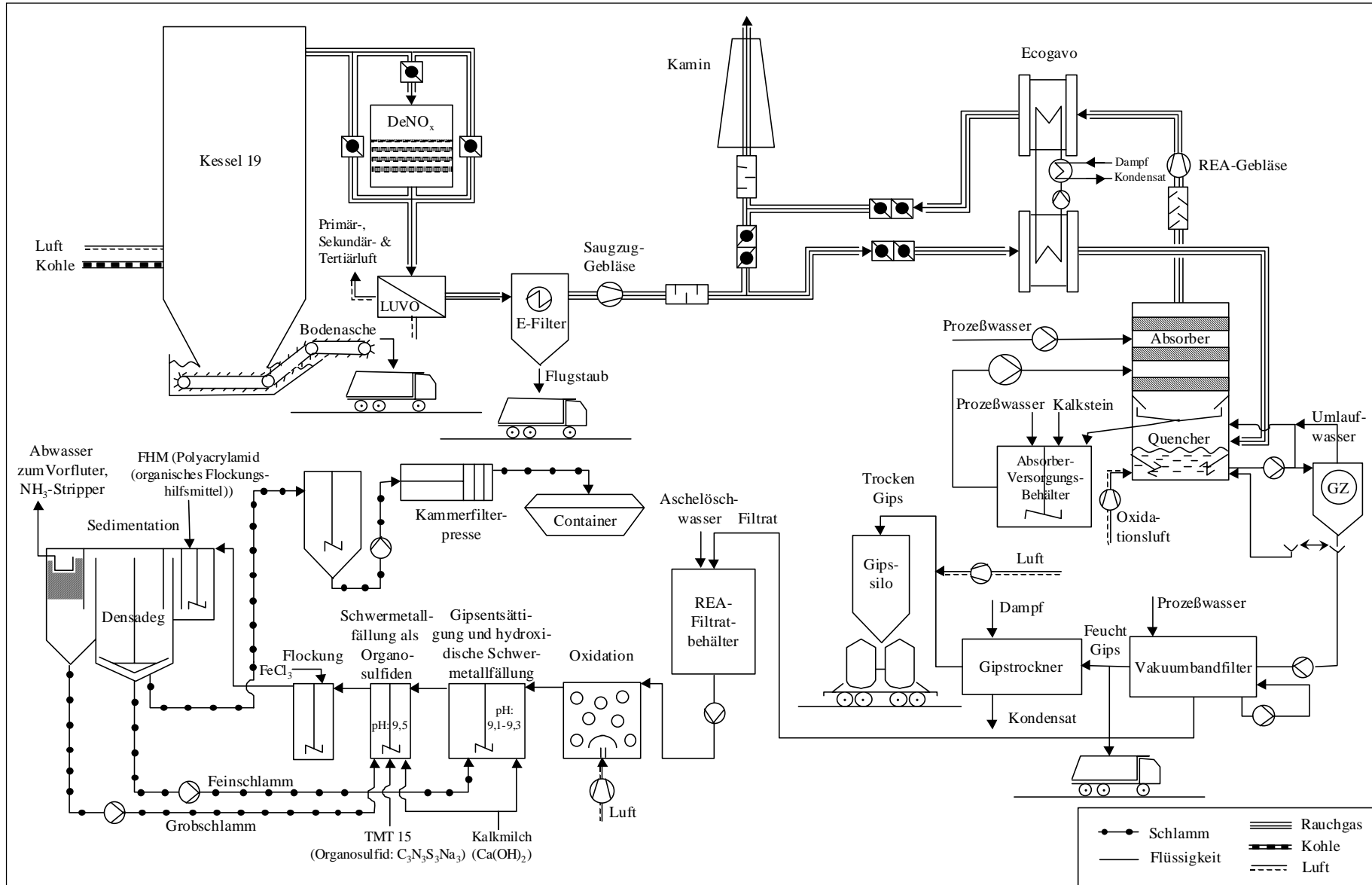
## Das Feuerungssystem

Bei der Eckenfeuerung dreht sich die Flammenmasse um einen gedachten Wirbelkreis und wird durch die Fliehkraft zu den Feuerwänden hin abgedrängt und füllt somit den Feuerraum besser aus. Darüberhinaus läßt sich durch den erzeugten Drall eine Verlängerung der Kohleverweilzeit im Kessel erreichen. Unterstützt wird diese Tendenz durch die Neigung der Brenner gegen die Horizontale. Häufig sind diese nach unten gerichtet und wirken der konvektiven Strömung der Rauchgase, erzeugt durch Saugzuggebläse und dem Auftrieb der heißen Gase, entgegen. Allerdings kann bei zu starker Neigung (> 10°) auch das Gegenteil bewirkt werden.

Die Höhe der Brennergruppe ist so dimensioniert, daß die Wärmebelastung des Brennergürtels unter einem erfahrungsgemäß betriebssicheren Wert gehalten wird. Unter der Brennergürtelbelastung wird die Summe der Wärmemengen, die aus dem Brennstoff entstehen und der mit der Luft in die Brennkammer eingeführten Wärme verstanden. In Steinkohlenstaubfeuerungen beträgt die Brennergürtelbelastung ca. 1,2 MW/m<sup>2</sup>. Von besonderer Bedeutung in bezug auf die gesamte Brennkammer ist die gesamte Brennerhöhe und –breite sowie die Zuordnung der verschiedenen Brennebenen zueinander.



Abbildung A3-1: Schema des Blocks 8, GKM





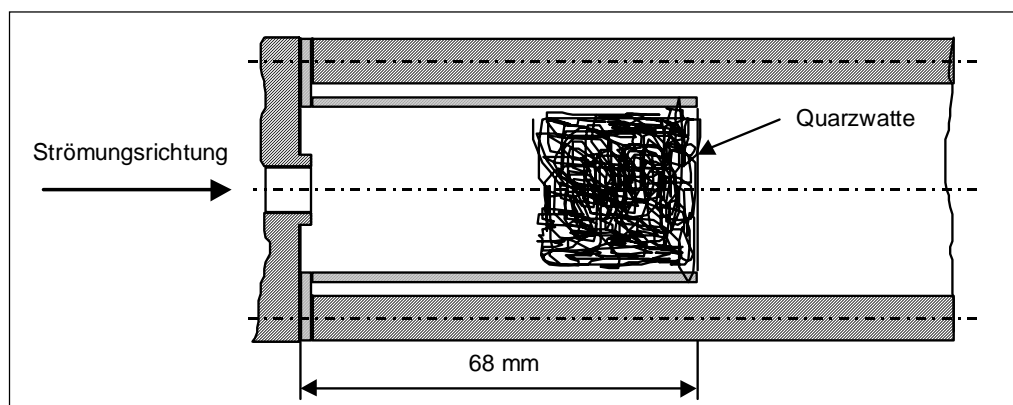
## Anhang 4

### Vergleich der Staubabscheidung mittels Quarzwatte und Silbermembranfilter

Die Gewinnung einer Gesamtstaubprobe mittels Quarzwatte und Silbermembranfilter werden im folgenden kurz erläutert und die Vor- und Nachteile diskutiert. Die ausführlichen Ergebnisse aus dem Vergleich der Staubprobenahme mit Quarzwatte und Silbermembranfilter sind in [HOCQUEL 1997] dargestellt.

#### Gesamtstaubprobe mit Quarzwatte

Eine Hülse aus Titan wird mit ca. 2 g unbehandelter Quarzwatte gestopft (vgl. Abbildung A4-1). Die Dichte der so gewonnenen Filterpackung beträgt etwa  $0,14 \text{ g/cm}^3$ . Am Anfang der Probenahme treten in der gesamten Apparatur je nach Packungsdichte der Quarzwatthülse Druckverluste zwischen 45 und 75 mbar auf. Der Anstieg des Druckverlustes an der Filterhülse sollte während der Probenahme 20 mbar nicht überschreiten (vgl. Tabelle A4-1).



**Abbildung A4-1:** Quarzwatthülse für die Gesamtstaubprobenahme

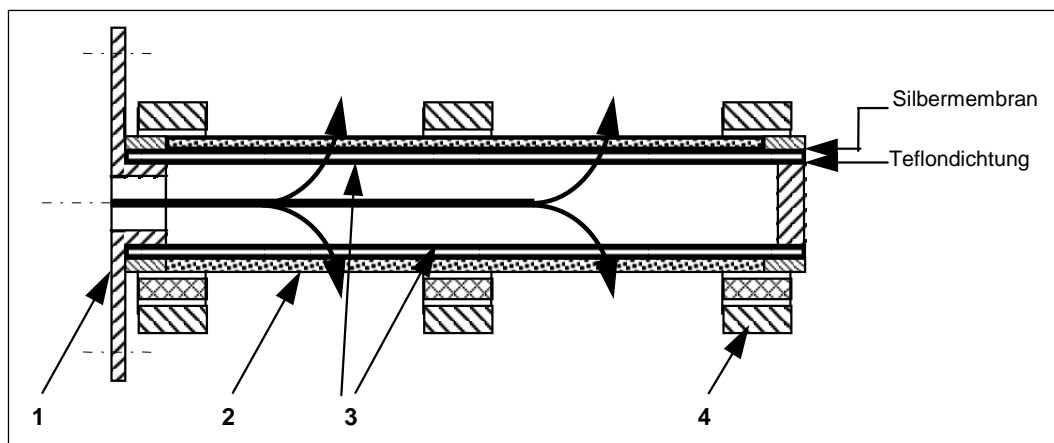
Der an den Quarzfasern abgeschiedene Staub kann durch Abklopfen nur teilweise rückgewonnen werden. Beim Abklopfen werden neben den Staubpartikeln auch feine Quarzwattestücke aus der Filterhülse entfernt, die sowohl eine gravimetrische als auch eine Korngrößenrichtige Weiterverarbeitung und Analyse der Probe beeinträchtigen. Außerdem verbleibt ein Teil des Staubes (etwa 10 %) an der Quarzwatte. Um eine repräsentative Rückgewinnung des Staubes zu gewährleisten wird auf das in [BRAUNSTEIN et al. 1984] beschriebene Verfahren der Staubabscheidung auf einer Membran aus gesintertem Silber zurückgegriffen.

### Gesamtstaubprobe mit Silbermembranfilter

Das eingesetzte Silbermembranfilter besteht aus (vgl. Abbildung A4-2):

- einer Filterhalterung mit Staubeinlaß und Filterrahmen (1),
- zwei porösen, metallischen Filterstützen (2),
- zwei rechteckigen Filterplättchen mit je einer Teflondichtung (3),
- drei verschraubbaren Klammern zur Fixierung von Filter und Dichtungen (4).

Das ursprünglich zur Immissionsmessung eingesetzte Filtermaterial erwies sich nach [BRAUNSTEIN et al. 1984] für Staubmessungen in Rauchgasen als geeignet. Allerdings wurde dort das Sintermaterial mit der dafür entwickelten Filterhalterung auf der Reingasseite eingesetzt.



**Abbildung A4-2:** Aufbau des Silbermembranfilters

Tabelle A4-1 stellt die wichtigsten Parameter bei der Probenahme mit Quarzwatthülse und Silbermembranfilter zusammenfassend dar.

Für den Einsatz des Silbermembranfilters auf der Rohgasseite muß der Durchmesser der Absaugdüse wegen der hohen Staubbelastung von 10 mm (GSP mit Quarzwatthülse) auf 6 mm (GSP mit Silbermembranfilter) gesenkt werden. Die Beladungsgeschwindigkeit reduziert sich dadurch von ca. 0,15-0,50 g/min ( $\varnothing$  10 mm) auf ca. 0,05-0,18 g/min ( $\varnothing$  6 mm), was eine Probenahmedauer von ca. 5 min in beiden Fällen ermöglicht. Damit bleiben die Einflüsse der Anfahrvorgänge, insbesondere der Einstellung der isokinetischen Absaugung, konstant. Die Schwankungsbreite bei der Beladungsgeschwindigkeit ist auf unterschiedliche Staubbelastungen des Rauchgasvolumenstroms durch unterschiedliche Aschegehalte der Kohlen und auf instationäre Betriebszustände infolge des Rußblasens im Kesselbereich zurückzuführen.

Um eine Aussage über die Wirksamkeit des Silbermembranfilters machen zu können, werden bei einer Gesamtstaubprobenahme ein Silbermembranfilter und ein Planfilter in Reihe geschaltet. Auf dem Planfilter werden die Partikel abgeschieden, die auf dem Silbermembranfilter nicht abgeschieden werden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des abgepinselten Silbermembranfilters zeigen, daß auch Partikel auf dem Silbermembranfilter abgeschieden werden, die kleiner als das Porenvolumen sind. Partikel, die nach dem Abpinseln der dem Silbermembranfilter-Oberfläche in den Poren stecken, können nicht zurückgewonnen werden. Dieser Anteil ist jedoch deutlich kleiner als bei der Quarzwatthülse. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der auf dem Planfilter abgeschiedenen Staubpartikel zeigen, daß deren Durchmesser im Durchschnitt etwa 2 µm beträgt. Vereinzelt konnten Partikel mit einem Durchmesser von bis zu 5 µm beobachtet werden. Eine Massenzunahme des Filters kann jedoch nicht festgestellt werden.

**Tabelle A4-1:** Vergleich von Quarzwatthülse und Silbermembranfilter

Parameter	Einheit	Quarzwatthülse	Silbermembranfilter
Masse unbelasteter Filter (ca.)	[g]	50	200
Wirksame Filterfläche	[cm <sup>2</sup> ]	unbekannt	29
Entnommener Teilgasvolumenstrom <sup>1)</sup>	[m <sup>3</sup> /h]	2-3	0,7-1,1
Mittlerer Porendurchmesser des Filtermaterials	[µm]	unbekannt	etwa 3
Beladung nach 5 min	[g]	0,75-2,5	0,25-0,9
Durchmesser der Düsenöffnung	[mm]	10	6
Beladungsgeschwindigkeit	[g/min]	0,15-0,50	0,05-0,18
Verluste bei Rückgewinnung	[Gew.-%]	5-10	≤ 1
Repräsentative Staubrückgewinnung	[ - ]	eingeschränkt möglich	möglich
Aufgetretene Druckdifferenz am Meßfilter	[mbar]	50-75	45-55 <sup>2)</sup>
Zulässige Temperatur	[°C]	200	230
Wirkungsgrad der Abscheidung	[%]	vergleichbar	

<sup>1)</sup> NTP, tr., 6 Vol.-% O<sub>2</sub>

<sup>2)</sup> Maximal zulässige Druckdifferenz:  $\Delta p_{\max} \leq 350$  mbar



## Anhang 5

### Vergleich von Verfahren zur Klassierung der Flugaschepartikel

Zur Fraktionierung des Gesamtstaubes stehen Labormethoden, In-Situ- und extraktive Verfahren zur Verfügung (vgl. Tabelle A5-1). Labormethoden klassieren Stäube unter 1 µm Durchmesser i. a. unzureichend. Desweiteren können Flugaschepartikel (z. B. Plerosphären) während der Lagerung bzw. des Transports agglomerieren bzw. bersten, was bei der anschließenden Klassierung eine Veränderung des Partikelkollektivs zur Folge hat. Der Hauptnachteil von Kaskadenimpaktoren (In-situ-Verfahren) liegt im allgemeinen in der begrenzten Aufnahmefähigkeit (max. 20 mg/Platte) in den einzelnen Stufen. Sie lassen sich darüber hinaus bei den im Rohgas herrschenden hohen Staubkonzentrationen wegen ihrer Verstopfungsneigung nur schwer einsetzen. Zyklonkaskaden haben im Vergleich zu Impaktorstufen eine wesentlich höhere Staubaufnahme Kapazität und können bei hohen Staubkonzentrationen eingesetzt werden. Die In-situ-Verfahren haben den Vorteil, daß Nachheizsysteme wegfallen und Wandhaftungen von Partikeln im Absaugrohr weitgehend ausgeschlossen werden können. Allerdings weisen sie eine komplizierte Handhabung sowie einen hohen Preis auf. Daher wurde entschieden, ein den örtlichen Bedingungen angepaßtes klassierendes Staubentnahmesystem auf der Basis einer extraktiven Zyklonkaskade zu entwickeln. Die extraktive Zyklonkaskade bietet darüber hinaus den Vorteil, das Sammeln der Stäube in den Zyklonen während der gesamten Probenahmedauer direkt verfolgen zu können.

Die Zyklonkaskade ist eine Reihenschaltung einzelner, individuell gestalteter Zyklone, in denen das partikelhaltige Gas durch geeignete Strömungsführung in eine Drehbewegung versetzt wird. Durch die Zentrifugalkräfte werden die groben Partikel nach außen an die Behälterwand geschleudert, laufen nach unten zur Austrittsöffnung und setzen sich im Staubbunker ab (vgl. Anhang 6).

**Tabelle A5-1:** Verfahren zur Klassierung der Flugaschepartikel

	<b>Beispiele für Klassierverfahren</b>	<b>Untere Korngrenze [µm]</b>	<b>Obere Korngrenze [µm]</b>
<b>Labormethoden</b> (Abscheidung einer Staubprobe an Auffangfilter und anschließende Partikelfraktionierung)	- Luftstrahlsiebung - Windsichtung - Sedimentationsanalyse - Präzisionskaskadenimpaktoren (Retsch)	40 <sup>1)</sup> 3 1 0,3	 10 mm 100 30
<b>In-Situ-Verfahren</b> (Korngrößenabhängige Fraktionierung direkt im Rauchgaskanal)	- Kaskadenimpaktoren - Zyklonkaskaden (in-situ)	ca. 0,3 ca. 0,3	15 15
<b>Extraktive Verfahren</b> (Teilstromentnahme über eine Absaugsonde und anschließende korngrößenabhängige Staubfraktionierung)	Zyklonkaskaden (extrakt.)	1	20

<sup>1)</sup> Untere Korngrenze der Siebanalyse am GKM

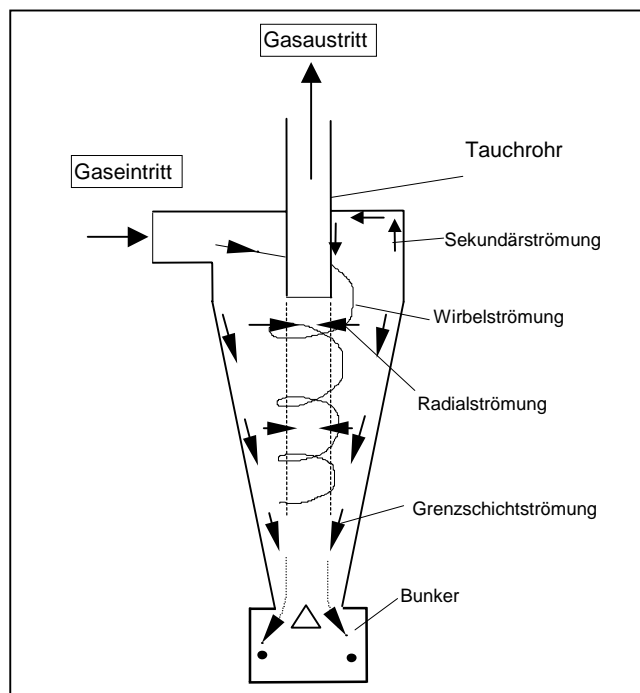


## Anhang 6

### Auslegungsparameter der Zyclone

Zur Fraktionierung des Rohgasstaubes werden 2 Quarzglaszyklone in Serienschaltung verwendet (vgl. Abschn. 4.2.3). Im folgenden werden zunächst die Grundlagen der Staubabscheidung in Zyclonen zusammengefaßt. Anschließend werden die Kenndaten der verwendeten Zyclone dargestellt.

Zyklonabscheider sind Massenkraftabscheider oder auch Fliehkraftabscheider [VDI 3676]. In einem Fliehkraftabscheider wird die Zentrifugalkraft (Trägheitskraft bei beschleunigter Teilchenbewegung) in rotierenden Strömungen ausgenutzt. Abbildung A6-1 zeigt das Prinzip der Partikelabscheidung im Zyclon.



**Abbildung A6-1:** Prinzip der Partikelabscheidung im Zyclon

Das staubbeladene Rauchgas strömt tangential oder axial in den Zyclon und wird in eine rotationssymmetrische Strömung umgelenkt. Es entsteht eine nach unten gerichtete Schraubenströmung (*Wirbelströmung*). In dieser Rotationsströmung wandern die Staubteilchen unter dem Einfluß der Zentrifugalkraft und der Schwerkraft nach außen und nach unten. Sie gelangen in

Form von Feststoffstrahlen z. B. in einen Staubsammelbehälter, wo sie sich absetzen können. Die *Grenzschichtströmung* am zylindrischen und konischen Zyklonmantel begünstigt den Feststoffaustrag. Am unteren Ende des Zyklons erfolgt eine Strömungsumkehr. Das Gas strömt unter Beibehaltung der Drehrichtung durch einen vom Durchmesser des Tauchrohrs bestimmten Zylinder in der Mitte nach oben und verläßt den Zyklon am oberen Ende des Tauchrohrs.

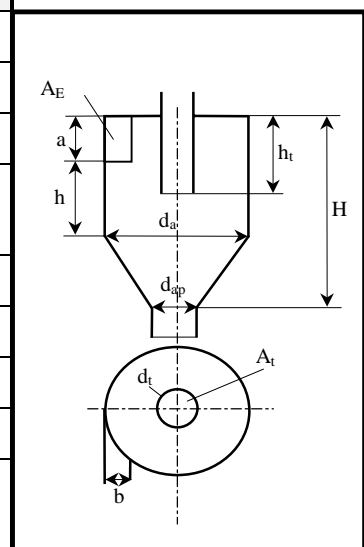
Die *Massenkräfte* (Schwerkraft und Zentrifugalkraft) sind proportional zum Kubik des Partikeldurchmessers und nehmen bei abnehmender Partikelgröße schnell ab. Die *Widerstandskräfte* sind proportional zum Partikeldurchmesser (Stokesscher Bereich) bzw. zum Quadrat des Partikeldurchmessers (Newtonsscher Bereich) und nehmen langsamer ab als die Massenkräfte. Bei kleinen Partikeln wird daher die nach innen gerichtete Widerstandskraft größer als die nach unten bzw. außen und gerichteten Schwer- und Zentrifugalkräfte. Die feineren Partikel werden vom Gas von der *Radialströmung* mitgerissen und verlassen den Zyklon mit dem Gas.

### Kenndaten der Zyclone

Die wichtigsten Auslegungsparameter von Zyclonen sind in Tabelle A6-1 dargestellt. Die Abmessungen der verwendeten Zyclone können der Abbildung A6-2 entnommen werden. Es handelt sich hierbei um Zyclone mit Schlitzeinlauf und zylindrischem Tauchrohr. Der Staubsammelbehälter ist mit einem Abschirmkegel (Apex) versehen. Bei der Auslegung der Zyclone kommt der Gestaltung des Tauchrohrs eine wichtige Rolle zu, da mit den Strömungsverhältnissen im Tauchrohr die Eigenschaften des Strömungswirbels und somit die Abscheideleistung des Zyclons festgelegt werden [LÖFFLER 1988, S. 45ff].

**Tabelle A6-1:** Kenndaten von Zyclonen [VDI 3676]

Bezeichnung	Zeichen [Einheit]	Kleiner Zyklon	Großer Zyklon
Eintrittsquerschnittsfläche	$A_E$ [mm <sup>2</sup> ]	8	28
Gaseintrittsöffnungshöhe	$A$ [mm]	4	7
Gaseintrittsöffnungsbreite	$B$ [mm]	2	4
Außendurchmesser des Zyklons im zylindrischen Teil	$d_a$ [mm]	24	34
Tauchrohrinnendurchmesser am Eintritt	$d_t$ [mm]	8	10
Tauchrohrquerschnittsfläche	$A_t$ [mm <sup>2</sup> ]	50	79
Eintauchtiefe des Tauchrohrs	$h_t$ [mm]	20	50
Zylindergesamthöhe	$H$ [mm]	55	110
Zylindrische Höhe des Zyklonmantels unter der Unterkante des Gaseintritts	$H$ [mm]	18	53
Durchmesser der Staubaustragsöffnung (Apex)	$d_{ap}$ [mm]	10	12



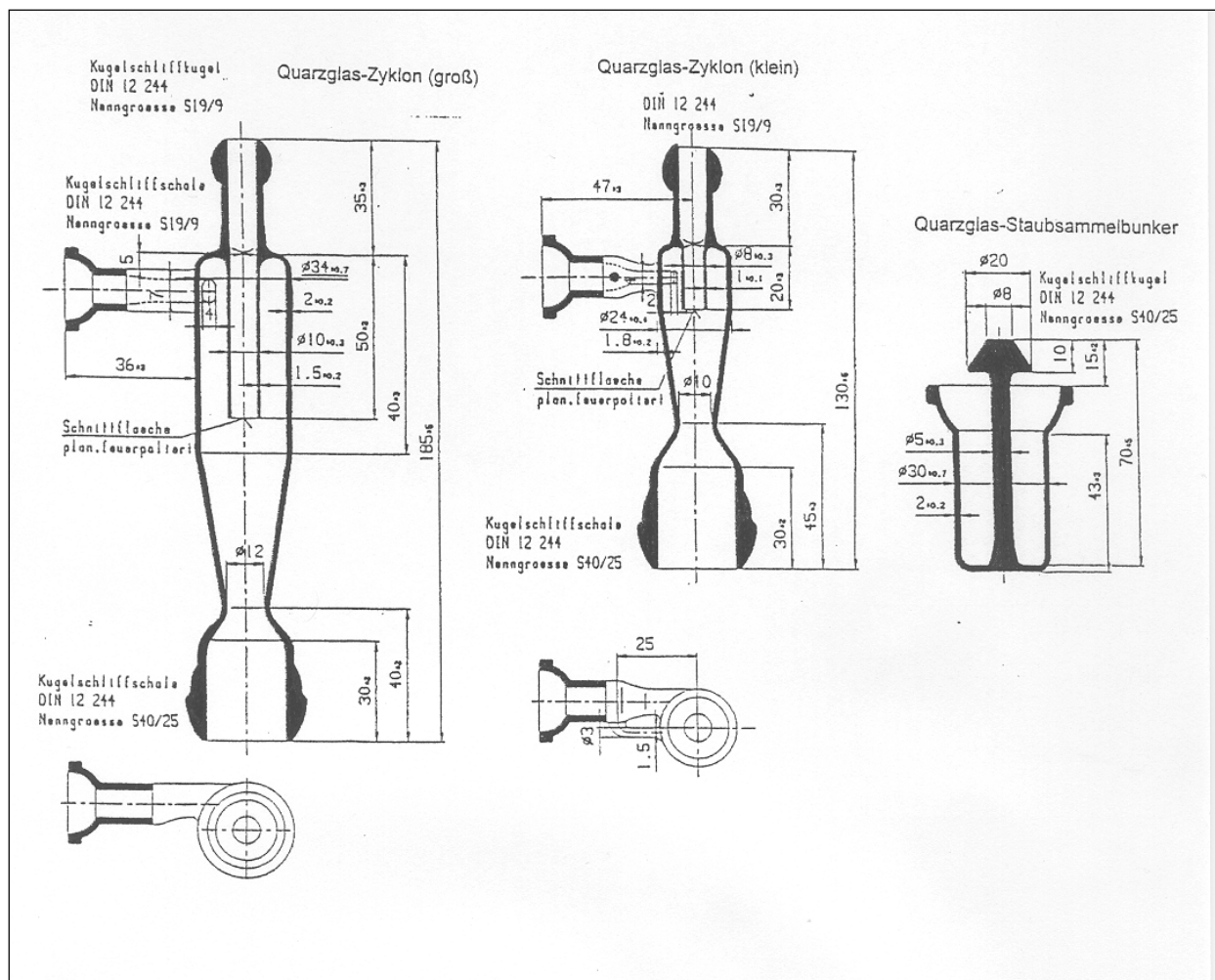


Abbildung A6-2: Abmessungen der verwendeten Zyklone

### Abscheideleistung von Zyklonen

Die Abscheideleistung des Zyklons hängt im wesentlichen von Betriebsparametern wie dem Gasdurchsatz und der Partikelkonzentration sowie von der Zyklongeometrie ab. Wesentliche Parameter der Zyklongeometrie sind hierbei die Einlaufgeometrie, das Tauchrohr, die Abscheideraumgeometrie (Zyklonhöhe und Konusneigungswinkel) und die Geometrie des Staubsammelbehälters (insb. Anwesenheit eines Abschirmkegels) (vgl. Tabelle A6-1). Der Einfluß dieser Parameter auf den Trenngrad des Zyklons wird eingehend in [LÖFFLER 1988, S. 46ff], [MOTHES 1982, S. 43ff] beschrieben. Da die Zentrifugalkraft umgekehrt proportional dem Zyklonradius ist, erhöht sich im allgemeinen der Gesamtabscheidegrad mit abnehmendem Außendurchmesser des Zyklons (im zylindrischen Teil) [BAUKELMANN 1990, S. 105].

Eine vollständige theoretische Beschreibung der dreidimensionalen, turbulenten Zweiphasenströmung im Zyklon und der damit verbundenen Partikelabscheidung setzt die Kenntnis des Strömungsfeldes, der determinierten sowie der zufälligen Partikelbewegung und der Wechselwirkungen zwischen den Partikeln voraus und ist bisher nur bedingt möglich [LÖFFLER 1988].

Die zur Berechnung der Abscheidung herangezogenen Modelle können nach [LÖFFLER 1988, S. 57] folgendermaßen grob eingeteilt werden:

- Trennflächenmodelle
- Verweilzeitmodelle
- Kombinierte Trennflächenverweilzeitmodelle
- Diffusionsmodelle

Eine zusammenfassende Beschreibung der Modelle mit ihren Vor- und Nachteile befindet sich in [MOTHES 1983, S. 102ff]. Die Trennflächenmodelle stellen die am meisten verbreiteten Modelle dar. Hier wird in Abhängigkeit von dem für die Partikelabscheidung zugrundegelegten Mechanismus zwischen der Grenzkorn-Gleichgewichtsbetrachtung [BARTH 1956] und der Grenzbeladungshypothese [MUSCHELKNAUTZ 1970] unterschieden.

## **Anhang 7**

### **Übersicht über Meßwerte für NBS-Standards**

Zur Beurteilung und Auswahl der Methoden zur Probenvorbereitung und Analyse werden Referenzsubstanzen vom National Bureau of Standards (NBS) herangezogen. Bei Kohle wird für Arsen der Standard Nr. 1632b und für Quecksilber der Standard Nr. 1630 verwendet. Beim Flugstaub wird für alle Elemente der Standard Nr. 1633a untersucht. Tabelle A7-1 faßt die zertifizierten und gemessenen Werte der im Rahmen dieser Arbeit ausgewählten Probenvorbereitungs- und Analysenmethoden (vgl. Abschn. 4.4.1) zusammen.

Aus den Ergebnissen der Tabelle A7-1 ist ersichtlich, daß die eigenen Analysenwerte von den Referenzwerten insgesamt bestätigt werden. Die Analyse der Kohle und auch der Flugasche liefert für die Elemente Cd und Hg exakte und reproduzierbare Werte. Probleme bei der Analyse bereitet das Element As, insbesondere in der Kohle. Dies zeigt der etwas zu niedrige gemessene Wert sowie das breite 95 %-Vertrauensintervall. Die Elemente Pb und Ni nehmen für die Kohle und die Flugasche eine Zwischenstellung ein. Die Analysenwerte sind hierbei zufriedenstellend, jedoch ist das 95 %-Vertrauensintervall breiter als für den zertifizierten Wert.

**Tabelle A7-1:** Zertifizierte und gemessene Werte der verwendeten NBS-Standards

NBS Standard	Element	Zertifizierter Wert in mg/kg		Gemessener Wert <sup>2)</sup> in mg/kg		
		Mittelwert	95 %-Vertrauensintervall	Mittelwert	95 %-Vertrauensintervall	Anzahl Messungen <sup>3)</sup>
1630b (Kohle)	Hg <sup>1)</sup>	0,13	0,01	0,13	0,02	8
1632b (Kohle)	As	3,72	0,09	3,37	1,04	3
	Cd	0,0573	0,0027	0,0569	0,0078	3
	Pb	3,67	0,26	3,09	0,43	3
	Ni	6,10	0,27	6,52	1,73	3
1633a (Flugasche)	Hg	0,16	0,01	0,16	0,05	2
	As	145	15,0	134	18	2
	Cd	1,00	0,15	0,94	0,03	4
	Pb	72,4	0,40	65,1	3,73	4
	Ni	127	4,00	129	8,28	4

<sup>1)</sup> Für Hg werden die Blindwerte der schwefelsaure Kaliumpermanganat-Lösung und des Hydroxylamine Hydrochlorids (0,15 bis 0,30 µg/l) abgezogen.

<sup>2)</sup> Zur Beschreibung der Probenvorbereitung- und Analysenmethoden siehe Abschn. 4.4.1.

<sup>3)</sup> Eine Messung besteht aus einem Aufschluß bzw. einer Verbrennung (Hg in Kohle) und einer Analyse.

## Anhang 8

# Übersicht über die Bestimmungsmethoden des Kohlemassenstroms

Auf die Ermittlung des Kohlemassenstroms wird besonderen Wert gelegt, da sich eventuelle Fehler aufgrund des großen Massenstroms stark auf das Bilanzierungsergebnis auswirken. Es werden hier vier Möglichkeiten zur Ermittlung des Kohlemassenstroms vorgestellt:

- Weg 1:** Der Kohlemassenstrom ergibt sich durch Ablesen der Zuteilermassenströme in der Warte Block 8 und Mittelung über die Versuchszeit. Die dort angezeigten Zuteilermassenströme sind berechnete Größen aus der Drehzahlangabe des Zuteilerbandes, dem Blendenquerschnitt am Zuteiler und der Schüttdichte der Normkohle (Göttelborn).
- Weg 2:** Der Kohlemassenstrom ergibt sich aus Weg 1 korrigiert mit der Schüttdichte<sup>1</sup> der jeweiligen Kohle.
- Weg 3:** Der Kohlemassenstrom ergibt sich mit einer vereinfachten Wärmebilanz für den Vollastbetrieb des Blocks 8 aus der Angabe der Frischdampfmenge und dem unteren Heizwert  $H_u$  (roh) der jeweiligen Kohle. Als Heizwert für die Kohle wird der Jahresmittelwert der Abteilung Betriebschemie des GKM genommen.
- Weg 4:** Der Kohlemassenstrom ergibt sich aus der Bilanz der Enthalpieströme<sup>2</sup> (vgl. Abschn. 4.5.1).

Tabelle A8-1 faßt die vier Berechnungswege für den Kohlemassenstrom zusammen und stellt die Vor- und Nachteile der einzelnen Möglichkeiten dar. Ein Vergleich der Kohlemassenströme bei der Anwendung der vier Wege zeigt, daß Weg 1 (unkorrigierte Zuteilerangaben) deutlich andere Ergebnisse für die Kohlemassenströme liefert [HOCQUEL 1997]. Dies läßt sich damit erklären, daß Weg 1 weder die schwankenden Kohlezustände (Feuchte, Körnung) noch die unterschiedlichen Kohlesorten berücksichtigt. Weg 2 zeigt zum Teil gute Übereinstimmung mit den errechneten Werten aus den Wegen 3 und 4. Für den Korrekturfaktor  $k$  ergeben sich Werte, die für alle untersuchten Kohlen größer als 1 sind (Schüttdichte der Kohlen größer als die Normschüttdichte  $\rho_n = 850 \text{ kg/m}^3$ ). Körnung und Feuchtezustand der Kohle sind die dominierenden Einflüsse auf die Schüttdichtendifferenz. Die Konstanten in den Formeln von Weg 3 sind für Vollastbetrieb und Normkohle ermittelt worden, so daß dieser Berechnungsweg nur bei Vollast

<sup>1</sup> Die Bestimmung der Schüttdichte erfolgt nach DIN 51705.

<sup>2</sup> Temperatur-, Druck- und Massenstromangaben liegen als Stundenmittelwerte in Betriebsdatenblättern archiviert vor.

zur Ermittlung des Kohlemassenstromes herangezogen werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit findet daher Weg 4 zur Ermittlung des Gesamtkohlemassenstromes bei Voll- und Teillastbetrieb Verwendung.

**Tabelle A8-1:** Bestimmungsmethoden des Kohlemassenstroms

	Zuteilmassenstrom (unkorrigiert, Weg 1)	Zuteilmassenstrom (korrigiert, Weg 2)	Wärmebilanz (vereinfacht, Weg 3)	Wärmebilanz (ausführlich, Weg 4)
<b>Benötigte Daten</b>	Zuteilmassenströme	Zuteilmassenströme Schüttdichte $\rho_K$ der Kohle K	(1) Frischdampfmenge $\dot{m}_{FD}$ (2) Unterer Heizwert $H_u$ (roh)	(1) Dampf- und Wassermassenströme (2) Zugehörige Drücke und Temperaturen
<b>Formeln</b>	$\dot{m}_{K, \text{unkorrigiert}} = b \cdot h \cdot v \cdot \rho_n$ Blendenquerschnitt $b \cdot h$ ; Schüttdichte Normkohle (Göttelborn) $\rho_n = 850 \text{ kg/m}^3$ ; Bandgeschwindigkeit $v$	$\dot{m}_{K, \text{korrigiert}} = b \cdot h \cdot v \cdot k \cdot \rho_n$ $k = \frac{\rho_K}{\rho_n}$ $\rho_n = 850 \text{ kg/m}^3$	$\dot{m}_{K, \text{roh}} = \frac{FWL \cdot 3600}{H_u \text{ (roh)}}$ mit: $FWL = \frac{\dot{m}_{FD} \cdot 1147}{1400}$	siehe Abschn. 4.5.1
<b>Meßgrößen</b>	Betriebsmessung: Zuteilmassenstrom über Zuteilerdrehzahl	Betriebsmessung für unkorrigierte Zuteilmassenströme Eigene Schüttdichtenbestimmung $\rho_K$	Betriebsmessung: $\dot{m}_{FD}$ aus Differenzdruckmessung Jahresmittelwerte für $H_u$	Betriebsmessung für Massenströme und Zustandsangaben ( $p$ , $T$ ) als Stundenmittelwerte
<b>Vorteile</b>	Leicht erhältlich aus Betriebsmessung Getrennte Erfassung der einzelnen Zuteilmassenströme (Mühle 1, 2, 3, 4) Wenig zeitaufwendig	Leicht erhältlich aus Betriebsmessung Getrennte Erfassung der einzelnen Zuteilmassenströme (Mühle 1, 2, 3, 4) Berücksichtigung schwankender Kohleschüttdichten Mäßiger Aufwand	Direkte Berücksichtigung der energetischen Wertigkeit der Kohlen über den Heizwert $H_u$ Ermittlung der realen Schüttdichte nicht erforderlich Wenig zeitaufwendig	Berücksichtigung der energetischen Wertigkeit der Kohlen und des Zustandes der Anlage Ermittlung der realen Schüttdichte nicht erforderlich Bei Voll- und Teillast anwendbar
<b>Nachteile</b>	Keine Berücksichtigung schwankender Schüttdichten in Abhängigkeit von der Kohlesorte und/oder des Kohlezustandes (Feuchte) Anwendung bei Voll- und Teillast	(Reproduzierbare) Erfassung der einzelnen Schüttdichten schwierig Anwendung bei Voll- und Teillast	Nur Gesamtkohlemassenstrom wird ermittelt Anwendung nur bei Vollast	Nur Gesamtkohlemassenstrom wird ermittelt Verwendung von Stundenmittelwerten Anwendung bei Voll- und Teillast Zeitaufwendig



## Anhang 9

### Berechnung des Kesselwirkungsgrades

Der Kesselwirkungsgrad  $\eta$  ergibt sich als Summe der Einzelverluste. Er wird gemäß DIN 1942 nach folgender Formel berechnet:

$$\eta = (1 - I_A - I_{CO} - I_U - I_{ST} - I_V) \cdot 100 \quad [\%]$$

Mit:	$I_A$	[-]	Verlust durch Enthalpie des Abgases
	$I_{CO}$	[-]	Verlust durch Unverbranntes (CO) im Rauchgas
	$I_U$	[-]	Verlust durch Restwärme und Unverbranntes in Flug- und Grobmasche
	$I_{ST}$	[-]	Verlust durch Wärmestrahlung des Kessels
	$I_V$	[-]	Sonstige brennstoffunabhängige Verluste

Die Einzelverluste  $I_{CO}$ ,  $I_U$ ,  $I_{ST}$ ,  $I_V$  können in guter Näherung über einen weiten Lastbereich als konstant angenommen werden. Während einer Abnahmemessung des Blocks 8 wurde die Summe  $I = I_{CO} + I_U + I_{ST} + I_V$  zwischen 0,4 und 0,5 % ermittelt. Der Abgasverlust liegt bei etwa  $I_A = 6\%$  (am Bezugspunkt 130 °C und 6 Vol.-% O<sub>2</sub>) und ist im wesentlichen vom Rauchgasvolumenstrom und von der Rauchgastemperatur abhängig. Der Kesselwirkungsgrad wurde deshalb nach folgender Formel korrigiert:

$$\eta_t = \left( 1 - I_{A, \text{Bezug}} \cdot \frac{T_{RG, \text{nach Luvo}, t} - T_{Umg.}}{T_{\text{Bezug}} - T_{Umg.}} \cdot \frac{\dot{V}_{RG, \text{vor SGZ}, t}}{\frac{1}{n} \cdot \sum_{t=1}^n \dot{V}_{RG, \text{vor SGZ}, t}} - I \right) \cdot 100 \quad [\%]$$

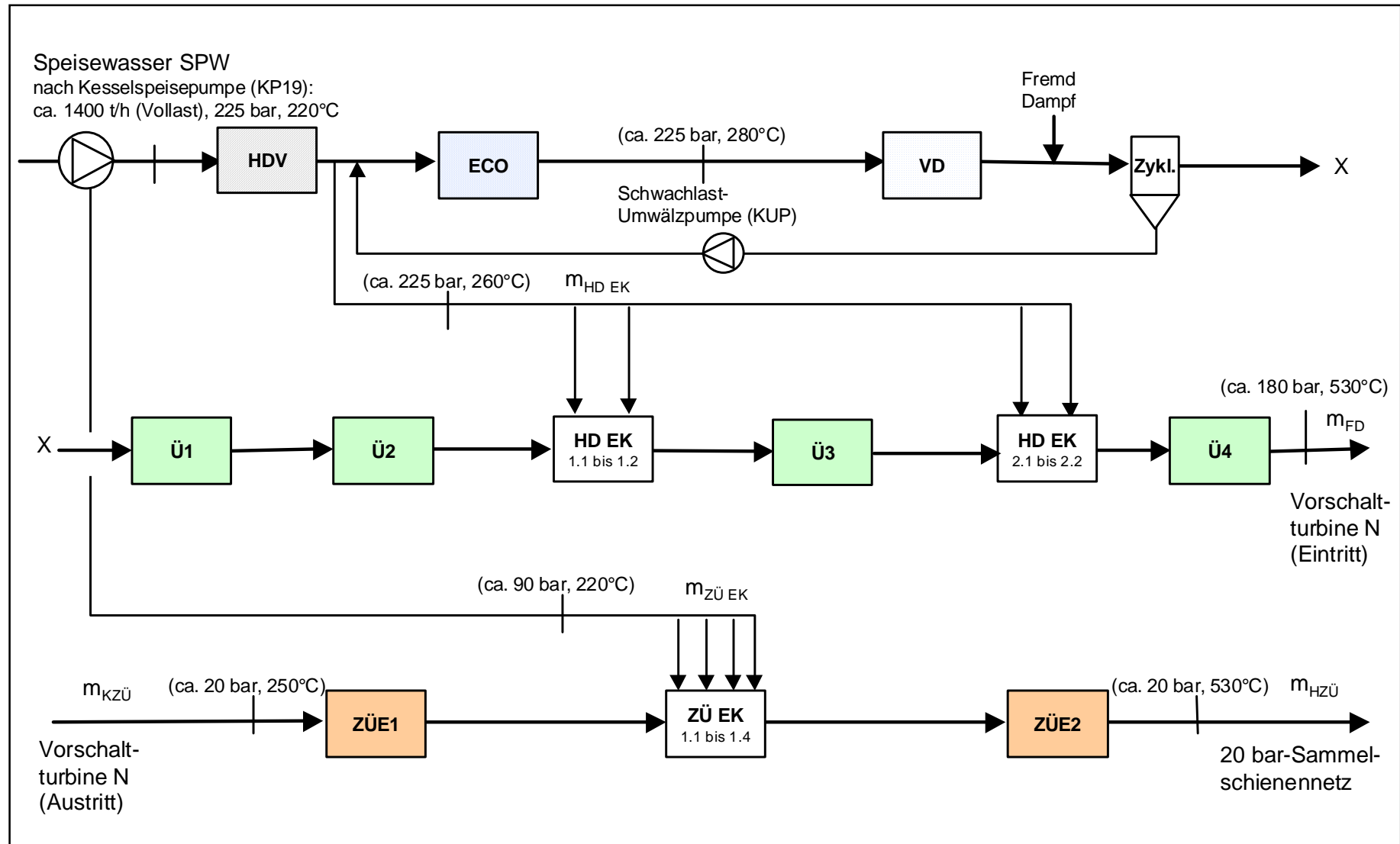
Mit:	$\eta_t$	[%]	Kesselwirkungsgrad zum Zeitpunkt t
	$I_{A, \text{Bezug}}$	[-]	Abgasverlust im Bezugspunkt (130 °C, 6 Vol.-% O <sub>2</sub> )
	$T_{RG, \text{nach Luvo}, t}$	[°C]	Rauchgastemperatur nach LUVO zum Zeitpunkt t
	$T_{\text{Bezug}}$	[°C]	Bezugsrauchgastemperatur
	$T_{Umg.}$	[°C]	Umgebungstemperatur
	$\dot{V}_{RG, \text{vor SGZ}, t}$	[Nm <sup>3</sup> /h]	Rauchgasvolumenstrom vor Saugzug zum Zeitpunkt t
	n	[-]	Anzahl der betrachteten Zeitintervalle
	I	[-]	Summe der Einzelverluste $I_{CO}$ , $I_U$ , $I_{ST}$ , $I_V$



## **Anhang 10**

### **Wasser-/Dampfkreislauf des Kessels 19, GKM**

Abbildung A10-1: Wasser-Dampfkreislauf des Kessels 19, Block 8, GKM (Zahlenangaben bei Vollast) [HOSEMANN 1997], [GKM 1997]



# Anhang 11

## Bilanzierungsprotokolle

Die folgenden Tabellen enthalten die wesentlichen Ergebnisse der 22 durchgeführten Bilanzierungen. Diese sind insbesondere die Massenströme und die Schwermetallkonzentrationen der bemusterten Stoffströme.

In den Bilanzierungsprotokollen wird die folgende Nomenklatur verwendet:

- [x]: Laufende Probennummer (jede Probe erhält eine neue Nummer)
- S[x]: Gesamtstaubprobe
- [x]/1: Grobfraction der fraktionierten Staubprobe (erster Zyklon; ein eventueller Staubrückstand in der Absaugsonde wird mit /0 bezeichnet)
- [x]/2: Feinfraction der fraktionierten Staubprobe (zweiter Zyklon)
- [x]/F: Feinstfraction der fraktionierten Staubprobe (Planfilter)
- [x] Hg Do: Quecksilberkonzentration im Dowex (1. Adsorberröhrchen)
- [x] Hg JK: Quecksilberkonzentration in der Iodkohle (2. Adsorberröhrchen)
- N[x]: Grobascheprobe
- K[x]: Kohleprobe
- K ges. gew.: Gesamtschwermetallkonzentration einer Kohlemischung (Gewichtung der Schwermetallkonzentrationen der gemischten Kohlen über die einzelnen Kohlemassenströme der Zuteiler)

Die Quecksilberkonzentration im Rauchgas ist in Milligramm pro Normkubikmeter trocken ( $\text{mg}/\text{m}^3$  i. N. tr.), der Rauchgasvolumenstrom in Normkubikmeter pro Stunde trocken ( $\text{m}^3/\text{h}$  i. N. tr.) angegeben.



<b>Bilanzierung 3</b>					Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]					11,5	
<b>Datum</b>	20.03.97				Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]					0,83	
<b>Probennummer</b>	37-42				Massenstrom der Kohle (Mountain C.) (wf) [t/h]					86,0	
<b>Kohlezeche 1</b>	<b>Mountain C.</b>				Massenstrom der Kohle (Göttelborn) (wf) [t/h]					60,0	
<b>Kohlezeche 2</b>	<b>Göttelborn</b>				Volumenstrom des Rauchgases [ $10^6$ m <sup>3</sup> /h]					1,51	
<b>Lastzustand</b>	100%				Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]					16,0	
<b>Flugstaub</b>	<b>S39</b>	<b>40/1</b>	<b>40/2</b>	<b>40/F</b>							
Masse der Probe [g]	0,17	3,35	k. A.	0,06							
d <sub>50,3</sub> [µm]	15,5	19,0	3,00	0,20							
Hg [mg/kg]	3,82	0,70	2,42	3,11							
As [mg/kg]	107	74,5	184	0,25							
Cd [mg/kg]	2,03	1,87	13,3	55,7							
Pb [mg/kg]	261	259	1036	954							
Ni [mg/kg]	242	250	540	382							
<b>Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg</b>	<b>N42</b>	<b>K37 Gb</b>	<b>K38 Mo C.</b>	<b>K ges. gew.</b>							
Hg <sub>gas</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]											
Hg [mg/kg]	0,09	0,23	0,10	0,16							
As [mg/kg]	19,1	6,60	1,65	3,68							
Cd [mg/kg]	0,31	0,18	0,19	0,19							
Pb [mg/kg]	195	27,9	9,50	17,0							
Ni [mg/kg]	76,3	34,1	15,3	23,0							

<b>Bilanzierung 4</b>					Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]					13,5	
<b>Datum</b>	14.04.97				Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]					0,89	
<b>Probennummer</b>	43-51				Massenstrom der Kohle (Tselentis) (wf) [t/h]					122	
<b>Kohlezeche 1</b>	<b>Tselentis</b>				Massenstrom der Kohle (Göttelborn) (wf) [t/h]					27,0	
<b>Kohlezeche 2</b>	<b>Göttelborn</b>				Volumenstrom des Rauchgases [ $10^6$ m <sup>3</sup> /h]					1,54	
<b>Lastzustand</b>	100%				Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]					19,3	
<b>Flugstaub</b>	<b>S43</b>	<b>44/1</b>	<b>44/2</b>	<b>44/F</b>	<b>S46</b>	<b>47/1</b>	<b>47/2</b>	<b>47/F</b>			
Masse der Probe [g]	1,58	3,98	0,06	0,03	1,64	5,02	0,06	0,02			
d <sub>50,3</sub> [µm]	17,0	21,6	3,00	0,20	19,0	18,3	3,00	0,20			
Hg [mg/kg]	1,28	1,06	1,25	1,10	1,44	1,28	1,35	1,85			
As [mg/kg]	65,0	43,6	112	771	59,0	37,5	124	953			
Cd [mg/kg]	0,83	0,81	5,34	49,8	0,82	0,89	6,32	56,9			
Pb [mg/kg]	108	94,0	451	412	93,8	96,7	449	464			
Ni [mg/kg]	177	174	338	395	160	172	337	630			
<b>Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg</b>	<b>45 Hg JK</b>	<b>48 Hg JK</b>	<b>N49</b>	<b>K50 Tse</b>	<b>K51 Gb</b>	<b>K ges. gew.</b>					
Hg <sub>gas</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	0,98	0,85									
Hg [mg/kg]			0,37	0,18	0,21	0,18					
As [mg/kg]			9,19	2,50	17,0	5,12					
Cd [mg/kg]			0,19	0,06	0,17	0,08					
Pb [mg/kg]			23,7	5,36	33,5	10,4					
Ni [mg/kg]			114	13,7	27,6	16,2					

<b>Bilanzierung 5</b>				Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]					8,51		
<b>Datum</b>	17.04.97			Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]					0,88		
<b>Probennummer</b>	52-59			Massenstrom der Kohle (wf) [t/h]					142		
<b>Kohlezeche</b>	Göttelborn			Volumenstrom des Rauchgases [ $10^6 \text{ m}^3/\text{h}$ ]					1,53		
<b>Lastzustand</b>	100%			Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]					11,2		
<b>Flugstaub</b>	<b>S52</b>	<b>53/1</b>	<b>53/2</b>	<b>53/F</b>	<b>S55</b>	<b>56/1</b>	<b>56/2</b>	<b>56/F</b>			
Masse der Probe [g]	0,81	2,54	0,04	0,04	1,14	2,72	0,04	0,03			
$d_{50,3}$ [ $\mu\text{m}$ ]	15,8	19,9	3,00	0,20	13,90	16,9	3,00	0,20			
Hg [mg/kg]	0,83	0,86	1,25	1,36	0,55	1,99	0,73	0,15			
As [mg/kg]	219	193	588	3266	208	206	648	2427			
Cd [mg/kg]	1,40	1,36	8,33	67,9	1,63	1,40	8,35	74,6			
Pb [mg/kg]	276	281	947	1888	301	269	1015	2191			
Ni [mg/kg]	345	338	638	405	363	346	694	439			
<b>Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg</b>	<b>54 Hg JK</b>	<b>57 Hg JK</b>	<b>N58</b>	<b>K59</b>							
Hg <sub>gas</sub> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	1,08	0,91	<del>          </del>	<del>          </del>							
Hg [mg/kg]	X			0,12	0,19						
As [mg/kg]				14,0	16,0						
Cd [mg/kg]				0,26	0,13						
Pb [mg/kg]				52,4	19,6						
Ni [mg/kg]				227	28,7						

<b>Bilanzierung 6</b>				Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]					13,2		
<b>Datum</b>	14.05.97			Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]					1,10		
<b>Probennummer</b>	60-67			Massenstrom der Kohle (wf) [t/h]					152		
<b>Kohlezeche</b>	Tselentis			Volumenstrom des Rauchgases [ $10^6 \text{ m}^3/\text{h}$ ]					1,54		
<b>Lastzustand</b>	100%			Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]					18,9		
<b>Flugstaub</b>	<b>S60</b>	<b>61/1</b>	<b>61/2</b>	<b>61/F</b>	<b>S63</b>	<b>64/1</b>	<b>64/2</b>	<b>64/F</b>			
Masse der Probe [g]	2,86	4,39	0,06	0,05	0,86	5,31	0,08	0,06			
$d_{50,3}$ [ $\mu\text{m}$ ]	14,7	16,2	3,00	0,20	15,2	15,2	3,00	0,20			
Hg [mg/kg]	0,87	1,04	2,59	1,67	0,60	1,10	2,07	2,64			
As [mg/kg]	61,7	17,0	154	244	66,7	74,5	85,7	286			
Cd [mg/kg]	0,96	0,65	4,25	15,0	0,79	0,67	4,59	16,3			
Pb [mg/kg]	129	124	514	449	122	123	543	484			
Ni [mg/kg]	168	155	274	335	158	140	126	346			
<b>Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg</b>	<b>62 Hg JK</b>	<b>65 Hg JK</b>	<b>N66</b>	<b>K67</b>							
Hg <sub>gas</sub> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	2,66	2,42	<del>          </del>	<del>          </del>							
Hg [mg/kg]	X			0,24	0,19						
As [mg/kg]				9,87	3,00						
Cd [mg/kg]				0,09	0,12						
Pb [mg/kg]				24,9	9,99						
Ni [mg/kg]				94,5	13,7						



<b>Bilanzierung 7</b>				Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]						12,3	
<b>Datum</b>	26.05.97			Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]						1,07	
<b>Probennummer</b>	68-75			Massenstrom der Kohle (wf) [t/h]						151	
<b>Kohlezeche</b>	Twistraai			Volumenstrom des Rauchgases [ $10^6 \text{ m}^3/\text{h}$ ]						1,51	
<b>Lastzustand</b>	100%			Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]						17,5	
<b>Flugstaub</b>	<b>S68</b>	<b>69/1</b>	<b>69/2</b>	<b>69/F</b>	<b>S71</b>	<b>72/0</b>	<b>72/1</b>	<b>72/2</b>	<b>72/F</b>		
Masse der Probe [g]	1,13	7,39	0,15	0,06	1,46	0,70	4,13	0,06	0,04		
$d_{50,3}$ [ $\mu\text{m}$ ]	16,3	17,1	3,00	0,20	15,8	11,3	19,0	3,00	0,20		
Hg [mg/kg]	0,92	1,25	2,91	2,27	1,09	0,16	1,57	2,19	1,18		
As [mg/kg]	16,6	10,0	84,4	501	16,9	60,0	31,3	315	1120		
Cd [mg/kg]	0,53	0,46	2,85	12,2	0,46	0,46	0,36	2,87	15,1		
Pb [mg/kg]	107	35,9	281	270	63,7	54,4	44,4	341	160		
Ni [mg/kg]	129	121	186	262	112	139	113	219	280		
<b>Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg</b>	<b>70 Hg JK</b>	<b>73 Hg JK</b>	<b>N74</b>	<b>K75</b>							
Hg <sub>gas</sub> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	1,43	1,76									
Hg [mg/kg]	X			0,21	0,15						
As [mg/kg]				3,62	2,00						
Cd [mg/kg]				0,10	0,06						
Pb [mg/kg]				1,93	6,56						
Ni [mg/kg]				81,6	11,4						

<b>Bilanzierung 8</b>				Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]						13,4	
<b>Datum</b>	05.06.97			Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]						1,23	
<b>Probennummer</b>	76-83			Massenstrom der Kohle (wf) [t/h]						149	
<b>Kohlezeche</b>	Goede Hoop			Volumenstrom des Rauchgases [ $10^6 \text{ m}^3/\text{h}$ ]						1,54	
<b>Lastzustand</b>	100%			Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]						18,8	
<b>Flugstaub</b>	<b>S76</b>	<b>77/0</b>	<b>77/1</b>	<b>77/2</b>	<b>77/F</b>	<b>S79</b>	<b>80/0</b>	<b>80/1</b>	<b>80/2</b>	<b>80/F</b>	
Masse der Probe [g]	1,93	0,58	4,37	0,05	0,04	1,45	1,21	6,99	2,32	0,05	
$d_{50,3}$ [ $\mu\text{m}$ ]	15,5	12,2	18,8	3,00	0,20	17,5	11,6	15,6	10,7	0,20	
Hg [mg/kg]	0,82	1,36	1,15	1,83	1,00	0,69	0,11	0,12	0,19	1,23	
As [mg/kg]	16,1	43,0	8,70	78,6	321	14,7	42,2	33,9	70,6	225	
Cd [mg/kg]	0,47	0,50	0,55	3,96	15,8	0,66	0,69	0,80	1,42	14,5	
Pb [mg/kg]	52,1	51,0	53,4	354	190	59,4	48,4	54,9	108	255	
Ni [mg/kg]	101	106	81,0	164	192	84,7	106	88,8	102	234	
<b>Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg</b>	<b>78 Hg JK</b>	<b>81 Hg JK</b>	<b>N82</b>	<b>K83</b>							
Hg <sub>gas</sub> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	1,72	2,44									
Hg [mg/kg]	X			0,17	0,09						
As [mg/kg]				7,40	1,48						
Cd [mg/kg]				0,24	0,06						
Pb [mg/kg]				7,19	6,99						
Ni [mg/kg]				57,0	10,8						

Bilanzierung 9				Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]							13,5	
Datum	06.06.97			Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]							1,13	
Probennummer	84-93			Massenstrom der Kohle (Lilyvale) (wf) [t/h]							75,7	
Kohlezeche 1	Lilyvale			Massenstrom der Kohle (Goede Hoop) (wf) [t/h]							66,6	
Kohlezeche 2	Goede Hoop			Volumenstrom des Rauchgases [10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> /h]							1,54	
Lastzustand	100%			Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]							18,1	
Flugstaub	S86	87/0	87/1	87/2	87/F	S89	90/0	90/1	90/2	90/F	S92	
Masse der Probe [g]	1,99	0,75	6,50	0,05	0,02	1,93	0,33	4,20	0,04	0,02	2,01	
d <sub>50,3</sub> [µm]	14,9	11,2	15,5	3,00	0,20	13,41	11,9	18,3	3,00	0,20	17,9	
Hg [mg/kg]	0,63	0,61	0,57	1,15	1,22	0,93	1,37	0,56	1,16	2,01	0,69	
As [mg/kg]	18,8	51,5	31,0	160	329	6,24	30,8	46,4	42,2	283	23,6	
Cd [mg/kg]	0,80	0,77	0,82	5,53	14,2	0,63	0,53	0,60	4,86	19,2	0,63	
Pb [mg/kg]	61,3	69,1	68,7	261	203	66,2	36,5	77,2	327	256	64,3	
Ni [mg/kg]	58,9	84,0	62,2	162	406	58,9	77,5	60,4	147	251	55,0	
Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg	88 Hg JK	91 Hg JK	N93	K84 GoHo	K85 Lily	K ges. gew.						
Hg <sub>gas</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	2,67	1,96										
Hg [mg/kg]	X			0,33	0,11	0,07	0,09					
As [mg/kg]				10,3	1,48	3,60	2,61					
Cd [mg/kg]				0,19	0,04	0,15	0,10					
Pb [mg/kg]				1,48	8,15	5,97	6,99					
Ni [mg/kg]				35,1	10,8	3,00	6,65					

Bilanzierung 10				Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]							13,3	
Datum	09.06.97			Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]							0,96	
Probennummer	94-102			Massenstrom der Kohle (Lilyvale) (wf) [t/h]							105	
Kohlezeche 1	Lilyvale			Massenstrom der Kohle (Goede Hoop) (wf) [t/h]							38,3	
Kohlezeche 2	Goede Hoop			Volumenstrom des Rauchgases [10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> /h]							1,54	
Lastzustand	100%			Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]							18,1	
Flugstaub	S94	95/0	95/1	95/2	95/F	S97	98/0	98/1	98/2	98/F		
Masse der Probe [g]	1,54	0,60	4,85	0,03	0,03	1,75	0,56	4,74	0,04	0,03		
d <sub>50,3</sub> [µm]	17,5	13,1	22,1	3,00	0,20	18,4	13,8	22,8	3,00	0,20		
Hg [mg/kg]	0,70	0,88	0,59	1,85	1,08	0,53	0,83	0,45	0,34	0,69		
As [mg/kg]	28,5	26,6	87,7	84,4	214	16,3	10,7	12,6	138	414		
Cd [mg/kg]	0,64	0,70	0,68	4,67	16,7	0,69	0,69	0,59	4,99	17,6		
Pb [mg/kg]	27,9	35,8	23,7	301	191	48,5	21,5	25,6	319	228		
Ni [mg/kg]	52,3	75,8	54,6	123	135	49,4	76,0	57,1	109	134		
Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg	96 Hg JK	99 Hg JK	N100	K101 Lily	K102 GoHo	K ges. gew.						
Hg <sub>gas</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	2,32	2,99										
Hg [mg/kg]	X			0,16	0,07	0,12	0,08					
As [mg/kg]				8,07	3,21	1,48	2,75					
Cd [mg/kg]				0,15	0,11	0,11	0,11					
Pb [mg/kg]				3,53	5,84	8,88	6,65					
Ni [mg/kg]				34,8	3,00	10,8	5,08					

<b>Bilanzierung 11</b>				Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]							14,2	
<b>Datum</b>	18.06.97			Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]							1,08	
<b>Probennummer</b>	103-110			Massenstrom der Kohle (wf) [t/h]							149	
<b>Kohlezeche</b>	Douglas			Volumenstrom des Rauchgases [ $10^6 \text{ m}^3/\text{h}$ ]							1,56	
<b>Lastzustand</b>	100%			Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]							20,1	
<b>Flugstaub</b>	<b>S103</b>	<b>104/0</b>	<b>104/1</b>	<b>104/2</b>	<b>104/F</b>	<b>S106</b>	<b>107/0</b>	<b>107/1</b>	<b>107/2</b>	<b>107/F</b>		
Masse der Probe [g]	2,15	1,18	6,12	0,08	0,03	1,45	0,80	5,94	0,09	0,04		
$d_{50,3}$ [ $\mu\text{m}$ ]	16,3	13,0	14,1	2,88	0,20	17,7	13,1	17,8	2,86	0,20		
Hg [mg/kg]	0,71	0,29	0,78	1,16	0,23	0,01	0,13	0,05	0,04	0,03		
As [mg/kg]	19,4	14,0	16,1	28,4	112	20,9	15,9	11,3	20,4	197		
Cd [mg/kg]	0,95	0,74	1,01	6,05	19,7	0,64	0,59	0,70	3,96	16,0		
Pb [mg/kg]	72,6	52,7	63,7	345	336	61,4	35,5	57,1	363	271		
Ni [mg/kg]	83,2	121	87,2	199	329	97,6	116	103	180	191		
<b>Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg</b>	<b>105 Hg JK</b>	<b>108 Hg JK</b>	<b>N109</b>	<b>K110</b>								
Hg <sub>gas</sub> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	1,53	3,05										
Hg [mg/kg]				0,04	0,08							
As [mg/kg]				9,14	3,60							
Cd [mg/kg]				0,18	0,08							
Pb [mg/kg]				14,2	8,22							
Ni [mg/kg]				71,4	9,51							

<b>Bilanzierung 12</b>				Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]							13,9	
<b>Datum</b>	18.06.97			Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]							0,89	
<b>Probennummer</b>	111-119			Massenstrom der Kohle (wf) [t/h]							132	
<b>Kohlezeche</b>	Douglas			Volumenstrom des Rauchgases [ $10^6 \text{ m}^3/\text{h}$ ]							1,39	
<b>Lastzustand</b>	85%			Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]							17,5	
<b>Flugstaub</b>	<b>S111</b>	<b>112/0</b>	<b>112/1</b>	<b>112/2</b>	<b>112/F</b>	<b>S114</b>	<b>115/0</b>	<b>115/1</b>	<b>115/2</b>	<b>115/F</b>		
Masse der Probe [g]	1,22	0,92	5,61	0,07	0,03	2,15	0,71	3,61	0,05	0,03		
$d_{50,3}$ [ $\mu\text{m}$ ]	15,6	15,4	14,6	3,00	0,20	14,9	14,7	16,7	2,98	0,20		
Hg [mg/kg]	0,13	1,58	0,38	1,12	2,21	1,21	1,55	0,97	1,67	2,92		
As [mg/kg]	22,9	21,1	13,2	20,5	116	18,9	32,1	17,9	23,8	119		
Cd [mg/kg]	0,64	0,44	0,74	4,32	12,4	0,47	0,40	0,47	2,72	12,4		
Pb [mg/kg]	59,3	47,2	65,9	330	227	56,5	55,8	60,7	347	172		
Ni [mg/kg]	90,5	119	98,3	176	204	116	121	110	180	204		
<b>Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg</b>	<b>113 Hg JK</b>	<b>116 Hg JK</b>	<b>N118</b>	<b>K119</b>								
Hg <sub>gas</sub> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	2,57	2,49										
Hg [mg/kg]				0,37	0,11							
As [mg/kg]				12,9	3,60							
Cd [mg/kg]				0,12	0,06							
Pb [mg/kg]				9,23	8,22							
Ni [mg/kg]				70,9	9,51							

<b>Bilanzierung 13</b>				Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]							9,74	
<b>Datum</b>	03.07.97			Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]							0,76	
<b>Probennummer</b>	120-131			Massenstrom der Kohle (Twistraai) (wf) [t/h]							83,8	
<b>Kohlezeche 1</b>	Twistraai			Massenstrom der Kohle (Göttelborn) (wf) [t/h]							62,0	
<b>Kohlezeche 2</b>	Göttelborn			Volumenstrom des Rauchgases [ $10^6$ m <sup>3</sup> /h]							1,50	
<b>Lastzustand</b>	100%			Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]							13,4	
<b>Flugstaub</b>	<b>S120</b>	<b>121/0</b>	<b>121/1</b>	<b>121/2</b>	<b>121/F</b>	<b>S123</b>	<b>124/0</b>	<b>124/1</b>	<b>124/2</b>	<b>124/F</b>	<b>S129</b>	<b>S130</b>
Masse der Probe [g]	1,32	0,43	4,03	0,07	0,04	1,03	0,65	4,46	0,07	0,03	0,37	0,36
d <sub>50,3</sub> [µm]	10,0	15,4	16,2	13,1	0,20	17,6	13,1	18,3	3,50	0,20	16,8	17,9
Hg [mg/kg]	2,62	2,58	2,19	4,05	1,91	2,73	2,03	1,85	2,60	2,15	1,81	1,80
As [mg/kg]	94,8	101	87,5	202	554	75,6	73,4	71,8	165	767	78,7	79,2
Cd [mg/kg]	1,08	0,61	1,23	7,97	18,4	1,46	0,93	1,11	8,77	28,5	2,69	1,23
Pb [mg/kg]	318	274	311	1251	1056	298	270	282	1193	1086	292	275
Ni [mg/kg]	216	268	250	440	345	246	288	234	469	345	305	331
<b>Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg</b>	<b>122 Hg JK</b>	<b>125 Hg JK</b>	<b>N126</b>	<b>K127 Tw</b>	<b>K128 Gb</b>	<b>K ges. gew.</b>						
Hg <sub>gas</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	2,59	2,90										
Hg [mg/kg]	X		0,27	0,18	0,19	0,18						
As [mg/kg]			17,4	1,50	13,0	6,39						
Cd [mg/kg]			0,21	0,02	0,14	0,07						
Pb [mg/kg]			0,48	4,57	52,8	25,1						
Ni [mg/kg]			159	8,54	35,4	20,0						

<b>Bilanzierung 14</b>				Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]						6,51							
Datum	17.07.97			Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]						0,35							
Probennummer	132-140; RB1-RB9			Massenstrom der Kohle (wf) [t/h]						131							
Kohlezeche	Auguste Victoria			Volumenstrom des Rauchgases [ $10^6 \text{ m}^3/\text{h}$ ]						1,43							
Lastzustand	100%			Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]						8,2							
Flugstaub	RB1	RB2	RB3	RB4	RB5	RB6	RB7	RB8	RB9	133/0	133/1	133/2	133/F	136/0	136/1	136/2	136/F
Masse der Probe [g]	0,34	0,32	0,44	0,40	0,33	0,89	0,39	0,84	0,35	0,97	4,65	0,04	0,01	0,20	2,84	0,04	0,02
$d_{50,3}$ [ $\mu\text{m}$ ]	20,7	19,7	30,4	14,8	15,8	22,1	16,3	17,8	15,9	17,8	17,0	3,00	0,20	23,8	22,7	3,00	0,20
Hg [mg/kg]	-	1,74	1,21	-	-	0,58	1,30	0,55	1,61	1,46	0,58	0,46	0,76	1,46	0,46	0,83	0,49
As [mg/kg]	-	41,4	49,0	-	-	46,7	85,9	49,5	42,8	27,7	41,5	201	254	37,5	43,2	193	1246
Cd [mg/kg]	-	1,99	1,76	-	-	1,80	3,20	2,16	2,12	1,82	2,06	11,6	35,5	1,93	1,85	14,0	31,4
Pb [mg/kg]	-	237	195	-	-	200	250	238	232	213	218	844	1050	248	207	1050	907
Ni [mg/kg]	-	334	287	-	-	380	343	306	318	380	313	751	798	394	306	810	463
Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg	134 Hg JK	137 Hg JK	N140	K139													
Hg <sub>gas</sub> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	5,76	7,26	<del>0,44</del>	<del>0,16</del>													
Hg [mg/kg]			0,44	0,16													
As [mg/kg]			2,77	2,42													
Cd [mg/kg]			0,35	0,11													
Pb [mg/kg]			43,5	13,8													
Ni [mg/kg]			191	22,8													

<b>Bilanzierung 15</b>				Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]				13,2							
Datum	27.08.97			Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]				0,70							
Probennummer	151-161			Massenstrom der Kohle (wf) [t/h]				153							
Kohlezeche	Arthur Taylor			Volumenstrom des Rauchgases [10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> /h]				1,57							
Lastzustand	100%			Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]				19,5							
Flugstaub	S152	153/0	153/1	153/2	153/F	S155	156/0	156/1	156/2	156/F	S159	160/0	160/1	160/2	160/F
Masse der Probe [g]	0,54	0,14	7,71	0,10	0,04	0,55	0,18	7,39	0,07	0,03	0,78	0,09	10,9	0,09	0,04
d <sub>50,3</sub> [µm]	25,1	11,6	21,4	2,70	0,20	23,7	11,6	20,2	2,99	0,20	19,1	11,5	18,4	3,00	0,20
Hg [mg/kg]	1,27	2,54	1,38	4,43	0,40	1,37	2,00	1,09	3,89	0,75	0,94	2,24	1,02	4,45	0,31
As [mg/kg]	74,4	102	84,3	102	365	82,5	104	49,8	109	495	82,7	111	73,8	92,6	475
Cd [mg/kg]	0,73	0,63	0,52	4,79	21,4	0,69	0,59	0,63	5,81	24,1	1,13	0,70	0,56	6,16	23,2
Pb [mg/kg]	114	138	111	534	289	140	145	119	535	369	125	157	123	569	352
Ni [mg/kg]	131	302	225	337	283	147	226	198	389	355	190	197	171	356	294
Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg	154 Hg Do	154 Hg JK	157 Hg Do	157 Hg JK	161 Hg Do	161 Hg JK	N158	K151							
Hg <sub>gas</sub> [µg/m <sup>3</sup> ]	u. d. N.	2,52	u. d. N.	3,56	0,16	2,59									
Hg [mg/kg]							0,18	0,20							
As [mg/kg]							32,3	3,74							
Cd [mg/kg]							0,14	0,10							
Pb [mg/kg]							41,7	15,0							
Ni [mg/kg]							115	14,1	u. d. N.: Unter der Geräte-Nachweisgrenze						

Bilanzierung 16					Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]					7,72	
Datum	02.09.97				Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]					0,70	
Probennummer	162-170				Massenstrom der Kohle (wf) [t/h]					148	
Kohlezeche	El Cerrejon				Volumenstrom des Rauchgases [ $10^6 \text{ m}^3/\text{h}$ ]					1,51	
Lastzustand	100%				Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]					10,7	
Flugstaub	S162	163/0	163/1	163/2	163/F	S165	166/0	166/1	166/2	166/F	
Masse der Probe [g]	0,40	0,15	7,14	0,05	0,01	1,65	0,08	6,75	0,04	0,02	
$d_{50,3}$ [ $\mu\text{m}$ ]	23,7	12,9	18,8	3,00	0,20	15,1	zu wenig	18,2	3,00	0,20	
Hg [mg/kg]	0,64	0,67	0,57	2,30	2,30	0,44	1,25	0,66	2,54	2,69	
As [mg/kg]	49,9	97,3	56,2	212	969	92,2	48,5	34,7	92,5	193	
Cd [mg/kg]	1,62	1,71	1,41	9,03	64,7	1,11	1,68	1,15	9,30	50,2	
Pb [mg/kg]	55,4	66,2	45,4	118	128	51,9	97,0	53,2	115	140	
Ni [mg/kg]	114	214	168	357	393	158	185	124	259	194	
Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg	164 Hg Do	164 Hg JK	167 Hg Do	167 Hg JK	N168	K170					
Hg <sub>gas</sub> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	0,96	4,14	2,21	1,54							
Hg [mg/kg]	X				0,23	0,06					
As [mg/kg]					35,4	2,30					
Cd [mg/kg]					0,34	0,09					
Pb [mg/kg]					22,6	2,95					
Ni [mg/kg]					76,4	4,56					

Bilanzierung 17					Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]					8,64	
Datum	02.09.97				Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]					0,70	
Probennummer	171-178				Massenstrom der Kohle (wf) [t/h]					148	
Kohlezeche	El Cerrejon				Volumenstrom des Rauchgases [ $10^6 \text{ m}^3/\text{h}$ ]					1,52	
Lastzustand	100%				Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]					12,1	
Flugstaub	S171	172/0	172/1	172/2	172/F	S174	175/0	175/1	175/2	175/F	
Masse der Probe [g]	0,46	0,02	6,31	0,04	0,02	0,38	0,04	6,18	0,04	0,02	
$d_{50,3}$ [ $\mu\text{m}$ ]	21,3	zu wenig	17,7	3,00	0,20	23,1	26,0	20,2	29,5	0,20	
Hg [mg/kg]	0,81	3,62	0,44	0,36	3,51	0,27	0,12	0,05	0,08	0,31	
As [mg/kg]	43,5	226	79,8	218	79,8	41,0	264	104	394	256	
Cd [mg/kg]	1,24	2,17	1,27	9,75	70,4	1,41	1,78	1,24	10,9	74,5	
Pb [mg/kg]	60,4	57,2	36,2	154	156	37,9	53,4	36,8	140	113	
Ni [mg/kg]	105	164	118	375	274	28,8	89,0	29,2	356	688	
Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg	173 Hg Do	173 Hg JK	176 Hg Do	176 Hg JK	N177	K178					
Hg <sub>gas</sub> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	0,79	4,88	0,88	2,72							
Hg [mg/kg]	X				0,23	0,04					
As [mg/kg]					35,4	2,30					
Cd [mg/kg]					0,34	0,14					
Pb [mg/kg]					22,6	2,84					
Ni [mg/kg]					76,4	7,16					

<b>Bilanzierung 18</b>				Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]					8,83		
<b>Datum</b>	18.09.97			Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]					0,88		
<b>Probennummer</b>	179-181; RB10-RB17			Massenstrom der Kohle (wf) [t/h]					134		
<b>Kohlezeche</b>	Göttelborn			Volumenstrom des Rauchgases [ $10^6 \text{ m}^3/\text{h}$ ]					1,45		
<b>Lastzustand</b>	100%			Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]					11,0		
<b>Flugstaub</b>	<b>RB10</b>	<b>RB11</b>	<b>RB12</b>	<b>RB13</b>	<b>RB14</b>	<b>RB15</b>	<b>RB16</b>	<b>RB17</b>			
Masse der Probe [g]	0,36	0,76	0,65	0,36	0,53	0,39	0,35	0,34			
$d_{50,3}$ [ $\mu\text{m}$ ]	20,5	14,9	18,0	24,9	18,8	19,4	23,8	22,7			
Hg [mg/kg]	0,55	0,29	0,42	2,40	0,51	0,68	0,78	0,73			
As [mg/kg]	208	189	206	206	201	217	210	182			
Cd [mg/kg]	1,85	1,62	1,55	1,68	3,02	1,70	1,61	1,69			
Pb [mg/kg]	353	339	347	344	437	384	380	377			
Ni [mg/kg]	397	349	327	311	319	323	308	292			
<b>Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg</b>	<b>180 Hg Do</b>	<b>180 Hg JK</b>	<b>N181</b>	<b>K179</b>							
Hg <sub>gas</sub> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	1,97	0,38	<del>          </del>	<del>          </del>							
Hg [mg/kg]	<del>          </del>			0,12	0,20						
As [mg/kg]				14,0	16,0						
Cd [mg/kg]				0,26	0,13						
Pb [mg/kg]				52,4	20,5						
Ni [mg/kg]				227	31,2						

<b>Bilanzierung 19</b>				Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]					10,9		
<b>Datum</b>	07.12.97			Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]					0,86		
<b>Probennummer</b>	202-205			Massenstrom der Kohle (wf) [t/h]					145		
<b>Kohlezeche</b>	El Cerrejon			Volumenstrom des Rauchgases [ $10^6 \text{ m}^3/\text{h}$ ]					1,51		
<b>Lastzustand</b>	100%			Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]					15,0		
<b>Flugstaub</b>	<b>S202</b>	<b>S203</b>									
Masse der Probe [g]	0,30	0,16									
$d_{50,3}$ [ $\mu\text{m}$ ]	22,9	19,8									
Hg [mg/kg]	0,41	0,59									
As [mg/kg]	26,0	50,0									
Cd [mg/kg]	1,22	1,19									
Pb [mg/kg]	38,8	34,3									
Ni [mg/kg]	144	200									
<b>Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg</b>	<b>N204</b>	<b>K205</b>									
Hg <sub>gas</sub> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	<del>          </del>										
Hg [mg/kg]	0,05	0,07									
As [mg/kg]	18,2	2,30									
Cd [mg/kg]	0,47	0,10									
Pb [mg/kg]	25,4	5,00									
Ni [mg/kg]	91,2	6,26									



Bilanzierung 20					Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]					9,62	
Datum	10.12.97				Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]					1,02	
Probennummer	206-213				Massenstrom der Kohle (wf) [t/h]					137	
Kohlezeche	Göttelborn				Volumenstrom des Rauchgases [ $10^6 \text{ m}^3/\text{h}$ ]					1,46	
Lastzustand	100%				Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]					12,2	
Flugstaub	S206	207/0	207/1	207/2	207/F	S209	210/0	210/1	210/2	210/F	
Masse der Probe [g]	0,34	0,10	5,32	0,06	0,04	0,67	0,07	5,66	0,05	0,04	
$d_{50,3}$ [ $\mu\text{m}$ ]	19,9	12,5	22,9	4,61	0,20	15,11	zu wenig	18,3	5,21	0,20	
Hg [mg/kg]	0,92	3,07	0,94	0,92	0,56	0,25	0,41	0,26	0,61	0,93	
As [mg/kg]	253	305	192	756	2737	224	331	203	840	2986	
Cd [mg/kg]	1,74	3,07	1,29	12,4	63,4	2,63	2,19	1,35	13,0	78,7	
Pb [mg/kg]	300	341	349	1071	2092	380	671	313	1654	1945	
Ni [mg/kg]	370	436	413	634	380	275	496	367	678	414	
Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg	208 Hg Do	208 Hg JK	211 Hg Do	211 Hg JK	N212	K213					
Hg <sub>gas</sub> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	3,70	u. d. N.	1,65	u. d. N.							
Hg [mg/kg]	X				0,09	0,19					
As [mg/kg]					46,3	18,0					
Cd [mg/kg]					0,19	0,14					
Pb [mg/kg]					86,7	27,4					
Ni [mg/kg]					202	24,9					
u. d. N.: Unter der Geräte-Nachweisgrenze											

Bilanzierung 21					Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]					11,2	
Datum	14.01.98				Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]					1,60	
Probennummer	214-221				Massenstrom der Kohle (wf) [t/h]					152	
Kohlezeche	Twistraai				Volumenstrom des Rauchgases [ $10^6 \text{ m}^3/\text{h}$ ]					1,51	
Lastzustand	100%				Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]					15,3	
Flugstaub	S214	215/0	215/1	215/2	215/F	S217	218/0	218/1	218/2	218/F	
Masse der Probe [g]	0,49	0,08	5,99	0,08	0,04	0,20	0,28	9,85	0,87	0,05	
$d_{50,3}$ [ $\mu\text{m}$ ]	19,9	12,1	20,3	1,60	0,20	17,7	11,5	19,7	12,7	0,20	
Hg [mg/kg]	1,50	3,87	1,49	3,45	1,07	1,56	1,98	1,25	2,01	1,69	
As [mg/kg]	111	164	104	135	140	147	127	146	115	309	
Cd [mg/kg]	0,34	0,49	0,32	2,39	8,73	0,67	0,57	0,52	1,03	15,0	
Pb [mg/kg]	61,1	94,5	73,6	145	319	116	97,1	86,6	158	275	
Ni [mg/kg]	130	194	127	271	396	146	159	130	169	264	
Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg	216 Hg Do	216 Hg JK	219 Hg Do	219 Hg JK	N220	K221					
Hg <sub>gas</sub> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	0,41	0,38	0,10	0,05							
Hg [mg/kg]	X				0,02	0,12					
As [mg/kg]					35,7	2,07					
Cd [mg/kg]					0,10	0,03					
Pb [mg/kg]					30,4	6,54					
Ni [mg/kg]					110	21,7					

<b>Bilanzierung 22</b>				Aschegehalt der Kohle (wf) [Gew.-%]				12,3			
Datum	14.01.98			Massenstrom der Grobasche (wf) [t/h]				1,19			
Probennummer	222-230			Massenstrom der Kohle (wf) [t/h]				152			
Kohlezeche	Tselentis			Volumenstrom des Rauchgases [ $10^6 \text{ m}^3/\text{h}$ ]				1,53			
Lastzustand	100%			Massenstrom der Flugasche (wf) [Mg/h]				17,5			
Flugstaub	S222	223/0	223/1	223/2	223/F	S225	226/0	226/1	226/2	226/F	S228
Masse der Probe [g]	0,58	0,20	5,35	0,05	0,02	1,23	0,04	7,53	0,08	0,03	0,56
$d_{50,3}$ [ $\mu\text{m}$ ]	20,1	19,7	23,0	2,21	0,20	17,4	13,0	19,9	2,53	0,20	23,6
Hg [mg/kg]	1,35	0,77	0,76	2,62	1,77	0,61	1,19	0,68	3,58	1,69	0,45
As [mg/kg]	11,3	26,1	9,06	219	367	12,5	10,0	51,1	83,0	445	11,0
Cd [mg/kg]	0,29	0,37	0,38	2,29	13,4	0,44	0,27	0,29	2,27	11,1	0,30
Pb [mg/kg]	62,2	84,1	59,8	325	222	66,7	64,8	59,7	56,1	299	59,5
Ni [mg/kg]	113	752	181	275	406	123	272	153	162	261	110
Kohle, Grobasche und gasförmiges Hg	224 Hg Do	224 Hg JK	227 Hg Do	227 Hg JK	N229	K230					
Hg <sub>gas</sub> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	0,32	0,47	0,55	0,38	<del>                    </del>						
Hg [mg/kg]	X				0,19	0,16					
As [mg/kg]					27,9	1,81					
Cd [mg/kg]					0,11	0,05					
Pb [mg/kg]					18,9	5,74					
Ni [mg/kg]					90,8	13,7					

## Anhang 12

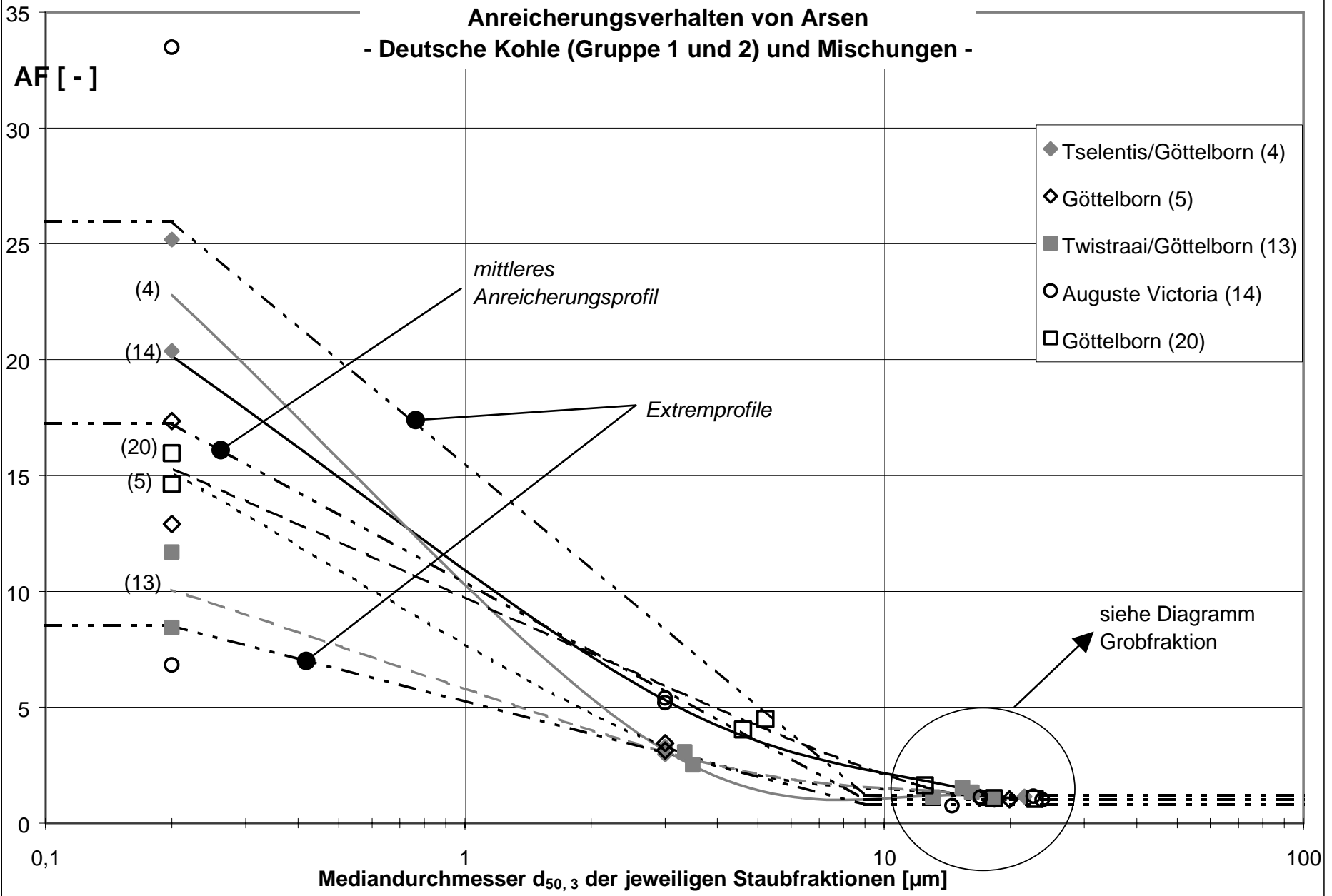
### Anreicherungsprofile der Schwermetalle (dargestellt nach Gruppenzugehörigkeit der Kohlen)

Auf den Diagrammen stellen dicke Trendlinien den Durchschnitt der Anreicherung einer gegebenen Staubfraktion dar. Dünne Trendlinien weisen darauf hin, daß nur eine fraktionierte Staubprobe ausgewertet wurde. Die in Klammern angegebene Nummer entspricht der Nummer der betrachteten Bilanzierung. In den Diagrammen wird darüber hinaus das charakteristische Anreicherungsprofil mit dessen Bandbreite aufgetragen (gestrichelte Linie).

#### Legende der Diagramme:

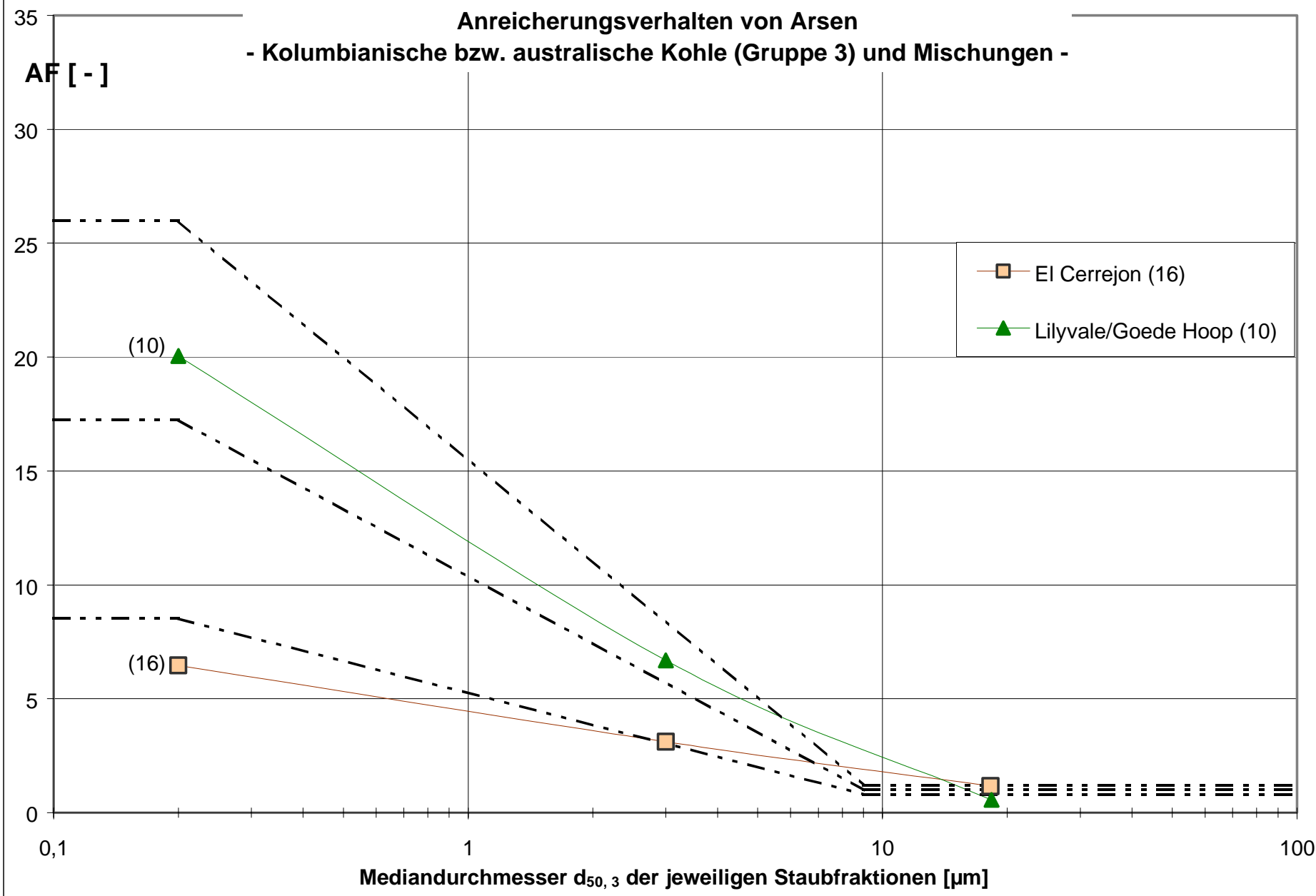
Symbol	Kohle (Bilanzierungs-Nr.)
◇	Göttelborn (5)
□	Göttelborn (20)
○	Auguste Victoria (14)
◆	Tselentis/Göttelborn (4)
■	Twistraai/Göttelborn (13)
●	Douglas/Warndt (1)
*	Mountain C./Göttelborn (3)
◻	El Cerrejon (16)
◼	El Cerrejon (17)
◊	Twistraai (7)
◈	Twistraai (21)
✕	Douglas (2)
✖	Douglas (11)
⊙	Tselentis (6)
●	Tselentis (22)
×	Arthur Taylor (15)
△	Goede Hoop (8)
▲	Lilyvale/Goede Hoop (9)
▲	Lilyvale/Goede Hoop (10)

### Anreicherungsverhalten von Arsen - Deutsche Kohle (Gruppe 1 und 2) und Mischungen -

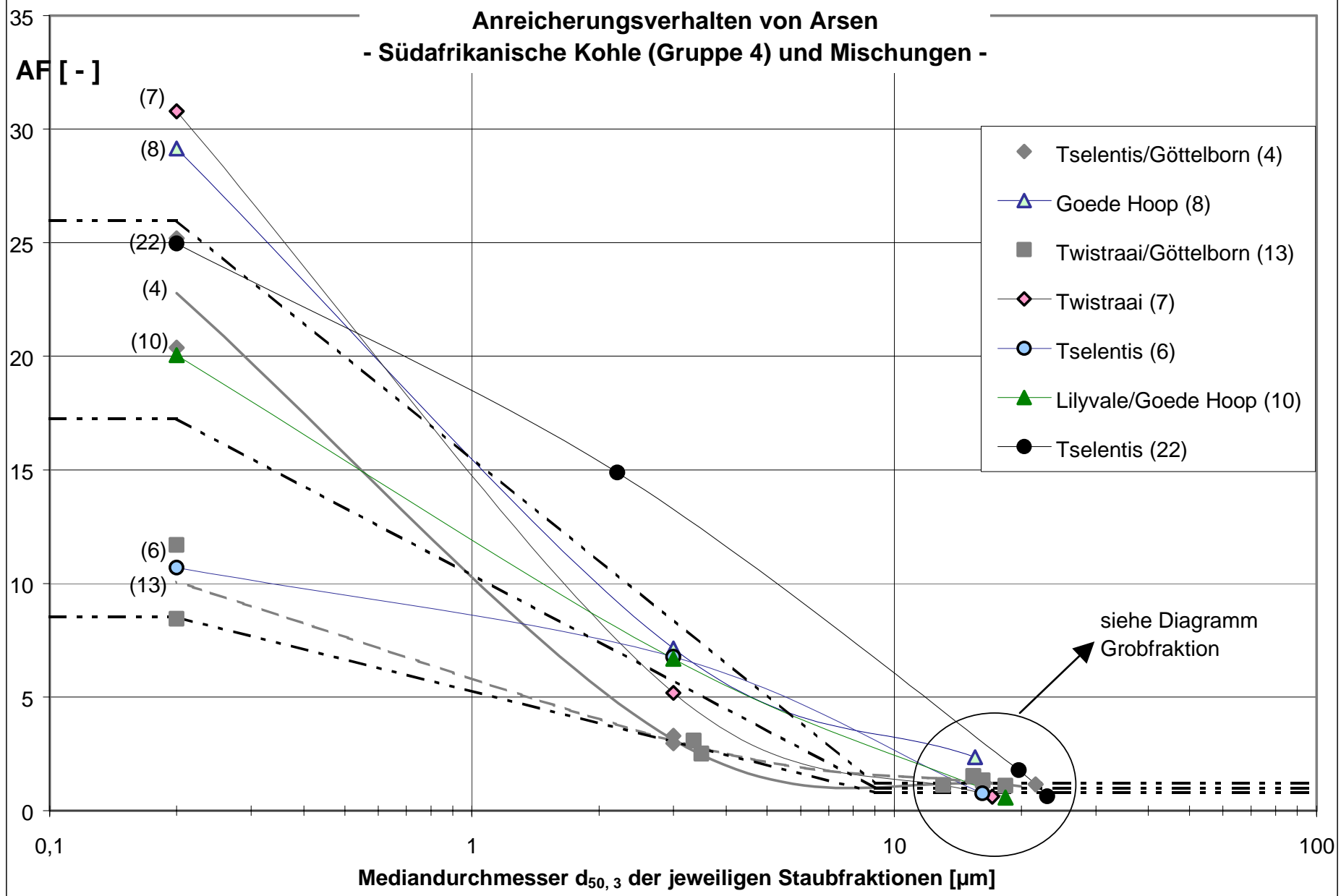


# Anreicherungsverhalten von Arsen

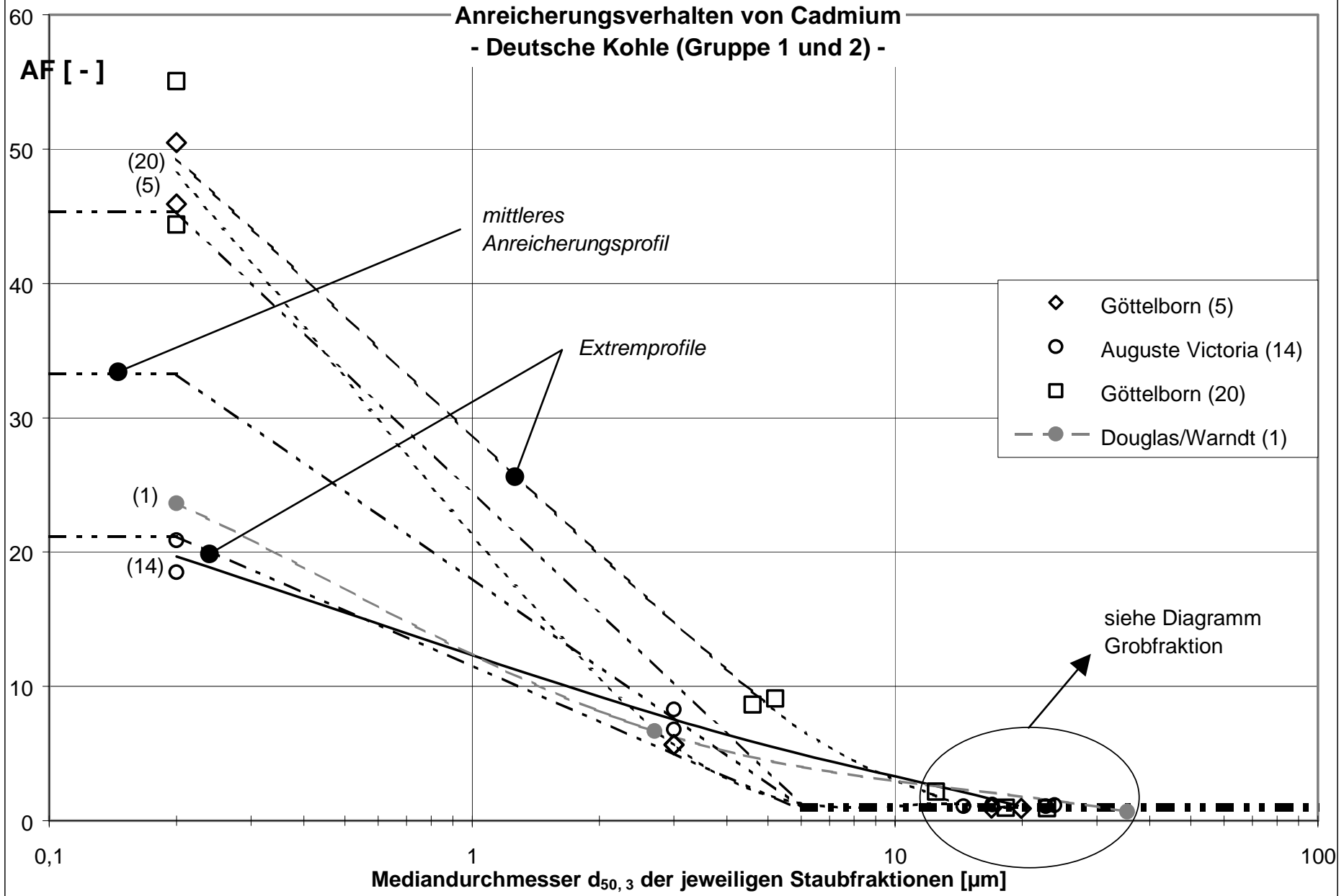
- Kolumbianische bzw. australische Kohle (Gruppe 3) und Mischungen -

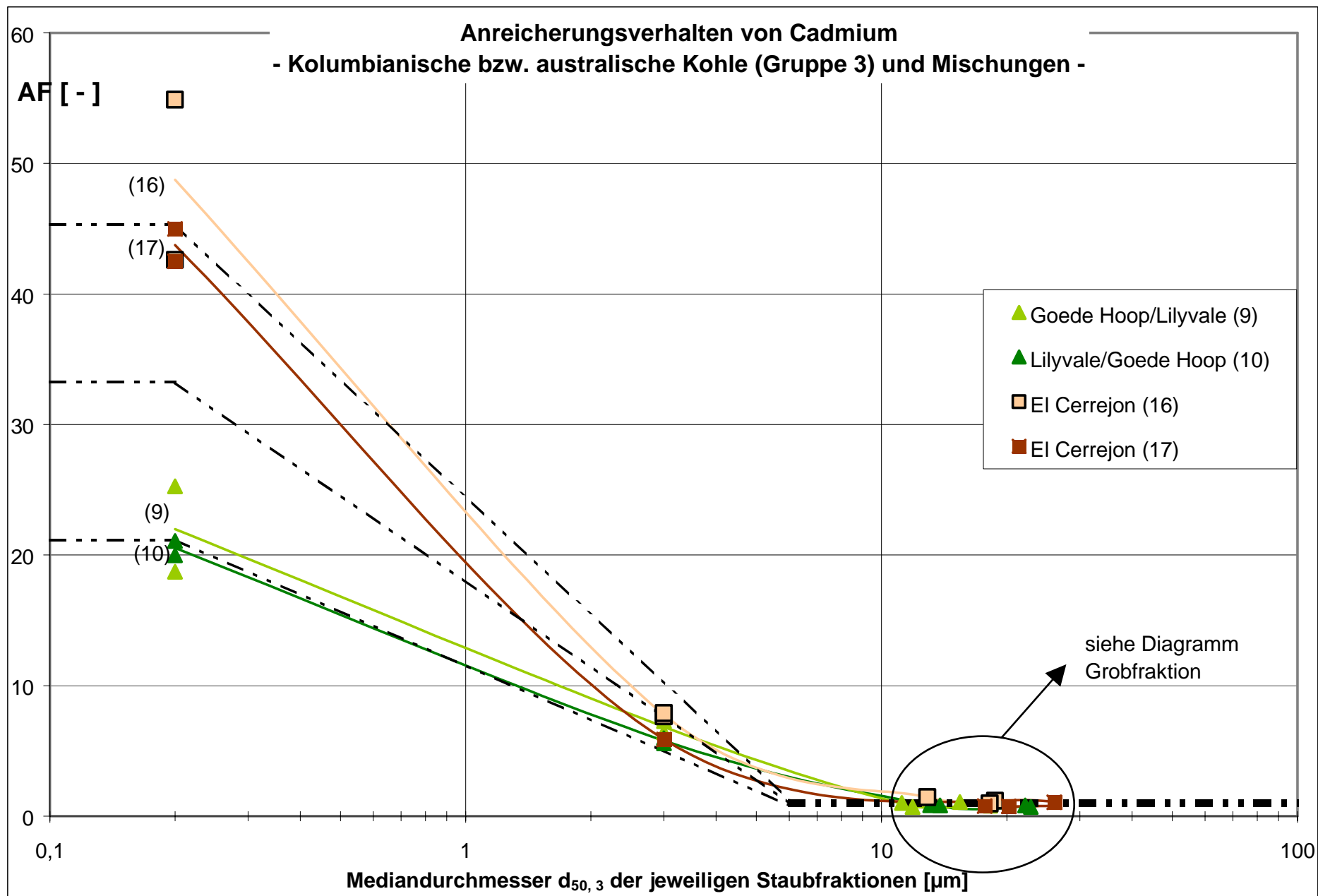


### Anreicherungsverhalten von Arsen - Südafrikanische Kohle (Gruppe 4) und Mischungen -



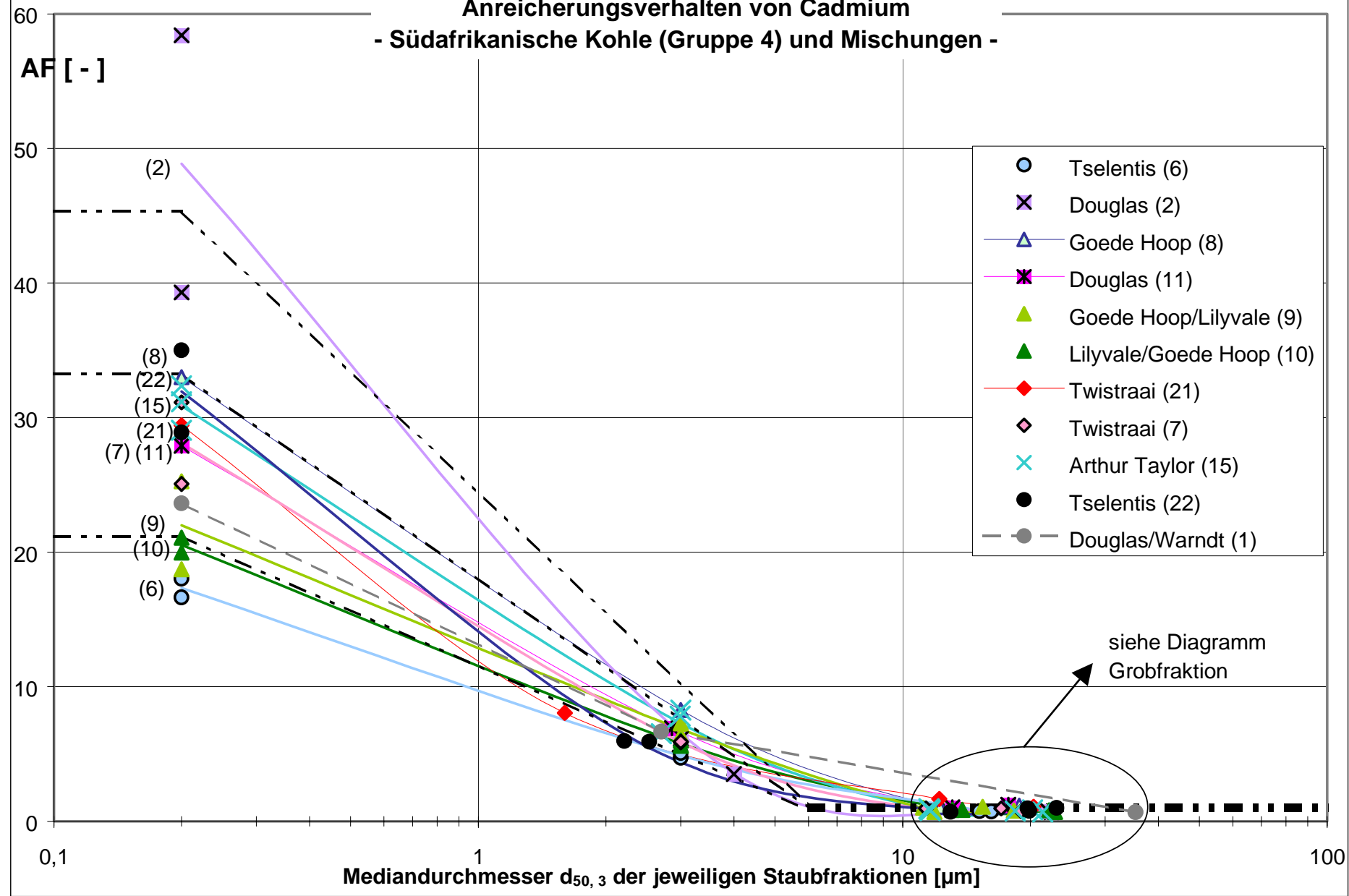
**Anreicherungsverhalten von Cadmium  
- Deutsche Kohle (Gruppe 1 und 2) -**

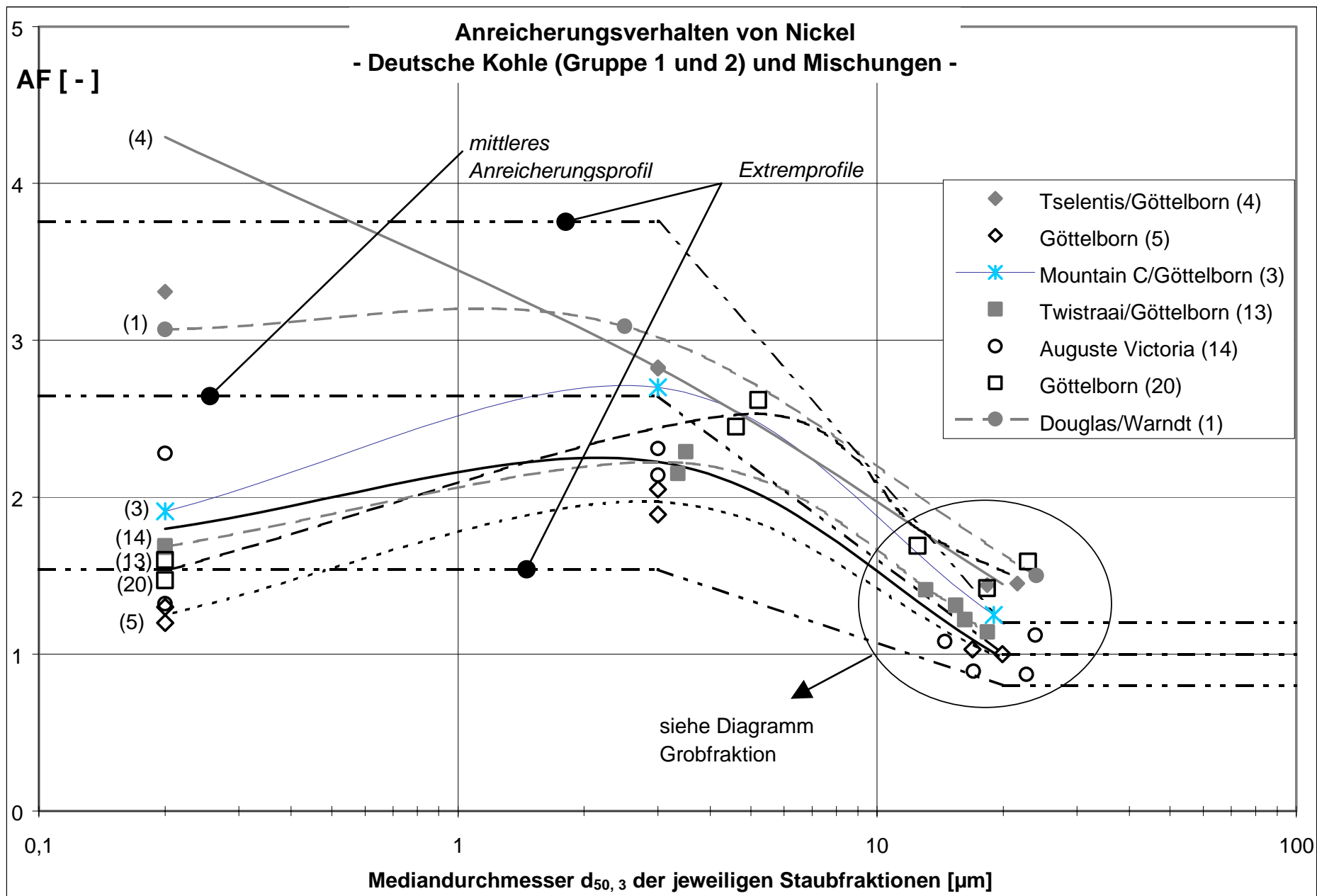


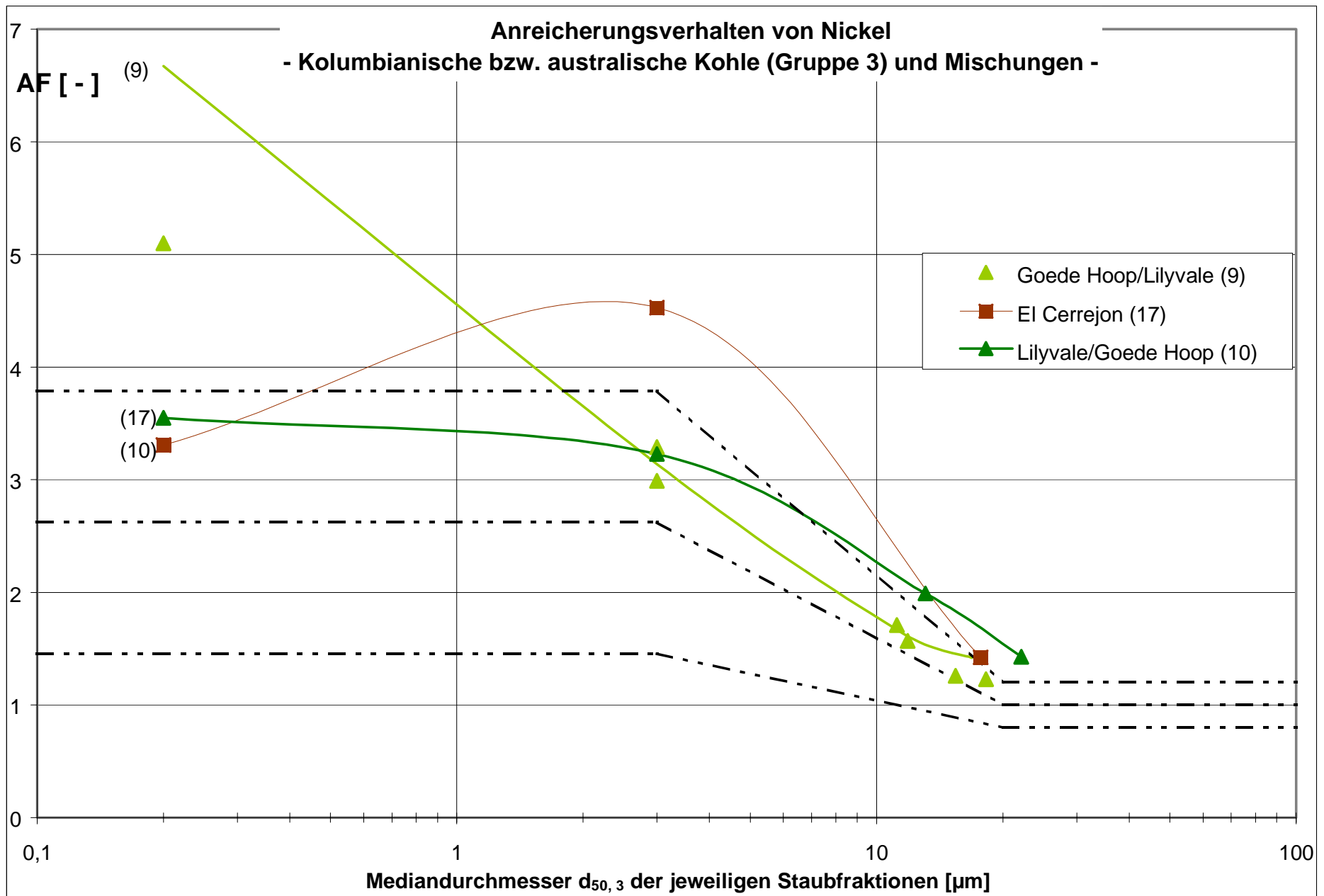


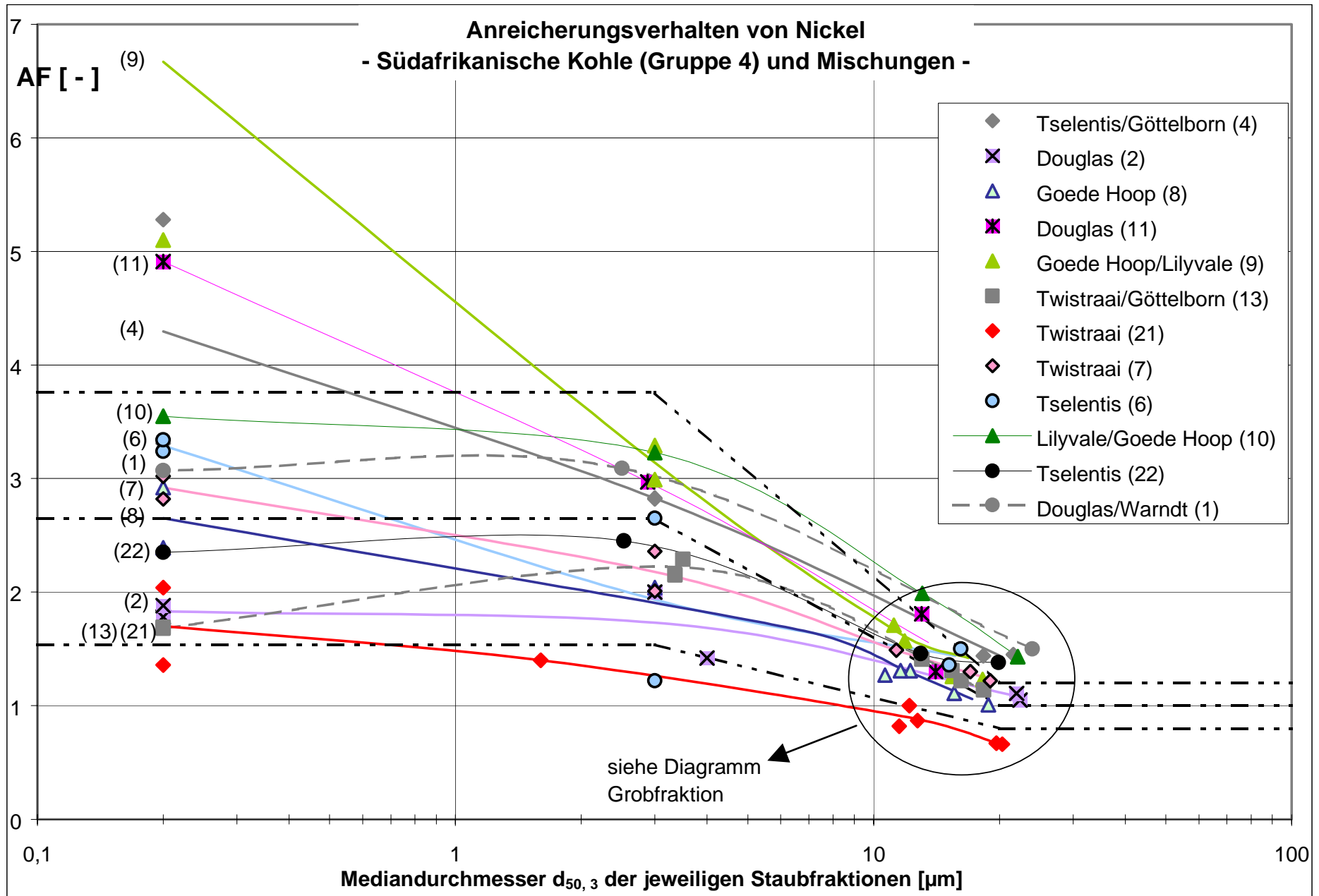


### Anreicherungsverhalten von Cadmium - Südafrikanische Kohle (Gruppe 4) und Mischungen -



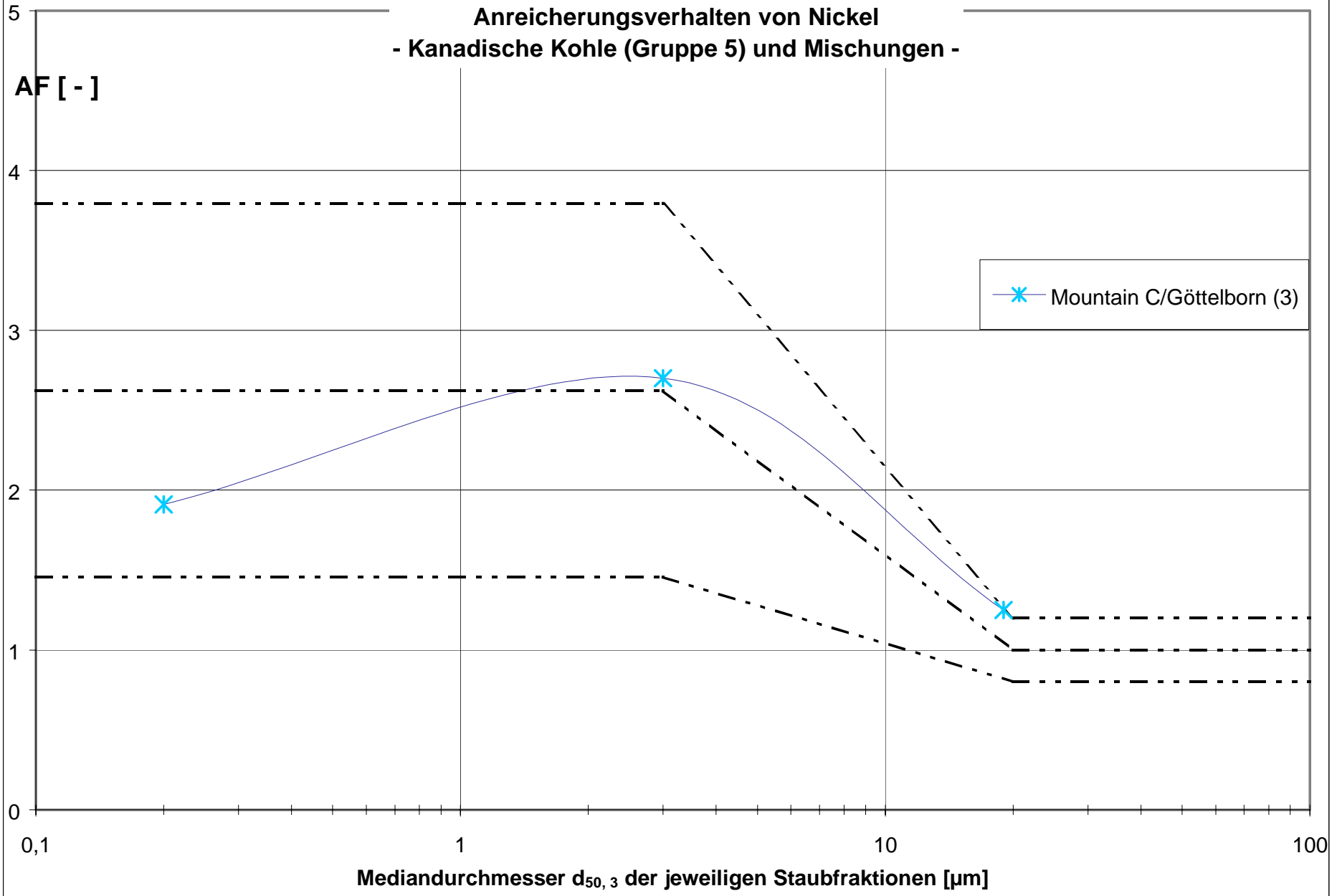


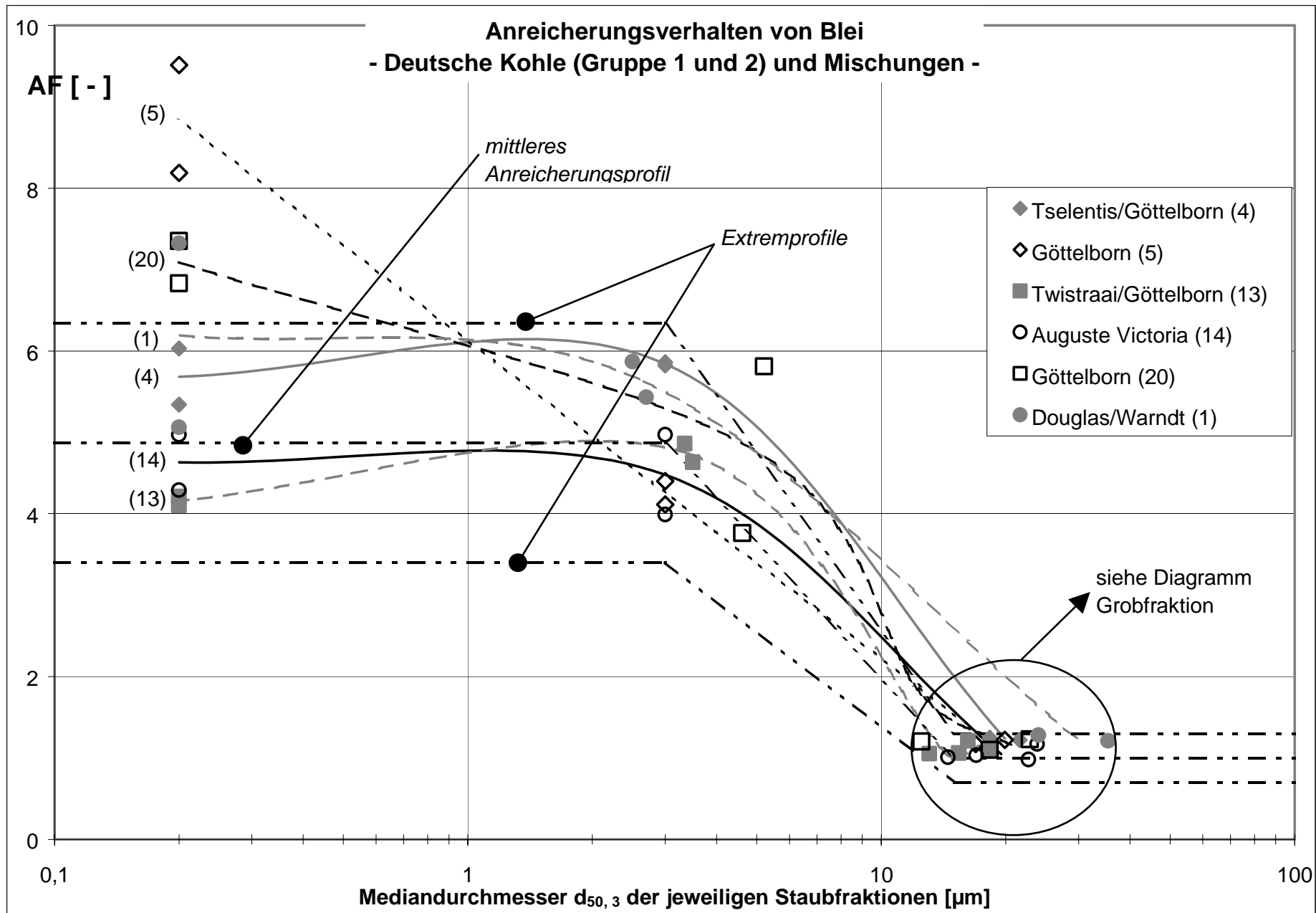


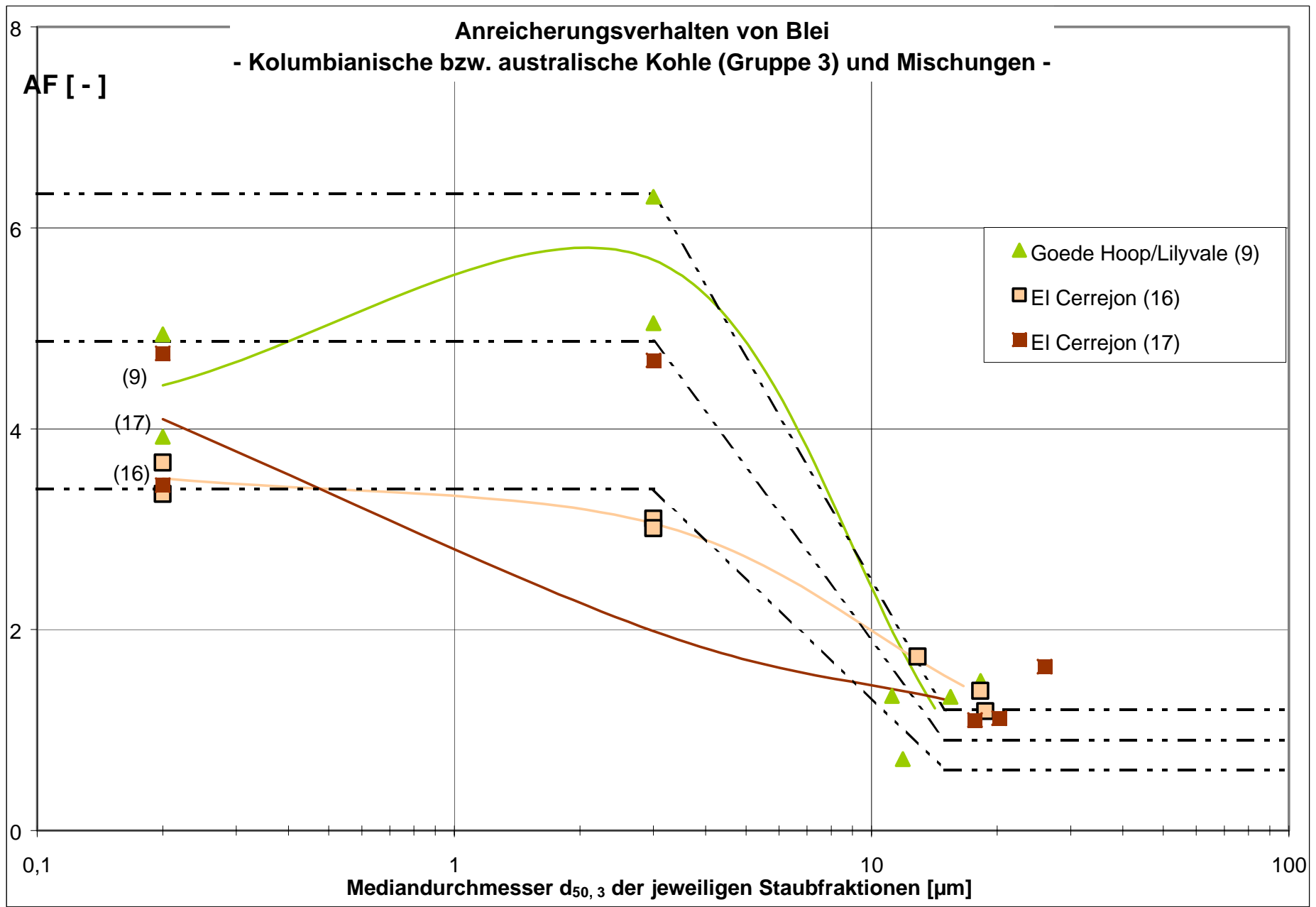


**Anreicherungsverhalten von Nickel**  
**- Kanadische Kohle (Gruppe 5) und Mischungen -**

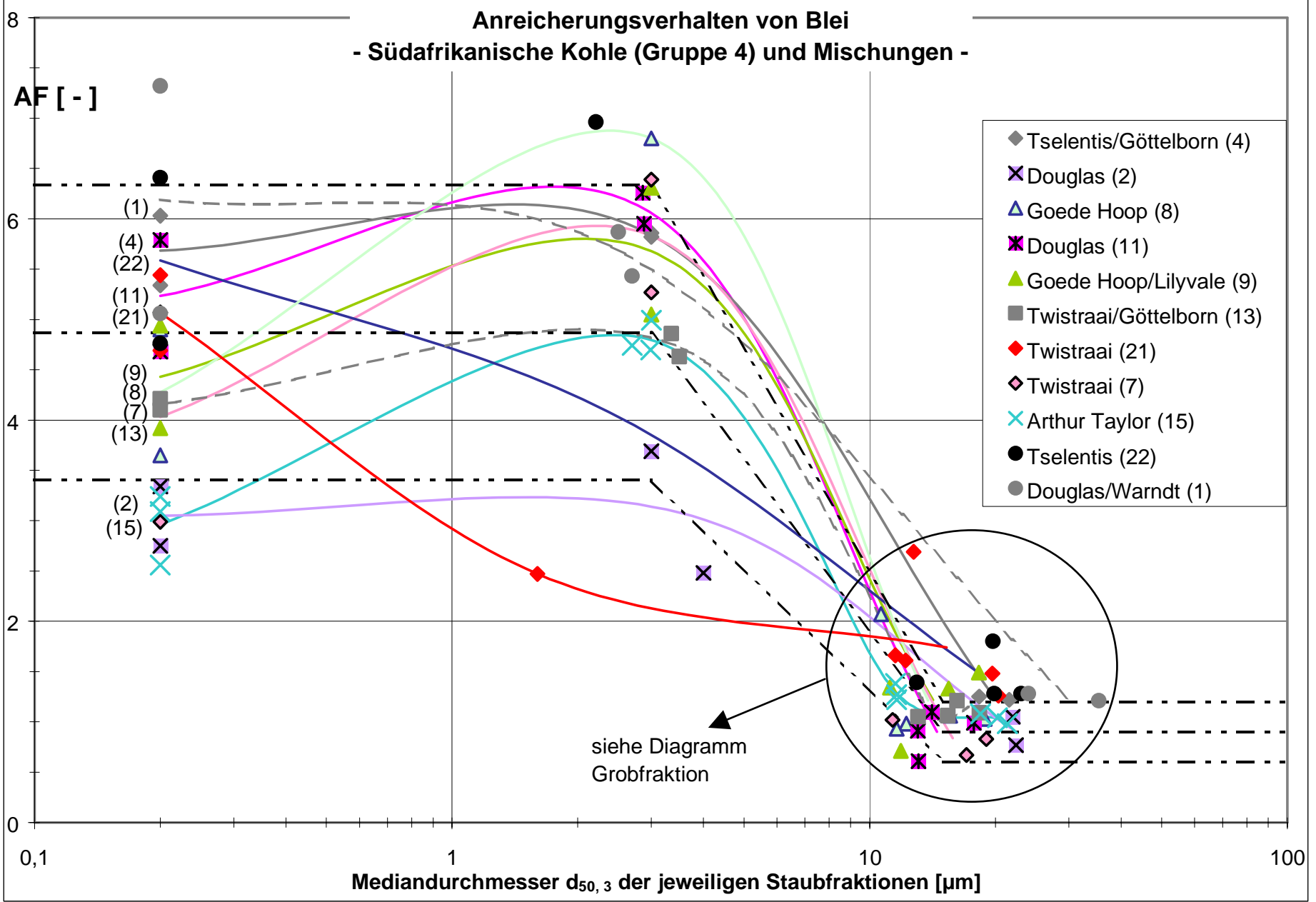
**AF [-]**



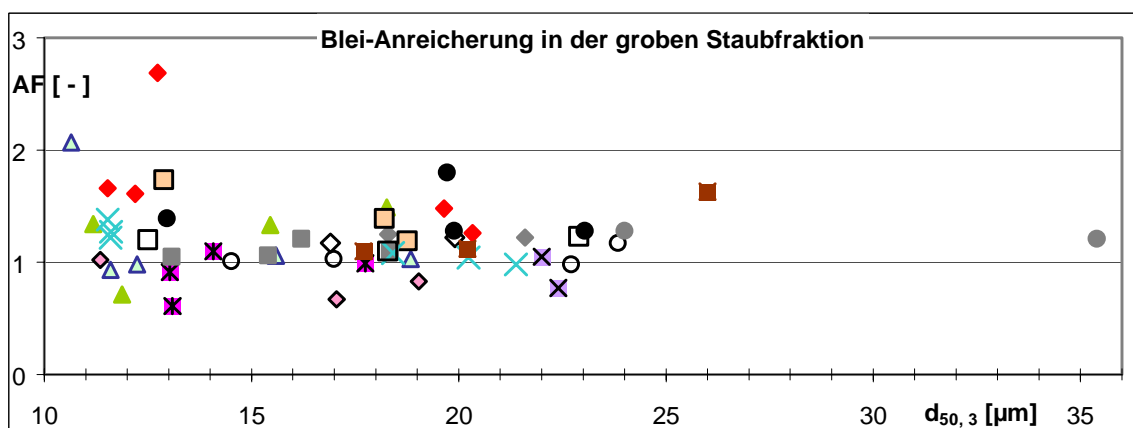
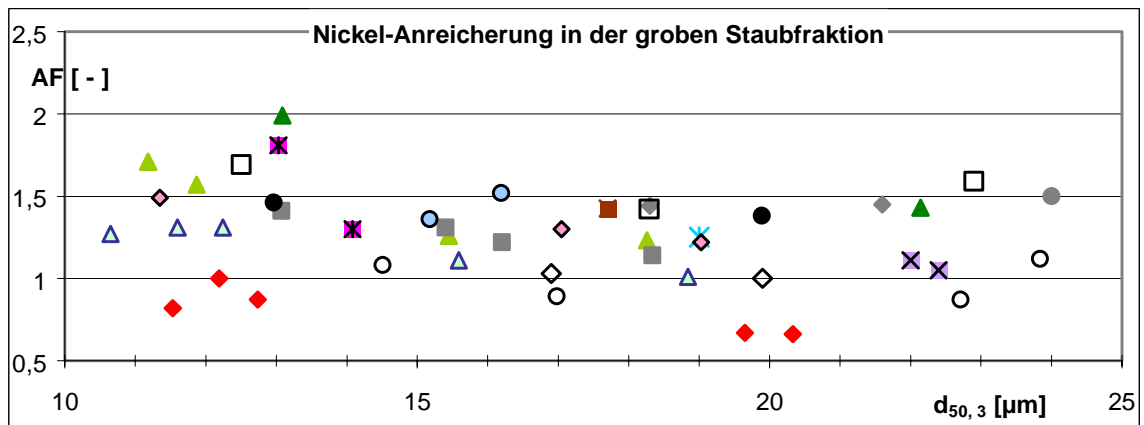
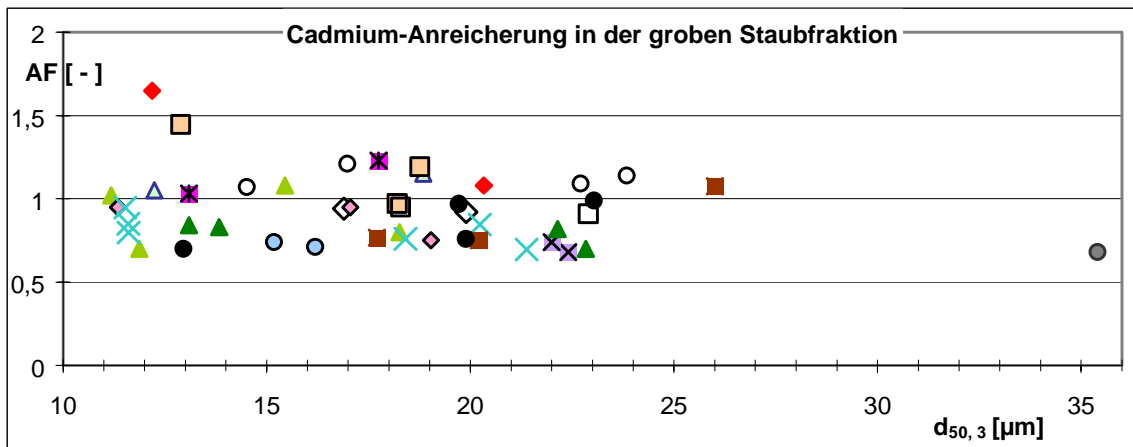
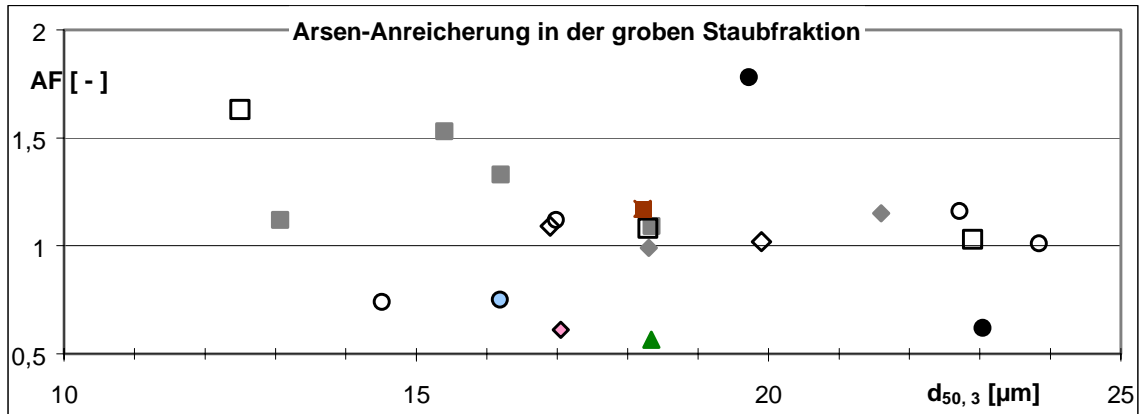


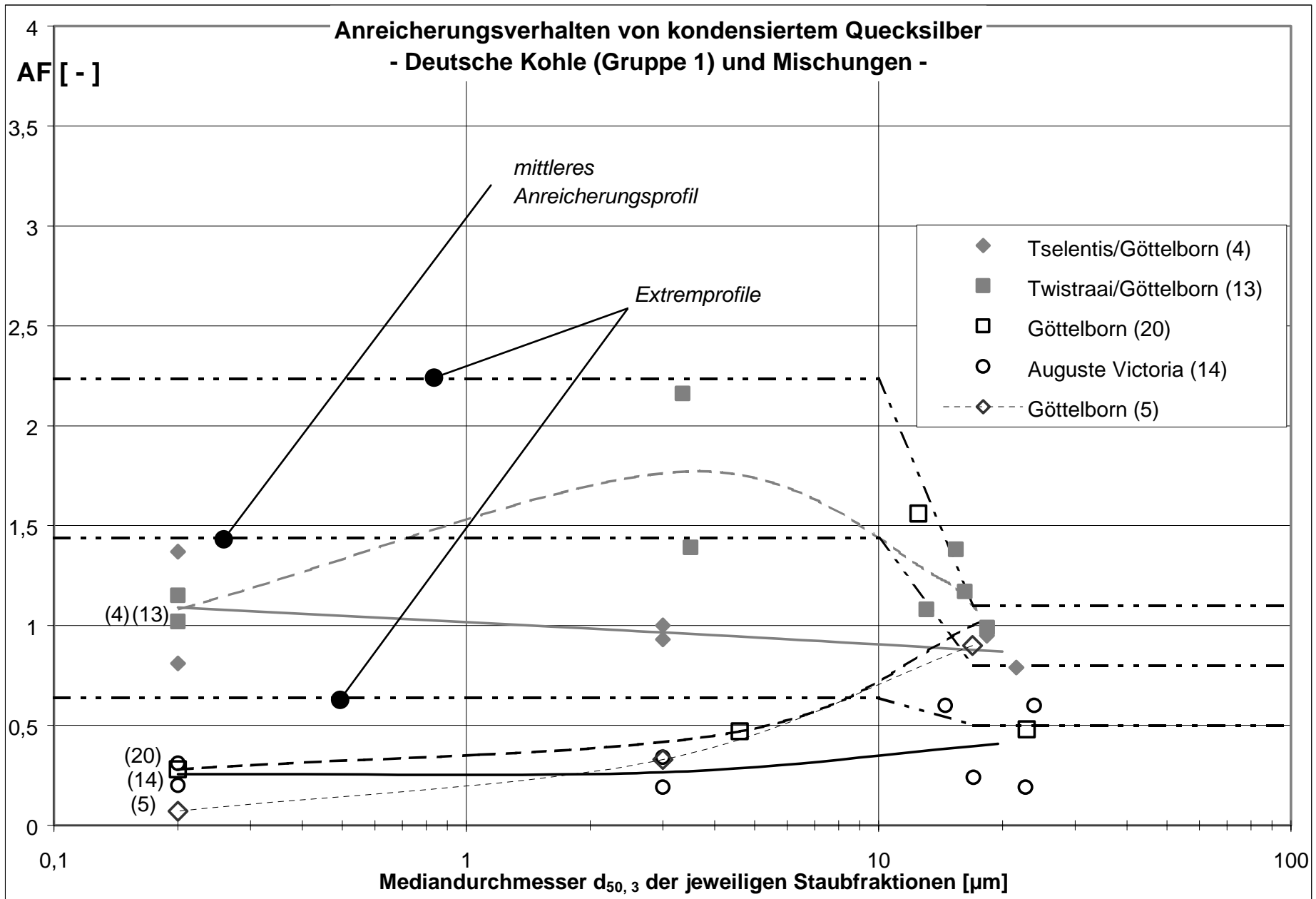


### Anreicherungsverhalten von Blei - Südafrikanische Kohle (Gruppe 4) und Mischungen -









**Anreicherungsverhalten von kondensiertem Quecksilber  
- Kolumbianische bzw. australische Kohle (Gruppe 3) und Mischungen -**

