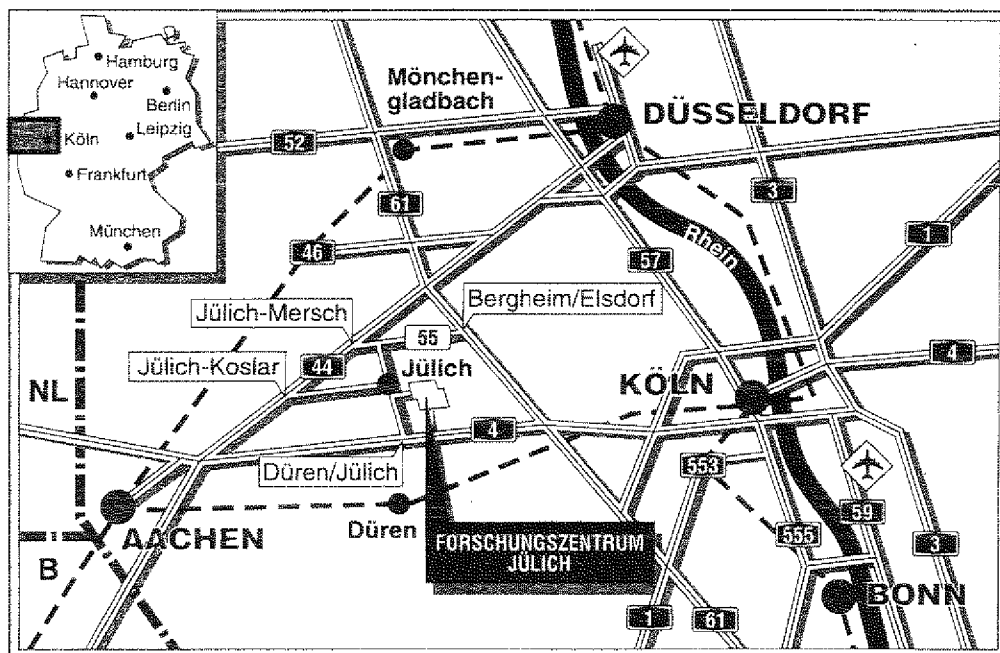


*Programmgruppe Systemforschung
und Technologische Entwicklung*

Angewandte Systemanalyse Nr. 61

**Theoretische Untersuchungen
zum Verhalten von Schwermetallen
in Kohlekraftwerken**

Peter Markewitz



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2497

ISSN 0366-0885

Programmgruppe Systemforschung und Technologische Entwicklung JÜL-2497

D 465 (Diss. Universität-Gesamthochschule-Essen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Angewandte Systemanalyse Nr. 61

**Theoretische Untersuchungen
zum Verhalten von Schwermetallen
in Kohlekraftwerken**

Peter Markewitz

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit erfolgt eine theoretische Untersuchung der wichtigsten Parameter, die einen Einfluß auf die Schwermetallemissionen kohlegefeuerter Kraftwerke ausüben. Die Rauchgasstrecke wird in die Komponenten Feuerung/Kessel, Elektrofilter sowie Rauchgasentschwefelung unterteilt und anhand unterschiedlicher Modellansätze untersucht. Neben der Einbindung der Schwermetalle in die Kesselasche bzw. -schlacke wird insbesondere auf die Anreicherung von Schwermetallen an Staubpartikel eingegangen und deren Auswirkungen auf die nachgeschalteten Rauchgasreinigungssysteme analysiert. Darüber hinaus wird der Sonderbetriebszustand der Heizflächenreinigung modellmäßig dargestellt, und es werden für das Element Arsen Rechnungen durchgeführt.

Abstract

This study is devoted to a theoretical analysis of the most important parameters having an influence on the trace element emissions from coal-fired power plants. To this end, the flue gas section in a coal-fired power plant is subdivided into the components combustion/boiler, electrostatic precipitator and flue gas desulphurization. These components are then analysed by different models. Besides the retaining of trace elements in ash or slag, especially their accumulation on fly ash particles and the impact on control technologies are analysed. Furthermore, the purification of boiler heating surfaces has been modelled and computations for the element arsenic have been performed.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
0. EINLEITUNG	1
1. SCHWERMETALLE	4
1.1 Terminologie	4
1.2 Schwermetallflüsse, atmosphärische Emissionen	5
1.3 Gefährdungspotentiale sowie Einflußfaktoren auf die Toxizität	8
1.4 Gesetzliche Vorschriften zur Begrenzung von Staub- und Spurenelementemissionen	10
1.5 Auswahl der Spurenelemente	12
2. SCHWERMETALLE IN STEIN- UND BRAUNKOHLN	14
2.1 Steinkohle	15
2.2 Braunkohle	15
3. VERHALTEN VON SCHWERMETALLEN WÄHREND DER KOHLE- VERBRENNUNG	17
3.1 Allgemeine Theorien	17
3.2 Klassifizierung von Schwermetallen	20
3.3 Einfluß der Feuerungsarten	21
4. EINFLUß VON FEUERUNGSART UND BETRIEBSBEDINGUNGEN AUF STAUB- UND SCHWERMETALLGEHALTE IM ROHGAS	25
4.1 Modellbeschreibung und Annahmen	26
4.2 Staubfeuerung mit trockenem Ascheabzug	36
4.2.1 Asche- und Elementeinbindung der Kesselasche	36
4.2.1.1 Steinkohle	36
4.2.1.2 Braunkohle	39

II

4.3	Staubfeuerung mit flüssigem Ascheabzug	40
4.3.1	Asche- und Elementeinbindung der Kesselschlacke	41
4.3.1.1	Asche	41
4.3.1.2	Schwermetalle	48
4.3.2	Ascheteilausschleusung	57
4.3.2.1	Asche	57
4.3.2.2	Schwermetalle	60
4.3.3	Heizflächenreinigung	63
5.	RAUCHGASREINIGUNGSSYSTEME	69
5.1	Berechnungsgrundlagen	70
5.1.1	Annahmen, Basisfälle	73
5.1.2	Ergebnisse	78
5.2	Rohgasstaub	82
5.2.1	Rohgasstaubkornverteilungen	82
5.2.2	Schwermetallanreicherungen in Kornfraktionen	87
5.2.2.1	Theoretische Ansätze	88
5.2.2.2	Auswertung von Meßkampagnen	93
5.2.2.3	Modellierung der Schwermetallanreicherung	94
5.3	Elektrische Abscheider	105
5.3.1	Fraktionsabscheidekennlinien	107
5.3.1.1	Modelle zur Beschreibung der Schwermetallabscheidung	110
5.3.1.2	Kennlinienschwankungen	112
5.3.2	Gezielte Teilausschleusung von Elektrofilterasche bzw. Schwermetallen	122
5.4	Rauchgasentschwefelung	126
5.4.1	Trennfunktionen eines REA-Wäschers	127
5.4.2	Schwermetallmeßkampagnen in Kraftwerken	132
5.4.2.1	Naßverfahren	134
5.4.2.2	Sprühabsorptionsverfahren	143
5.4.2.3	Trockenadditivverfahren	145
5.4.2.4	Aktivkoksverfahren	149

III

5.5	DENOX–Sekundärmaßnahmen	151
6.	ZUSAMMENFASSUNG, SCHLUßFOLGERUNGEN	154
7.	VERZEICHNIS DER BILDER UND TABELLEN	158
8.	LITERATURVERZEICHNIS	162
9.	ANHANG	175

Verzeichnis der verwendeten Symbole

Lateinische Buchstaben

$\dot{A}B$	Ablagerungsmassenstrom	mg/h
c	Konzentration	mg/kg, mg/m ³
c_x	Elementkonzentration des Reingasstaubes	mg/kg
c_s	Elementkonzentration der Kornoberfläche	mg/kg
c_m	Elementkonzentration der Kornmatrix	mg/kg
c_y	Elementkonzentration des Filterstaubes	mg/kg
c_z	Elementkonzentration der Kesselschlacke, -asche	mg/kg
D, d_p	Korndurchmesser	μm
$\dot{F}D$	Massenstrom der deponierten Elektrofilterasche	mg/h
$\dot{F}P$	Massenstrom der rückgeführten Elektrofilterasche	mg/h
g	Anteil eines Elements in der gasförmigen Phase	
$\dot{G}$	Massenstrom (gasförmige Phase)	mg/h
$\dot{J}P$	Massenstrom der Kohlenasche	mg/h
k	Ascherückführungsfaktor	
L	Grenzschicht eines Korns	μm
R	Rückstand	
$\dot{R}P$	Massenstrom des Reingasstaubes	mg/h
$\dot{R}ES$	Massenstrom der abgeblasenen Ablagerungen	mg/h
t	Zeit	h
T	Trenngrad	
$\dot{S}P$	Massenstrom der Kesselschlacke bzw. -asche	mg/h
V_l, V_x	Verteilungsfaktoren	

Griechische Buchstaben

β	Einbindungsgrad
β_s	Sekundäreinbindungsgrad
β_l	Teileinbindungsgrad
β_p	Primäreinbindungsgrad

η	Abscheidegrad
η_{ges}	Gesamtabscheidegrad
$\eta_{(\text{dp})}$	Fraktionsabscheidegrad
ν	Ascheverflüchtigungsfaktor
ρ_{m}	Dichte der Kornmatrix
ρ_{s}	Dichte der Kornoberfläche

Indices

el	Elementspezifisch
i	Element i
roh	Rohgas (vor einer Rauchgasreinigungskomponente)
rein	Reingas (nach einer Rauchgasreinigungskomponente)

Sonstige Erläuterungen

Die mit A gekennzeichneten Tabellen befinden sich im Anhang

0. Einleitung

In den vergangenen Jahren galt das Hauptinteresse auf dem Gebiet der Emissionsforschung den Schadstoffen SO_2 , NO_x , CO und Staub. Ursache hierfür war, daß ihnen aufgrund von intensiven Forschungsaktivitäten eine bedeutende Rolle in der Ursachen–Wirkungskette einiger Schadensphänomene zugeschrieben werden konnte, die heute als wissenschaftlich gesichert gelten. Konsequenz dieser Erkenntnisse waren die gesetzlichen Vorschriften von Emissionsgrenzwerten, mit dem Ziel einer drastischen Reduzierung der Schadstoffausstöße und somit einer Begrenzung weiterer Umweltschäden.

Die in den letzten Jahren zunehmenden Forschungsaktivitäten in der Umweltforschung führten zu einer Erweiterung und Verfeinerung der Erklärungsansätze für die vielfältigen existierenden Umweltschäden und zeigten u.a., daß neben den obengenannten Schadstoffen auch vielen anderen Substanzen eine große Bedeutung zugemessen werden muß. Dies gilt in besonderem Maße für die Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle. Ihre Bedeutung spiegelt sich nicht zuletzt in den geplanten Emissionsforschungsprogrammen wider, in denen sie bei der Emissionserfassung und –reduzierung wesentliche Schwerpunkte bilden. /CORINE 1986, UBA 1989/

Messungen von Schwermetallkonzentrationen in Schneefeldern und Eisschichten der Arktis deuten auf einen Zusammenhang mit den Wachstumsraten anthropogen verursachter Schwermetallemissionen vergangener Jahre hin. Desweiteren belegen atmosphärische Rezeptormodellrechnungen, die für Europa durchgeführt wurden, einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen gemessenen Immissionswerten und anthropogen verursachten Schwermetallemissionen /PACYNA et al. 1985/.

Um der Forderung einer Emissionsreduzierung effektiv nachkommen zu können, ist es notwendig in einem ersten Schritt Emissionsquellen zu identifizieren, um zu ermitteln, welche Schadstoffausstöße welcher Emittentengruppen reduziert oder gegebenenfalls vermieden werden müssen. In einem zweiten Schritt sind Emissionsminderungspfade vorzuschlagen. Um deren Auswirkungen abschätzen zu können, sind u.a. atmosphärische Modellrechnungen notwendig, mit denen die Immissionen sowie Depositionen bestimmt werden können. Die Genauigkeit dieser Rechnungen hängt maßgeblich von den als Dateninput benötigten Emissionsdaten ab.

Momentan existierende Emissionsdatensätze für Schwermetalle werden in großen Bandbreiten angegeben, die zum Teil mit der Vielzahl der emissionsrelevanten Parameter der verschiedenen Produktions- und Verbrennungsprozesse zu begründen sind. Ein weiterer und weitaus gewichtiger Grund stellen die großen Unsicherheiten dar, die mit den Emissionsschätzungen verbunden sind. Diese sind wiederum ein Indiz für fehlende Meßkampagnen, die zwar aufwendig und kostspielig, jedoch unverzichtbar sind.

Das zukünftige Vorgehen mit dem Ziel einer Konkretisierung der Schwermetallemissionen kann nur auf zweierlei Weise geschehen. Erstens sind für die einzelnen Produktions- und Verbrennungsprozesse die emissionsrelevanten Parameter unter Zuhilfenahme bereits durchgeführter Meßkampagnen im Detail zu ermitteln und desweiteren ist zu untersuchen, wie die Effizienz zukünftiger Schwermetallmeßkampagnen optimiert und in wirtschaftlich vertretbaren Grenzen gehalten werden kann. Zweitens gilt es methodische Ansätze zu finden, die eine zufriedenstellende modellmäßige Beschreibung der Emissionen gestatten. Dieser Schritt beinhaltet auch den Vergleich und die Weiterentwicklung bereits erstellter Modelle.

Vor diesem Hintergrund sind die in der vorliegenden Arbeit erfolgten Untersuchungen zum Verhalten von Spurenelementen in Kohlekraftwerken zu sehen. Hierbei wurden keine eigenen Meßreihen aufgenommen sondern auf Ergebnisse bereits vorliegender Meßkampagnen zurückgegriffen. Ziel der theoretischen Betrachtungen ist es, die emissionsrelevanten Parameter entlang der Rauchgasstrecke eines Kraftwerks zu analysieren und deren Auswirkungen auf die Schwermetallemissionen abzuschätzen.

Im ersten Teil der Arbeit wird zunächst die Einbindung von Schwermetallen in die Schlacke bzw. die Asche untersucht. Grundlage dieser Betrachtungen bildet ein von /HEINRICHS et al. 1984/ entwickeltes Modell, das jedoch seinerzeit lediglich für Global-emissionsabschätzungen und nicht für eine detaillierte Analyse eines einzelnen Kraftwerks verwendet wurde. Mit Hilfe dieses modifizierten Modells sowie der Auswertung von Meßprotokollen aus Meßkampagnen, die an bundesdeutschen Kraftwerken durchgeführt wurden, werden in Abhängigkeit von Energieträger und Feuerungsart Bandbreiten elementspezifischer Einbindungsgrade berechnet, die eine Grundlage zukünftiger Schwermetallemissionsabschätzungen bilden können. Eine eingehende Analyse erfolgt in diesem Zusammenhang für die Steinkohlenfeuerung mit flüssigem Ascheabzug. Im Rahmen dieser Betrachtungen wird zwischen dem Einbindungsgrad der in den Feuerungsraum rückgeführten Elektrofilterasche sowie dem Einbindungsgrad der über die Kohle primär eingebrachten Asche unterschieden. Die Auswir-

kungen dieser in bisherigen Arbeiten nicht erfolgten Unterscheidung werden für Asche am Beispiel von Aschegehaltsschwankungen sowie der Ascheteilausschleusung aufgezeigt. Diesbezügliche Aussagen für Schwermetalle sind nur sehr begrenzt möglich, da in den einschlägigen Meßkampagnen diese Thematik nicht behandelt wurde.

Abschluß des ersten Teils der Arbeit bildet die Analyse des Sonderbetriebszustandes der Heizflächenreinigung, dessen Einfluß auf die Arsengehalte des Rauchgases erstmalig mit einem Modell abgeschätzt wird.

Während im ersten Teil der vorliegenden Studie Feuerung und Dampferzeuger untersucht werden, beinhaltet der zweite Teil die Analyse der nachgeschalteten Rauchgasreinigungssysteme, deren Einfluß in einem weiteren Modell untersucht wird. Hierbei findet auch die Rauchgasentschwefelung Berücksichtigung. Ausgehend von Basisfällen, die für unterschiedliche Brennstoffe und Feuerungsarten zugrundegelegt werden, erfolgt eine detaillierte Untersuchung der Einflußparameter des Rohgasstaubes, des elektrischen Abscheiders sowie einer nassen Rauchgasentschwefelungswäsche. Im Gegensatz zu bisherigen Studien, in denen einzelne Teilprobleme und Komponenten der Rauchgasstrecke isoliert untersucht werden, werden in der vorliegenden Arbeit die Abhängigkeiten zwischen den Eigenschaften des Rohgasstaubes, dem elektrischen Abscheider und der Rauchgasentschwefelung aufgezeigt. Ein besonderer Schwerpunkt bildet in diesem Zusammenhang die Anreicherung von Schwermetallen in Kornfraktionen des Rohgasstaubes. Da diese sowie die Kornverteilung nicht analytisch ermittelt werden können, muß auf einschlägige Meßkampagnen zurückgegriffen werden. Bei der Übertragung von Schwermetallanreicherungen einzelner Kornfraktionen auf vorgegebene Kornverteilungen muß jedoch überprüft werden, ob die Ergebnisse mit der Anreicherungstheorie im Einklang stehen. Hierzu wird ein von /SMITH 1980/ vorgeschlagenes Anreicherungsmodell herangezogen.

Abschluß der Arbeit bildet eine Zusammenstellung von Meßkampagnen, die an Kraftwerken durchgeführt wurden, die mit einem Rauchgasentschwefelungsverfahren ausgerüstet sind. Hierbei werden die wichtigsten Meßkampagnen kurz beschrieben und deren Ergebnisse diskutiert.

1. Schwermetalle

1.1 Terminologie

Für die Begriffe "Spurenelemente" und "Schwermetalle" existieren keine einheitlichen und fachübergreifenden Definitionen. Je nach wissenschaftlicher Disziplin, besitzen die obigen Termini unterschiedliche Bedeutungen.

In der Biochemie und Biomedizin versteht man unter dem Begriff Spurenelemente Substanzen, die von einem Organismus in nur sehr geringen Mengen benötigt werden und lebensnotwendig sind. Eine Substanz wird oftmals mit diesem Begriff umschrieben, wenn sie in Konzentrationen von weniger als 0,01 % vorliegt /MEYER 1975, ADRIANO 1986/. In der Geochemie wird wiederum eine Konzentration von 0,1 bis 1 Masseprozent angegeben.

In den Ernährungswissenschaften werden Elemente mit dem Begriff Spurenelement umschrieben, wenn diese in Konzentrationen von kleiner 20 ppm auftreten. Im englischen Sprachgebrauch werden Spurenelemente als "trace elements" bezeichnet, wenn die Konzentration eines Elements weniger als 0,1 % beträgt. Als Synonyme werden auch oftmals Fachausdrücke wie, minor elements, microelements, trace anorganics, heavy metals etc. verwendet. Die Verwendung dieser Begriffe geschieht jedoch recht willkürlich. /ADRIANO 1986/

Im deutschen Sprachgebrauch wird unter einer Spurenelementanalyse die Messung von Elementkonzentrationen verstanden, die unterhalb von 100 ppm (0,01 %) liegen /BROCKHAUS 1973/.

Gleiches wie bei der Definition des Fachausdrucks Spurenelement gilt für den Begriff Schwermetall. Als charakterisierendes Merkmal wird die Dichte eines Elements angegeben, wobei als Bandbreite 3,5 – 5 g/cm³ angegeben wird. /ADRIANO 1986, MEYER 1975, BROCKHAUS 1973/ Legt man einen Wert von 4,5 g/cm³ zugrunde, so lassen sich 65 aller existierenden Metalle als Schwermetalle bezeichnen.

Ein Schwermetall muß nicht zwingend ein Spurenelement sein, legt man den Grenzwert von 100 ppm zugrunde. Dies hängt jeweils von der Elementkonzentration des jeweiligen Materials ab. Da in der vorliegenden Arbeit unterschiedliche Materialien (Kohle, Grobasche, Flugasche

etc.) behandelt werden, deren Elementkonzentrationen stark voneinander abweichen, wird im nachfolgenden zwischen den beiden Bezeichnungen nicht unterschieden; beide Begriffe werden daher willkürlich und austauschbar verwendet.

1.2 Schwermetallflüsse, atmosphärische Emissionen

Eine weltweite und globale Abschätzung aller wichtigen Schwermetallströme (Boden, Wasser, Luft) wurde in einer Studie von /NRIAGU et al. 1988/ vorgenommen. In Tabelle 1.1 sind die jährlich freigesetzten Frachten (Land, Wasser), gültig für das Bezugsjahr 1983, verschiedener Schwermetalle aufgeführt, wie sie von den Autoren der obigen Studie geschätzt werden. Die

	Wasser	Boden	Gesamt ¹⁾
	(1000 t/a)		
As	12 - 70	64 - 132	120
Cd	2.1 - 17	9.9 - 45	30
Cu	35 - 90	1.198 - 2.944	2.150
Hg	0.3 - 8.8	2.2 - 18	11
Mo	1.8 - 21	35 - 168	110
Ni	33 - 194	160 - 673	470
Pb	97 - 180	808 - 1.893	1.160
Sb	3.9 - 33	29 - 87	72
Se	10 - 72	6.4 - 77	79
V	2.1 - 21	48 - 242	71
Zn	77 - 375	1.193 - 3.294	2.340

1) Mittlerer Wert

Tabelle 1.1: Weltweit in Wasser und Boden eingebrachte Spurenelementfrachten für das Jahr 1983 /NRIAGU et al. 1988/

atmosphärischen Emissionen sind in Form von Depositionen ("fallout") in den Gesamtwerten mitberücksichtigt und tauchen daher in der Tabelle nicht explizit auf. Der Haupteintrag der meisten Schwermetalle findet über den Boden statt.

/NRIAGU et al. 1988/ gelangen zu dem Schluß, daß durch die immensen Freisetzungsraten, die in den nächsten Jahren noch weiter ansteigen werden, und der damit verbundenen Akkumulation, eine Verlagerung der Problematik in die Nahrungsketten unausweichlich ist. Das Gefährdungspotential für zukünftige Generationen wird, so schätzen die Autoren, erheblich sein.

In Tabelle 1.2 sind die Bandbreiten weltweiter atmosphärischer Jahresemissionswerte einiger Spurenelemente dargestellt, die durch anthropogene Aktivitäten verursacht werden. Demgegenüber beinhaltet die Tabelle auch Werte für Spurenelemente, deren Ursprung nicht anthropogener Art sind (natürliche Emissionen). Die Zahlenwerte belegen, daß die anthropogenen Emissionen für eine Vielzahl von Elementen weitaus größer sind als die natürlichen Emissionen. Der natürliche Schwermetallkreislauf ist somit stark gestört. Lediglich die Emissionen der Elemente Selen und Quecksilber, verursacht durch natürliche Quellen, liegen oberhalb der anthropogenen Emissionswerte. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß diese Feststellungen für die weltweiten Emissionen Gültigkeit besitzen und eine Betrachtung im regionalen oder lokalen Maßstab zu anderen Ergebnissen führen kann. Für die Bedeutung der anthropogenen Emissionen sind nicht so sehr die Gesamtwerte sondern die hohen lokalen Stromdichten und Konzentrationen relevant /GREFEN et al. 1984/.

Als wichtigste natürliche Hauptemittenten werden Aufwirbelungen kontinentaler Stäube, Vulkantätigkeiten und Waldbrände angesehen, während die Emissionen, die aus der Verdunstung des Meerwassers resultieren oder durch biologische Zersetzungsprozesse verursacht werden, von untergeordneter Bedeutung sind /PACYNA 1986a, PACYNA 1986b/.

Bei der Angabe von anthropogenen Hauptemittenten einzelner Elemente bestanden lange Zeit Unsicherheiten /LIM 1979/. Die Verbrennung fester fossiler Brennstoffe wird als Hauptursache für die Emissionen der Schadstoffe Hg, Mo sowie Se und zudem als eine der wichtigen Quellen für As, Cr, Mn, Sb und Tl angesehen. Die Verbrennung von Öl wird als Hauptemittent der Spurenelemente V und Zn angegeben, während für As, Cd, Cu und Zn die Nicht-Eisen-Metallbranche verantwortlich gemacht wird. Der Großteil der Cr- und

	Anthropogen	Natürlich
	(t/a)	
As	12.000 - 25.630	7.800
Cd	3.100 - 12.040	1.000
Cr	7.340 - 53.610	k.A.
Cu	19.860 - 50.870	19.000
Hg	910 - 6.200	6.000
Ni	24.150 - 87.150	26.000
Pb	288.700 - 376.000	19.000
Sb	1.480 - 5.540	k.A.
Se	1.810 - 5.780	6.000 - 13.000
Tl	3.320 - 6.950	k.A.
V	30.150 - 141.860	66.000
Zn	70.250 - 193.500	46.000

k.A.: Keine Angabe

Tabelle 1.2: Weltweit anthropogen und natürlich freigesetzte atmosphärische Spurenelementemissionen für das Jahr 1983 /NRIAGU et al. 1988, PACYNA 1986b/

Mn-Emissionen stammt aus der Eisen- und Stahlbranche, während Tl hauptsächlich von der Zementindustrie emittiert wird. Pb-Emissionen werden zum überwiegenden Teil durch die Verbrennung von Automobilkraftstoffen verursacht.

Auffallend sind die großen Bandbreiten, die für die Schwermetallemissionsraten bzw. für die Emissionsfaktoren in den einschlägigen Studien angegeben werden. Diese spiegeln auch die Unsicherheiten wider, die mit der derzeitigen Abschätzung von Schwermetallemissionen verbunden sind. So sehen sich beispielsweise /NRIAGU et al. 1988/ nicht in der Lage, für die geschätzten Emissionswerte einen Fehler anzugeben.

1.3 Gefährdungspotentiale sowie Einflußfaktoren auf die Toxizität

Die zuvor angegebenen Emissionsmengen liefern noch keinen Aufschluß über die Toxizität sowie über Gefährdungspotentiale der einzelnen Spurenelemente. Um derartige Aussagen treffen zu können, ist eine weitaus differenziertere Betrachtungsweise notwendig, die die Emissionen, den Transport, die Deposition sowie die während des Transports und nach der Ablagerung ablaufenden Prozesse berücksichtigt.

Das Gefährdungspotential, das durch Spurenelemente hervorgerufen werden kann, hängt in allererster Linie von der Mobilisierung der zumeist in Feststoffen befindlichen Schwermetalle ab. Hierunter werden Lösungsvorgänge der Schwermetalle aus den kontaminierten Feststoffen innerhalb eines bestimmten Milieus verstanden. Liegt dieses in flüssiger Form vor, umschreibt man das Lösungsvermögen eines Schwermetalls auch mit dem Begriff der Auslaugbarkeit. Neben diesen Lösungsmechanismen in flüssigen Phasen existieren auch noch Wechselwirkungen mit Feststoffen, die nicht zu vernachlässigen sind /CALMANO 1989/.

Die Mobilisierbarkeit ist dabei von chemischen, physikalischen und biologischen Einflußgrößen des Feststoffes sowie der Auslauglösung abhängig. So besitzen beispielsweise Faktoren, wie der pH-Wert der Auslauglösung, chemische Bindungsformen der Schwermetalle in der Feststoffmatrix sowie das Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis etc. einen großen Einfluß auf die Auslaugbarkeit /CALMANO 1989/. Auslaugversuche mit Kraftwerksstäuben, -granulaten und -schlacken ergaben, daß die chemischen Verbindungen der Spurenelemente, die Oberflächenanreicherung auf Aschepartikel, die Oberflächenlöslichkeit sowie der pH-Wert des Asche-Wasser-Systems einen maßgeblichen Einfluß auf die Mobilisierbarkeit besitzen /TAUBER 1988, CALMANO 1989/. Die Verbindungen, in denen die Schwermetalle vorliegen, die Einbindung der Schwermetalle innerhalb des Asche sowie die Oberflächenanreicherung sind wiederum abhängig von der Kohleaschenzusammensetzung (Mineralphasen), dem Schwermetallgehalt und den Betriebsbedingungen des jeweiligen Kraftwerks /BALTES et al. 1982, TAUBER 1988/.

Von großer Bedeutung ist der pH-Wert, bei dem der Flüssigkeits-/Feststoffkontakt stattfindet und der ebenfalls von der Zusammensetzung der nach der Verbrennung vorliegenden Asche beeinflusst wird. In einem sauren Milieu werden hauptsächlich Elemente ausgelaugt, die in wäßrigen Phasen als Kationen vorkommen (z.B. Mn, Cu, Zn, Cd), während unter alkalischen Bedingungen Elemente mobilisiert werden, die dort als Anionen vorkommen (z.B. As, Se, Mo) /TAUBER 1988/.

Messungen /BALTES et al. 1982/, die mit verschiedenen Elutionsmitteln (Flußwasser, Körperflüssigkeit) und Kraftwerksstäuben durchgeführt wurden, zeigten, daß eine Vielzahl von Elementen aus feineren Kornfraktionen leichter zu mobilisieren sind. In diesem Zusammenhang ist auch zu beachten, daß Stäube, deren Korndurchmesser unterhalb von 5 μm liegt, als lungengängig angesehen werden. Allerdings liegt der mobilisierte Anteil für die meisten Elemente unter den zugrundegelegten Versuchsbedingungen unterhalb von 1 %. Es wird davon ausgegangen, daß ein Großteil der Spurenelemente, bedingt durch die Einbindung in die Asche und im Staub, in unlöslicher Form vorliegt.

Die Schädlichkeit der Schwermetalle auf das Ökosystem kann sehr komplexer Natur sein. So kann sich die Verbindungsform eines Schwermetalls während des Transports mehrfach ändern, da häufig wechselnde Randbedingungen vorliegen können (z.B. verschiedene Mileus). Es wird beispielsweise vermutet, daß in SO_2 -haltigen Abgasfahnen die Schwermetalloxide, -sulfide und -carbonate teilweise zu Sulfaten reagieren und sich anschließend mit Feuchtigkeit ein Schwefelsäurefilm bildet, der dann weiterreagiert /GREFEN et al. 1984/.

Die Aufnahme von Spurenelementen über Wasser, Luft und Boden hängt von der Verbindungskonfiguration der Schadstoffe sowie den Randbedingungen des Umgebungsmilieus ab. Die schädliche Wirkung von Schwermetallverbindungen auf den menschlichen Organismus ist beispielsweise in den Emissionsgrenzwerten der TA-Luft (siehe Kpt. 1.4) dokumentiert, in der die einzelnen Verbindungen unterschiedlichen Gefahrenklassen zugeordnet werden. Eine Beschreibung der Auswirkungen auf Organismen ist nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit und es wird daher auf einige aktuelle Studien /GREFEN et al. 1984, ADRIANO 1986, DAVIDS et al. 1986, CALMANO 1989/ verwiesen, in denen die Herkunft, Verteilung, Aufnahme und Auswirkungen von Schwermetallen elementspezifisch und umfassend beschrieben werden.

1.4 Gesetzliche Vorschriften zur Begrenzung von Feinstaub- und Schwermetallemissionen

Während die Emissionsgrenzwerte der TA-Luft von 1974 /TA-LUFT 1974/ noch für alle genehmigungsbedürftigen Anlagen galten, wurde 1983 neben einer neuen Fassung der TA-Luft /TA-LUFT 1983/ eine Verordnung über Großfeuerungsanlagen /GFAVO 1983/ beschlossen. Letztere schreibt für Anlagen mit einer Feuerungswärmeleistung von 50 MW_{th} und mehr, bei gasförmigen Brennstoffen von 100 MW_{th} und mehr strengere Emissionsgrenzwerte vor. Kernpunkt der Verordnung ist die Einbeziehung von Altanlagen.

Staub

Für Neuanlagen schreibt die Großfeuerungsanlagenverordnung einen Staubgrenzwert von 50 mg/m³ (feste Brennstoffe) vor. Bei Altanlagen wird für Braunkohle ein Grenzwert von 80 mg/m³, für sonstige feste Brennstoffe 125 mg/m³ gefordert.

Für Neuanlagen bedeutete die Herabsetzung des Grenzwertes auf 50 mg/m³ unter Wegfall der Reservefiltervorschrift der TA-Luft von 1974 keine Verschärfung. Der tatsächliche Emissionsgrenzwert, d.h. unter Berücksichtigung der Auslegung des Elektrofilters mit einem Reservefilterfeld, lag nach Schätzungen von /LÜTZKE 1983/ für Steinkohlenfeuerungen statt der 150 mg/m³ bereits bei ca. 70 bis 80 mg/m³, für Braunkohlenfeuerungen statt der 100 mg/m³ bei ca. 50 mg/m³. Lediglich für Anlagen nach Nr. 3.1.1.1 Buchstabe a) der TA-Luft mit einem Abgasvolumenstrom bis 500.000 m³/h, soweit sie in den Geltungsbereich der Großfeuerungsanlagenverordnung fallen, bedeutete die Herabsetzung des Grenzwertes eine wesentliche Verschärfung /DAVIDS et al. 1984/.

Staubinhaltsstoffe

Die Großfeuerungsanlagenverordnung schreibt für die im Flugstaub befindlichen Elemente bzw. deren Verbindungen Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Cobalt und Nickel für *andere Brennstoffe als Holz oder Kohle* Grenzwerte vor, wobei nochmals zwischen Altanlagen und Neuanlagen unterschieden wird. Die Massenkonzentrationen dürfen für Neuanlagen in der Summe den Wert von insgesamt 0,5 mg/m³, für Altanlagen den Wert von 1,5 mg/m³ nicht überschreiten.

KLASSE I	
Cd, Hg, Tl	
bei einem Massenstrom von 1g/h oder mehr :	0,2 mg/m ³
KLASSE II	
As, Co, Ni, Se, Te	
bei einem Massenstrom von 5g/h oder mehr :	1,0 mg/m ³
KLASSE III	
Sb, Pb, Cr, CN, F, Cu, Mn, V	
bei einem Massenstrom von 25 g/h oder mehr:	5,0 mg/m ³
Bei Vorhandensein von Stoffen mehrerer Klassen:	
KLASSE I und II :	1 mg/m ³
KLASSE I und III :	5 mg/m ³
KLASSE II und III :	5 mg/m ³

Tabelle 1.3: Emissionsgrenzwerte für staubförmige anorganische Stoffe nach Pkt. 3.1.4 der TA-Luft 1986

Durch die Reduzierung der Staubemissionsgrenzwerte werden auch die Schwermetallemissionen abgesenkt. Der Gesetzgeber geht davon aus, daß bei Einsatz der Brennstoffe Kohle und Holz die Emissionswerte der Elemente As, Pb, Cd, Cr, Co und Ni durch den Staubemissionsgrenzwert soweit reduziert werden, daß sich die Vorschrift von Emissionsgrenzwerten erübrigt. Der Emissionsgrenzwert für Gesamtstaub wird als der weitergehende betrachtet /DAVIDS et al. 1984, FELDHAUS 1988, LÜTZKE 1983/.

Die Begrenzung der Emissionen von staubförmigen anorganischen Stoffen ist unter Pkt. 3.1.4 der TA-Luft von 1986 /TA-LUFT 1986/ vorgeschrieben (Tabelle 1.3). Die Substanzen sind in drei verschiedene Klassen unterteilt, wobei die erste Klasse die Elemente mit dem höchsten Gefährdungspotential beinhaltet. Die Emissionsgrenzwerte werden als Summe über den Massenstrom und die Konzentration für jede Klasse festgelegt. Bei Vorhandensein von

Elementen mehrerer Klassen sind die Grenzwerte über den Massenstrom festgelegt. Anlagen der Nr. 1.2 gemäß TA–Luft 1986 (Pkt. 3.3.1.2.1: *Feuerungsanlagen für den Einsatz von Kohle, Kohlebriketts, Torf, Holz, oder Holzresten, die nicht mit Kunststoff beschichtet oder Holzschutzmitteln behandelt sind mit einer Feuerungsleistung von weniger als 50 MWth*) sind hiervon ausgenommen.

Pkt. 2.3 der TA–Luft schreibt Grenzwerte für krebserzeugende Stoffe vor, wobei wiederum zwischen 3 Klassen unterschieden wird. Klasse II enthält auch Arsen–, Chrom–, Nickel– und Cobaltverbindungen. Der Grenzwert für den Massenstrom aller Substanzen der Klasse II beträgt 0,5 g/h bei einer Konzentration von 1 mg/m³.

Mit Ausnahme der Emissionsbegrenzungen der TA–Luft existieren in der Bundesrepublik Deutschland für kohlegefeuerte Großfeuerungsanlagen keine weitergehenden Emissionsgrenzwerte für Schwermetalle. Der Gesetzgeber geht davon aus, daß mit der Begrenzung der Staubemissionen eine ausreichende Reduzierung der Schwermetallemissionen verbunden ist, die darüber hinausgehende Grenzwerte für Staubinhaltsstoffe überflüssig macht.

1.5 Auswahl der Spurenelemente

Die Auswahl der Schwermetalle für die Untersuchungen in den nachfolgenden Kapiteln geschieht in Anlehnung an die in der Großfeuerungsanlagenverordnung sowie der unter Punkt 3.1.4 in der TA–Luft '86 erwähnten Elemente bzw. –verbindungen. Dieses sind im einzelnen folgende Elemente:

Arsen (As)	Chrom (Cr)	Blei (Pb)	Thallium (Tl)
Beryllium (Be)	Kupfer (Cu)	Antimon (Sb)	Uran (U)
Kobalt (Co)	Quecksilber (Hg)	Selen (Se)	Vanandium (V)
Cadmium (Cd)	Nickel (Ni)	Tellur (Te)	Zink (Zn)

Viele der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysen lassen sich nur für einige der obengenannten Elemente durchführen, da für die meisten Elemente Meßkampagnen nur in sehr begrenzter Anzahl oder gar nicht zur Verfügung stehen und sich daher die für ein Rechenmodell notwendigen Annahmen nicht formulieren lassen. Anhand eines Klassifizierungs-

schemas (siehe Kpt. 3.2), das die Flüchtigkeit der Elemente beschreibt, werden dann, unter Berücksichtigung der zur Verfügung stehenden Meßreihen, Schwermetalle gewählt, die als typische Vertreter der einzelnen Klassen gelten.

2. Schwermetalle in Stein- und Braunkohlen

Die Anreicherung von Spurenelementen in Kohlen ist eng verknüpft mit der Entstehungsgeschichte der Kohle. Hierbei spielen die Anreicherungsverfahren während des Wachstums der Pflanzen sowie bei der Zersetzung von pflanzlichem Material neben anderen Mechanismen (Verwitterungen, Verwachsungen mit angrenzendem Gestein etc.) eine wesentliche Rolle /TAUBER 1988/. Vergleiche mit mittleren Konzentrationen der Erdrinde belegen, daß mit Ausnahme der Elemente As, Se und Cd, die Konzentrationen einer Steinkohle sich nicht wesentlich von denen der Erdrinde unterscheiden /SMITH 1980/. Die As-, Se- und Cd-Konzentrationen der Steinkohle liegen um das ca. 5 – 60 fache über den vergleichbaren Konzentrationen der Erdrinde.

Spurenelemente befinden sich sowohl in der organischen Substanz der Kohle als auch in den anorganischen Mineralbestandteilen, wobei sich der überwiegende Anteil in den Mineralbestandteilen der Kohlenasche befindet /KAUTZ et al. 1984, SCHOLZ 1987/. Bei den Mineralien handelt es sich um Substanzen, die während und nach dem Inkohlungsprozeß in die Kohle eingedrungen sind. Je nach Genese der Kohle werden diese in folgende vier Gruppen eingeteilt:

- innere Aschebildner
- syngenetische Mineralstoffe
- epigenetische Mineralstoffe und
- Beimengungen des Nebengesteins

Der Unterschied im Mineralgehalt zwischen Braun- und Steinkohle besteht darin, daß die anorganische Substanz in der Braunkohle in höherem Maße in organischer Bindung vorliegt /SCHÄFER 1987/. Desweiteren unterscheiden sich auch die Mengenverhältnisse der Kohlenminerale in der Braunkohle von denen der Steinkohle /SCHÄFER 1987/. Während bei der Steinkohle die Tonminerale den Hauptanteil der anorganischen Substanz bilden, liegen diese Anteile bei der Braunkohle weitaus niedriger /GUMZ et al. 1958/.

Insgesamt beträgt der gesamte Anteil der Spurenelemente weniger als ein Prozent der gesamten anorganischen Substanz /KIRSCH et al. 1981/. Eine quantitative Abschätzung über das Vorliegen der Spurenelemente in den einzelnen Bindungsarten (org. oder anorg.) ist zum

momentanen Zeitpunkt mit den existierenden chemischen und physikalischen Analysemethoden nicht möglich /KAUTZ et al. 1984, TAUBER 1988/. Spurenelemente in Kohlen und Stäuben werden daher immer nur als elementare Substanz angegeben.

2.1 Steinkohle

Erst in den letzten 15 Jahren wurden in der Bundesrepublik Deutschland systematische Spurenelementanalysen sowie grundlegende Untersuchungen an deutschen Steinkohlen durchgeführt /KAUTZ et al. 1975, KIRSCH et al. 1980, KAUTZ et al. 1984, GERHARD et al. 1985, SCHOLZ et al. 1985, SCHOLZ et al. 1987/. Standardisierte Spurenelementanalysen an deutschen Steinkohlen wurden erstmals von /KAUTZ et al. 1975/ in Form aufwendiger Ringversuche durchgeführt. Im Rahmen dieser Meßreihen wurden insgesamt 27 verschiedene Kohlesorten, die in den Kraftwerken der Bundesrepublik Deutschland eingesetzt werden, analysiert. Die Ergebnisse dieser Analysen wurden zu einem späteren Zeitpunkt nochmals mit nur geringfügigen Abweichungen bestätigt /KAUTZ et al. 1984/ und gelten als repräsentativ für deutsche Steinkohlen /GREFEN et al. 1984/. Für viele Spurenelemente wurde festgestellt, daß mit einem steigendem Aschegehalt auch ein Anstieg der jeweiligen Elementkonzentrationen verbunden ist /KAUTZ et al. 1975, KIRSCH et al. 1980/. Dieser Tatsache wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit Rechnung getragen, indem mittlere Spurenelementgehalte für eine aschearme ($a_{roh} \leq 10 \%$) und eine ballastreiche ($a_{roh} \geq 10 \%$) Steinkohle angegeben werden. Die in Tabelle 2.1 angegebenen mittleren Spurenelementgehalte wurden mit Hilfe der Meßergebnisse der obengenannten Meßkampagnen sowie Untersuchungen, die an einzelnen Kraftwerken, bzw. deren Einsatzkohlen durchgeführt wurden /BIEHUSEN 1980, GUTBERLET et al. 1984, LÜTZKE et al. 1987, TAUBER 1988/, festgelegt.

2.2 Braunkohle

Verglichen mit der Steinkohle, liegen für die in deutschen Kraftwerken eingesetzte Braunkohle weitaus weniger Meßreihen vor, die eine Analyse der Spurenelementgehalte zum Gegenstand haben. Standardisierte Spurenelementmeßkampagnen, wie sie für Steinkohle durchgeführt wurden, liegen für Braunkohle nicht vor. In fast allen vorliegenden Meßkampagnen sowie Studien /HEINRICHS 1977, OSCHMANN 1981, HEINRICHS 1982, HEINRICHS et al. 1984,

	Braunkohle	Steinkohle	Steinkohle
a (roh)	—	≤ 10 %	> 10 %
As	2,0	9,0	9,9
Be	0,36	1,7	2,2
Cd	0,06	0,3	0,4
Co	2,0	11	13
Cr	5,8	17	22
Cu	1,8	22	33
Hg	0,2	0,17	0,33
Ni	2,4	33	33
Pb	1,4	28	44
Sb	0,14	1,0	1,0
Se	0,5	2,2	2,2
Te	0,02	0,22	0,22
Tl	0,02	0,57	0,57
U	1,0	1,1	1,4
V	8,1	33	57
Zn	8,4	55	55

Tabelle 2.1: Mittlere Spurenelementkonzentrationen (ppm) in Stein- und Braunkohlen (wf.)

SCHIFFERS et al. 1988/ wurde Braunkohle aus dem Rheinischen Revier untersucht. /OSCHMANN et al. 1981/ führte Messungen an Braunkohlen unterschiedlicher Tagebauggebiete durch und stellte fest, daß die Spurenelementgehalte der jeweiligen Kohle stark voneinander abweichen können. Selbst die Elementkonzentrationen einer aus einem Flöz stammenden Braunkohle können starken Schwankungen unterliegen. Die in Tabelle 2.1 aufgeführten mittleren Schwermetallgehalte wurden mit Hilfe der obengenannten Meßreihen festgelegt, wobei die Meßreihen mit dem größten Informationsgehalt (z.B. Bandbreiten, Bezugszustand der Kohle etc.) die Basis bilden. Eine Unterscheidung nach Aschegehalten ist aufgrund der relativ geringen Anzahl vorliegender Meßkampagnen nicht möglich. Der mittlere Aschegehalt für

Rheinische Braunkohle wird mit 14 % (wf.) angenommen /SCHIFFERS et al. 1976/. Das Element Tellur war bisher nur Gegenstand weniger Untersuchungen. Der angegebene Mittelwert stammt aus einer Arbeit von /GROßMANN 1987/ und wird dort mit kleiner als 0,02 ppm (bez. auf Kohle_{wf}) angegeben.

3. Verhalten von Schwermetallen während der Kohleverbrennung

3.1 Allgemeine Theorien

Schwermetalle bzw. -verbindungen treten während der Verbrennung in den gasförmigen Aggregatzustand über. Parallel hierzu laufen zahlreiche chemische Reaktionen ab, an denen auch Schwermetalle beteiligt sind. Über den exakten Ablauf dieser Reaktionen sowie über eine mögliche katalytische Wirkung bestimmter Aschebestandteile lassen sich aufgrund unzureichender Meßmethoden keine quantitativen und nur in begrenztem Maße qualitative Schlüsse ziehen /GROßMANN 1987, GREFEN et al. 1984/. Spurenelemente liegen vor der Verbrennung in Form von Oxiden, Sulfiden, Sulfaten, Carbonaten oder Silikaten vor. Eine für den Übergang in den gasförmigen Zustand maßgebliche Größe stellt der Siedepunkt einer Schwermetallverbindung dar, der sich von dem des elementaren Schwermetalls unterscheiden kann /CRAMER 1986, GUGGENBERGER et al. 1981/. Nach Verlassen des Feuerungsraumes kühlt das Rauchgas und somit auch die in der gasförmigen Phase vorliegenden Spurenelemente ab, so daß während des Passierens des Dampferzeugers der Siedepunkt der meisten Schwermetallverbindungen unterschritten wird. Die kondensierten Spurenelemente lagern sich zum größten Teil an Staubpartikel an, diffundieren zum Teil in die Staubpartikel oder agglomerieren zu Partikeln, wobei diese Mechanismen auch von chemischen Reaktionen begleitet sein können. Die Anlagerung findet vorzugsweise an kleinen Staubpartikeln ($\leq 5 \mu\text{m}$) statt, da diese gegenüber großen Partikeln eine größere Oberfläche besitzen.

Aufgrund von Meßreihen /KLEIN 1975, KAAKINEN et al. 1975, BOLTON et al. 1973, NATUSCH et al. 1974/, die Anfang der 70er Jahre an Kraftwerken in den Vereinigten Staaten durchgeführt wurden, formulierte man eine Theorie zur Anreicherung leicht flüchtiger Spurenelemente an den Oberflächen kleiner Aschepartikel, in der davon ausgegangen wird, daß mit kleiner werdendem Staubpartikel die Anreicherung leicht flüchtiger Spurenelemente an diesen Körnern zunimmt (Kondensations-/Adsorptionsmechanismus). Vorausgesetzt wird hierbei,

daß nach Verlassen des Feuerungsraumes keine Zerkleinerungs- und Agglomerationsvorgänge mehr erfolgen.

Meßreihen, die von /SMITH 1980/ mit verbesserten Meßtechniken durchgeführten wurden und eine detaillierte Untersuchung von Feinstaubkornfraktionen umfassen, führten zu einer Modifizierung dieser Theorie. /SMITH 1980/ stellte für eine Vielzahl von Spurenelementen (Ge, Se, As, Mo, Ga, Zn) fest, daß in einem Feinststaubbereich von $\leq 1 \mu\text{m}$ ein Zusammenhang zwischen Korndurchmesser und Elementkonzentration nicht mehr besteht. Untermauert wurden diese Erkenntnisse durch Messungen von /ONDOV et al. 1979/, die mit dem damalig gültigen Theorieansatz nicht im Einklang standen. Der oben beschriebene Ansatz wurde für den Feinststaubbereich modifiziert, indem die Kornbildungsmechanismen während der Verbrennung Berücksichtigung finden. Für den Feinststaubbereich werden drei weitere Mechanismen verantwortlich gemacht, die die Spurenelementgehalte in diesem Kornspektrum maßgeblich beeinflussen und in denen Zerkleinerungs- und Agglomerationsvorgänge berücksichtigt werden.

Ein großer Anteil der Flugaschepartikel besitzt hohle Innenräume, die sowohl mit kleinen Körnern aufgefüllt als auch leer sein können. Durch Ausgasungsvorgänge im Feuerungsraum kommt es zu einem Bersten dieser Teilchen, daß durch die sinkende Viskosität der Kornwandungen aufgrund der hohen Temperaturen verursacht wird. Dieser Vorgang wird auch als "ballooning" /FISHER et al. 1976/ bezeichnet. Die entstandenen Teilchen resultieren zum einen aus den Bruchstücken der Wandungen und zum anderen aus den zuvor in den Hohlräumen befindlichen Kugeln. Die Konzentration eines durch Bersten entstandenen Teilchens steht also in direktem Zusammenhang mit den Durchmesser des ursprünglichen Korns, vorausgesetzt das keine weiteren Anreicherungsverfahren an den Bruchstücken stattfinden. Handelte es sich hierbei um ein kleines Korn, ist auch die Konzentration aufgrund der größeren Oberfläche entsprechend hoch. Die aus den Hohlräumen freigesetzten Kugeln werden zuvor während der Verbrennung durch Agglomeration gebildet, und sie besitzen daher eine höhere Anreicherung an Spurenelementen. Eine mengenmäßige Abschätzung der sphärischen Körner ist nur sehr schwer zu treffen und ihr Anteil wird auf 40 (± 20) % geschätzt /SMITH 1980/. Über den Anteil der Körner, die bersten, existieren keine Angaben. Prinzipiell bleibt festzuhalten, daß im Feinststaubbereich sowohl Kornfraktionen mit einem hohen als auch niedrigerem Spurenelementanteil vorliegen können.

Als weiterer Bildungsmechanismus von Feinststaubfraktionen wird das Entstehen kleiner Rußteilchen angesehen, die durch Kondensation gasförmiger C-H - Verbindungen entstehen.

Es wird vermutet, daß an diesen Partikeln Kondensations- und Adsorptionsmechanismen von Spurenelementen ablaufen. /RAMSDEN 1969/ geht davon aus, daß der Großteil der gasförmigen Kohlenwasserstoffteilchen an Mineralteilchen kondensieren und nur ein kleiner Anteil zur Kornbildung beiträgt.

Ein anderer Bildungsmechanismus berücksichtigt die homogenen Kristallisationskeime des flüchtigen Materials in einem Korngrößenbereich von $\leq 0,01 \mu\text{m}$. Durch Agglomeration werden diese gebunden und an den gebildeten Körnern finden Kondensations- und Adsorptionsvorgänge statt. Nach /FLAGAN et al 1976/ diffundiert ein Großteil derartig gebildeter Partikel in die Oberfläche größerer Teilchen und ist für die Feinststaubbetrachtung von untergeordneter Wichtigkeit.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß der Kondensations-/Adsorptionsmechanismus die Spurenelementanreicherung an größeren Staubkörnern maßgeblich beeinflusst, während im Fraktionsbereich von kleiner $1 \mu\text{m}$ andere Mechanismen eine Rolle spielen.

Haupteinflußparameter hierbei sind die Feuerungstemperatur, die Aschezusammensetzung, die Verweilzeit der Partikel im Feuerungsraum sowie die Aschebildungsmechanismen. Für die Spurenelemente sind die Art der Einbindung in der Kohle sowie die jeweiligen Verbindungsarten von großer Bedeutung. Je nach Vorliegen eines bestimmten Verbindungstyps, in der sich ein Spurenelement befindet, kann es in Abhängigkeit der Feuerungstemperatur zu einer Verflüchtigung kommen, wobei der Dampfdruck der Spurenelementverbindung einen wichtigen Parameter darstellt /AHLHEIM et al. 1985/. Eine modellmäßige Beschreibung des Gesamtkomplexes ist zum momentanen Zeitpunkt nicht möglich, da viele Vorgänge und Mechanismen noch weitgehend ungeklärt sind. Dies ist nicht zuletzt auf die momentan zur Verfügung stehenden Meßmethoden zurückzuführen. Die Modellierung von Einzelvorgängen /AHLHEIM et al. 1985/ (siehe Kpt. 5.2.2.1.2) oder /BIERMANN et al. 1980/, der den Übergang vom gasförmigen in den kondensierten Zustand sowie die Anlagerung an Staubpartikel mit aufwendigen Grenzschichtrechnungen beschreibt, können daher nur eine sehr begrenzte Aussage liefern. Eine andere Schwierigkeit ist die Verallgemeinerung der aus einzelnen Meßkampagnen erhaltenen Ergebnisse bzw. abgeleiteten Schlüsse, die lediglich unter bestimmten Randbedingungen (Aschezusammensetzung, Feuerungstemperatur etc.) Gültigkeit besitzen.

3.2 Klassifizierung von Schwermetallen

Da während des Verbrennungsvorgangs keine Messungen möglich sind, können lediglich die Spurenelementkonzentrationen der In- und Outputströme (Kohle, Elektrofilterasche, Kesselasche bzw. -schlacke, Reingas) Aufschluß über die Flüchtigkeit sowie das Verhalten von Spurenelementen während und nach der Verbrennung geben. Ausgehend von dem theoretischen Ansatz der Verflüchtigung, Kondensation und Adsorption erstellte /KLEIN et al. 1975/ für eine Vielzahl von Spurenelementen ein Schema, in dem die Elemente nach ihrer Flüchtigkeit klassifiziert werden. Kriterium bilden hierbei Konzentrationsverhältnisse bestimmter In- und Outputströme. Diese sind wie folgt definiert:

$$A = \frac{\text{Elementkonzentration (Schlacke)}}{\text{Elementkonzentration (Kohle)}}$$

$$B = \frac{\text{Elementkonzentration (Rohgasstaub)}}{\text{Elementkonzentration (Schlacke)}}$$

$$C = \frac{\text{Elementkonzentration (Reingasstaub)}}{\text{Elementkonzentration (Rohgasstaub)}}$$

Es wird dabei ausgegangen, daß ein Spurenelement mit niedrigem Siedepunkt sich relativ schnell verflüchtigt, somit nur zu einem geringen Anteil in die Schlacke eingebunden wird und sich vorzugsweise an kleine Partikel anlagert. Spurenelemente bzw. -verbindungen mit einem höherem Siedepunkt verflüchtigen sich dagegen nur teilweise und verbleiben zu einem großen Anteil in der Kesselasche bzw. Schlacke. /KLEIN et al. 1975/ unterteilt die Spurenelemente in drei Klassen und gibt für die Konzentrationsverhältnisse Grenzwerte an (siehe Tabelle 3.1).

In der Klasse I sind die Elemente enthalten, die zu einem großen Anteil in die Schlacke eingebunden werden. Die Klasse II beinhaltet die Elemente, die sich zu großen Anteilen an die Oberflächen kleiner Körner anlagern, während Elemente der Klasse III zu großen Anteilen oder vollständig im gasförmigen Zustand verbleiben. Einige Elemente lassen sich keiner Gruppe eindeutig zuordnen. Ausgehend von einem relativen Anreicherungsfaktor wird von /MEIJ et al. 1986/ ein weiteres Klassifizierungsschema vorgeschlagen, in dem die Klasse II nochmals in drei weitere Klassen eingeteilt wird (Tabelle 3.1). Der Anreicherungsfaktor ist wie folgt definiert:

/KLEIN et al. 1975/	/MEIJ et al. 1986/
Klasse I: $A \geq 6.6$ $B = 1.2$ $C = 1.3$ Al, Ba, Ca, Ce, Co, Eu, Fe, K, La, Mg, Mn, Rb, Sc, Si, Sm, Sr, Ta, Th, Ti	Klasse I : $0.7 < D < 1.3$ Al, Ce, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Rb, Sc, Si, Th, Ti
Klasse I - II: Cr, Cs, Na, Ni, U, V Klasse II: $A \leq 3.6$ $B \geq 6.0$ $C \geq 3.5$ As, Cd, Cu, Ga, Pb, Sb, Se, Zn	Klasse IIa: $D > 4$ As, Cs, P, Pb, Sb, Se, W, Zn Klasse IIb: $2 < D \leq 4$ Be, Co, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, U, V, Sr Klasse IIc: $1.3 < D \leq 2$ Ba, Ca, Na, Sm
Klasse III: Br, Cl, Hg	Klasse III: $D \ll 1$ B, Br, Cl, F, Hg

Tabelle 3.1: Klassifizierungsschemata nach /KLEIN et al. 1975/ und /MEIJ et al. 1986/

$$D = \frac{\text{Elementkonzentration (Reingasstaub)}}{\text{Elementkonzentration (Kohle)}} \cdot \frac{\text{Kohlenasche (\%)}}{100}$$

Beide Klassifizierungsschemata stimmen in großen Teilen überein und unterscheiden sich lediglich bei den Elementen, die sich nicht eindeutig einer Klasse zuordnen lassen. Auf eine weitergehende Diskussion wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da sie bereits an anderer Stelle /MASTERSON et al. 1987/ detailliert geführt worden ist.

Die in den nachfolgenden Kapiteln durchgeführten Analysen werden zum Teil für nur einige wenige Elemente vorgenommen. Die Auswahl dieser Elemente, die die jeweiligen Klassen repräsentieren sollen, wird mit Hilfe der obigen Klassifizierungsschemata getroffen.

3.3 Einfluß der Feuerungsarten

Bei den in Großfeuerungsanlagen eingesetzten Feuerungsarten handelt es sich im wesentlichen um Staubfeuerungen mit flüssigem oder trockenem Ascheabzug sowie um Wirbelschicht-

feuerungen. Im Hinblick auf die Freisetzung von Spurenelementen während der Verbrennung unterscheiden sich die Feuerungsarten fundamental voneinander. Während die Feuerungstemperaturen bei den Staubfeuerungen ca. 1300°C (Trockenfeuerung) und 1600 bis 1800°C (Schmelzfeuerung) betragen, liegt diese bei der Wirbelschichtfeuerung mit ca. 850°C weitaus niedriger. Je nach Feuerungsart muß auch zwischen den Einsatzkohlen unterschieden werden. So wird bei der Schmelzfeuerung eine ballastreiche Kohle und bei der Trockenfeuerung eine ascheärmere Kohle eingesetzt. Desweiteren spielt die Betriebsführung (z.B. Rückführung der Elektrofilterasche bei der Schmelzfeuerung) der jeweiligen Feuerungsart eine große Rolle. Während für die Staubfeuerung umfangreiche Spurenelementmeßkampagnen vorliegen, wurden an Wirbelschichtfeuerungen nur wenige Meßreihen durchgeführt./TAUBER 1988, SMITH 1987, MARTIN 1982/ Hierdurch bedingt, lassen sich die für eine Modellierung notwendigen Annahmen lediglich für Staubfeuerungen formulieren. Für die Wirbelschichtfeuerung können daher nur qualitative Betrachtungen angestellt werden. Die Staubfeuerungen werden in den folgenden Kapiteln ausführlich analysiert, so daß im nachfolgenden nur die Einflußparameter diskutiert werden, die bei der Freisetzung von Spurenelementen in Wirbelschichtfeuerungen eine Rolle spielen.

Zwischen dem Verhalten und der Freisetzung der Spurenelemente bei der herkömmlichen Staubfeuerung sowie der Wirbelschichtfeuerung bestehen große Unterschiede. Nach /MARTIN 1982, SMITH 1987, TAUBER 1988/ sind diese im wesentlichen auf folgende Ursachen zurückzuführen:

Die niedrige Verbrennungstemperatur bei der Wirbelschichtfeuerung übt einen nachhaltigen Einfluß auf die Verflüchtigung der Spurenelemente sowie auf den Kornbildungsmechanismus aus. Eine Feinststaubkornbildung ("ballooning") findet bei diesen Temperaturen nicht statt. Durch die veränderte Aschemineralienumsetzung /KIRSCH et al. 1981/ kommt es zu einer veränderten Morphologie der entstehenden Wirbelschichtaschen, die gegenüber den Aschen der konventionellen Feuerungen einheitlicher ist. So sind z.B. keine Cenosphären in der Asche mehr zu finden. Ein intensiver Feststoffkontakt sowie eine höhere Verweildauer der Aschepartikel im Wirbelbett begünstigen die Einbindung von Spurenelementen in die Asche. Die Zugabe des Sorbents führt in Verbindung mit der höheren Verweildauer zu einer weiteren Verbesserung der Einbindung von Spurenelementen. Desweiteren wird angenommen, daß aufgrund des Vorhandenseins des Additivs und der höheren Verweildauer der Partikel chemische Reaktionen ablaufen, die in herkömmlichen Feuerungsarten nicht zu finden und an denen auch Spurenelemente beteiligt sind. Die im Sorbent enthaltenen Spurenelementkonzentrationen liegen nach /MARTIN 1982/ mit Ausnahme der Elemente Ni und Sb weit unterhalb

denen der Kohle. Berücksichtigt man zudem die Massenströme der eingebrachten Kohle und des Kalksteins, spielen die Spurenelemente des Kalksteins nur eine untergeordnete Rolle.

Eine mengenmäßige Abschätzung der Einflüsse im einzelnen sowie die Unterschiede, die aus den verschiedenen Wirbelschichttechniken (atmosphärisch, druckaufgeladen) und aus Betriebsbedingungen (z.B. zirkulierend) resultieren, ist zum momentanen Zeitpunkt nicht möglich, da hierzu kaum Meßreihen existieren /TAUBER 1988/.

In Anlehnung des von /KLEIN et al. 1975/ vorgeschlagenen Klassifizierungsschemas wurde von /MARTIN 1982/ für eine Vielzahl von Spurenelementen eine entsprechende Einteilung für die Wirbelschichtfeuerung vorgeschlagen (vgl. hierzu Tab. 3.1).

Klasse I :	Al, Ba, Ca, Cs, Co, Cr, Cu, Dy, Eu, Fe, Ga, Hf, K, La, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Rb, Sc, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, W, Yb, Zr
Klasse II:	As, Be, Cd, Pb, Sb, Se, Zn, Hg

In der Klasse I befinden sich die Spurenelemente, die sich korngrößenunabhängig verhalten sowie die Elemente, deren Anreicherungsverhalten bei den konventionellen Feuerungsarten nicht einer Gruppe eindeutig zugeordnet werden kann. Die Elemente der Klasse II weisen ein eindeutiges Anreicherungsverhalten auf. Quecksilber verbleibt zu einem Anteil, der mit ca. 50 % angegeben wird /MARTIN 1982/, in der gasförmigen Phase. Für Selen liegen keine Meßreihen vor, so daß keine Aussage getroffen werden kann. Elemente, die vollständig in der Gasphase verbleiben (Klasse III), liegen wegen der niedrigen Verbrennungstemperatur nicht vor.

Eine von /MARTIN 1982/ vorgenommene detaillierte Auswertung der an Wirbelschichtfeuerungen durchgeführten Meßkampagnen ergab für die Einbindungsgrade einzelner Spurenelemente so gravierende Unterschiede, daß sichere Aussagen nur mit weiteren Spurenelementmeßkampagnen getroffen werden können. Die Ergebnisse zumeist amerikanischer Meßreihen wurden von /MARTIN 1982/ in einer groben Abschätzung auf deutsche Steinkohlen übertragen. Die in Bild 3.1 aufgetragenen spezifischen Spurenelementemissionen besitzen nur tendenziellen Charakter und sollen grob die Unterschiede zwischen den Feuerungsarten verdeutlichen. Durch die Berücksichtigung der Staubfeuerungen mit trockenem und flüssigem

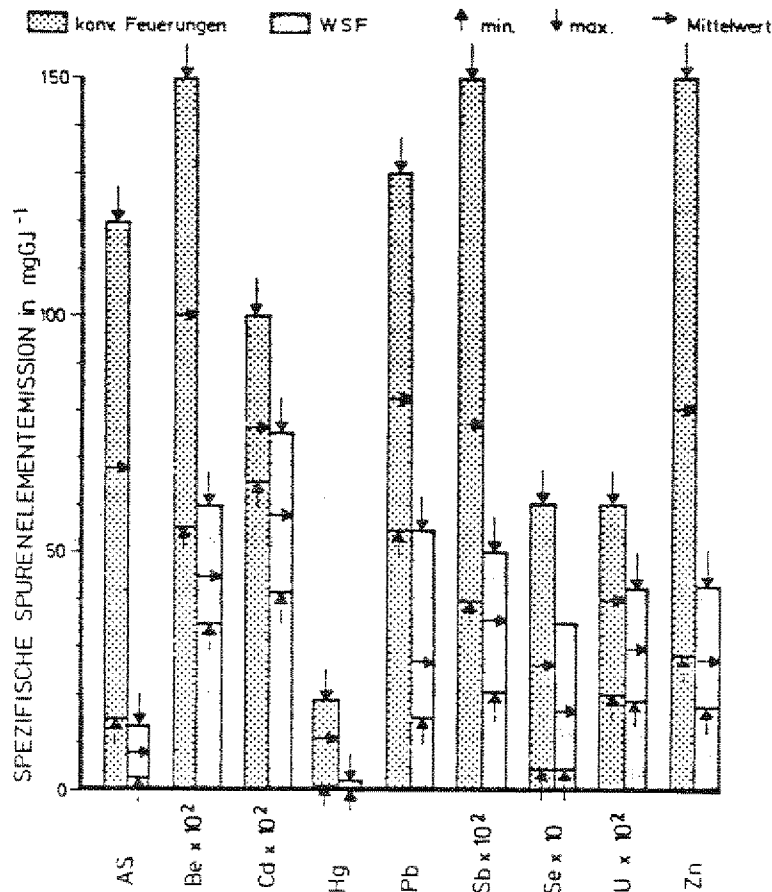


Bild 3.1: Vergleich spezifischer Spurenelementemissionen zwischen konventionellen Feuerungen und Wirbelschichtfeuerungen /MARTIN 1982/

Ascheabzug ergeben sich für die konventionellen Feuerungsarten erhebliche Bandbreiten. Auch wenn die Bandbreiten, die für die Wirbelschichtfeuerung angegeben werden, mit großen Unsicherheiten behaftet sind, kann davon ausgegangen werden, daß die Freisetzung von Spurenelementen bei der Wirbelschichtfeuerung weitaus geringer ist, als dies bei konventionellen Feuerungsarten der Fall ist.

4. Einfluß von Feuerungsart und Betriebsbedingungen auf Staub- und Schwermetallgehalte im Rohgas

Die Einbindung der Asche sowie der Spurenelemente bilden neben der Teilausschleusung der Asche bei der Schmelzfeuerung die Schwerpunkte der im nachfolgenden Kapitel durchgeführten Betrachtungen. Es handelt sich hierbei um Einflüsse, die entlang der Rauchgasstrecke zwischen Feuerung und Elektrofilter wirksam werden. Hierzu zählt auch die Reinigung der Kesselheizflächen. Die Analyse wird mit Hilfe eines aus Massenbilanzen abgeleiteten Modells durchgeführt, in dem Träger- und Elementmassenströme gesondert betrachtet werden. Besonderheit dieses Modells stellen sogenannte Elementverteilungsfaktoren dar, mit denen die Spurenelementgehalte der In- und Outputströme beschrieben werden. Diese in der Geochemie übliche Methodik wurde erstmals von /HEINRICHS et al. 1984/ auf die Bilanzierung von Spurenelementströmen kohlegefeuerter Kraftwerke übertragen und hat sich auch bei der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Auswertung von Meßkampagnen als brauchbares Hilfsmittel erwiesen.

In einer von /ERATH 1987/ durchgeführten Untersuchung konnte zwischen gemessenen und nach der von /HEINRICHS et al. 1984/ vorgeschlagenen Methode berechneten Elementkonzentrationen gute Übereinstimmungen festgestellt und somit die Brauchbarkeit des Modells unter Beweis gestellt werden.

Die von /HEINRICHS et al. 1984/ durchgeführten Berechnungen hatten im wesentlichen die Abschätzung der Schwermetalljahresemmissionen kohlegefeuerter Kraftwerke der BRD zum Ziel. Die in diesem Kapitel angestellten Analysen betreffen Detailvorgänge und Sonderbetriebszustände in einem Kraftwerk, die mit den Bilanzgleichungen und Annahmen des obigen Modells nur teilweise erfasst werden können und somit grundlegende Änderungen und Erweiterungen des Modells erforderten.

Zudem beschränken sich die Betrachtungen auf Vorgänge, die zwischen der Feuerung und dem Elektrofilter stattfinden. Eine detaillierte Betrachtung von Elektrofilter und Rauchgasentschwefelung, die Schwermetallanreicherungen in den Kornfraktionen sowie Korngrößenverteilungen der Stäube berücksichtigt, läßt sich mit dem innerhalb dieses Kapitels vorgeschlagenen Modell nur begrenzt durchführen. Daher erfolgt in Kapitel 5 eine eigene Modellierung der genannten Komponenten, für die einige innerhalb dieses Abschnitts gewonnenen Ergebnisse als Ausgangsdaten dienen.

Auf der Grundlage von Auswertungen der einschlägigen Meßkampagnen, werden in einem ersten Schritt die möglichen Bandbreiten von Verteilungsfaktoren untersucht. In einem weiteren Schritt wird hierauf aufbauend der Einfluß auf die elementspezifischen Einbindungsgrade analysiert. Als Ergebnis der Betrachtungen werden in Abhängigkeit der Feuerungsart sowie des eingesetzten Brennstoffes Bandbreiten elementspezifischer Einbindungsgrade angegeben, die als Grundlage zukünftiger Emissionsabschätzungen dienen können.

Besonderes Augenmerk wird auf die Steinkohlenfeuerung mit flüssigem Ascheabzug gelegt. Im Rahmen dieser Betrachtungen erfolgt im Vergleich zu anderen Studien eine Trennung zwischen dem Einbindungsgrad der rückgeführten Elektrofilterasche sowie des Einbindungsgrades der über die Kohle primär eingebrachten Asche. Die Auswirkungen dieser differenzierten Betrachtungsweise werden für Asche am Beispiel von Aschegehaltsschwankungen der Kohle sowie der Ascheteilausschleusung verdeutlicht.

Die Heizflächenreinigung in Kraftwerken bildet den Abschluß der Betrachtungen dieses Kapitels, das im wesentlichen den Komplex Feuerung/Dampferzeuger beinhaltet. Es erfolgt erstmalig eine Modellierung dieses Sonderbetriebszustandes. Die Berechnungen werden für Arsen durchgeführt, da für dieses Element umfangreiche Meßkampagnen durchgeführt wurden.

4.1 Modellbeschreibung und Annahmen

Das Modell berechnet ausgehend von stündlich über die Kohle eingebrachten Asche- und Schwermetallmassenströme, die vor dem Elektrofilter vorliegenden Staub- und Schwermetallgehalte des Rauchgases (Rohgas). Die über den Kohleaschemassenstrom in den Feuerungsraum eingebrachten Schwermetalle treten teilweise oder vollständig in den gasförmigen Zustand über. Ein Teil der Spurenelemente wird in die Kesselasche bzw. -schlacke eingebunden, die bereits im Feuerungsraum abgeführt wird. Die nicht eingebundenen Schwermetallanteile passieren den Dampferzeuger, wobei die gasförmigen Anteile zum großen Teil kondensieren und sich an Aschepartikel anlagern. Während der in der festen Phase befindliche Spurenelementanteil zum überwiegenden Teil im Elektrofilter abgeschieden wird, passiert der nicht kondensierte gasförmige Anteil das Elektrofilter ungehindert.

Sowohl die Einbindung der Schwermetalle in die Kesselschlacke bzw. -asche als auch die Rückhaltung im Elektrofilter verläuft, abhängig vom jeweiligen Element, nicht zwingend proportional zur Ascheeinbindung und -abscheidung. Jedes Element ist demzufolge isoliert vom Trägermassenstrom zu betrachten, so daß modelltechnisch eine Entkopplung von Element- und Trägermassenströmen notwendig ist.

Im Gegensatz zur Feuerung mit trockenem Ascheabzug, bei der die Elektrofilterasche deponiert wird, wird die Asche bei Staubfeuerungen mit flüssigem Ascheabzug in den Feuerungsraum zurückgeführt. Hierdurch bildet sich ein innerer Kreislauf aus, in dem es zu beträchtlichen Anreicherungen einiger Spurenelemente kommen kann.

Den im nachfolgenden aufgestellten Bilanzgleichungen liegen folgende Annahmen zugrunde:

- Keine Ablagerungen im Kessel oder evt. Reaktionen von Spurenelementen mit Materialien von Kesselkomponenten.
- Die Einbindung der Kohlenasche sowie der darin enthaltenen Spurenelemente ist identisch mit der Einbindung der rückgeführten Elektrofilterasche sowie deren Schwermetalle.
- Die Rücklaufzeit der abgeschiedenen Elektrofilterasche wird in Anlehnung an die Studie von /HEINRICHS et al. 1984/ mit 0.5 h angenommen.
- Die Einbindungs- und Abscheidegrade bleiben über den betrachteten Zeitraum konstant.
- Die Schwermetalle sind in der abgeschiedenen Elektrofilterasche gleichmäßig verteilt. Mit einer teilweisen Rückführung der Asche wird zu einem gleichen Teil die jeweilige Schwermetallmenge rückgeführt.

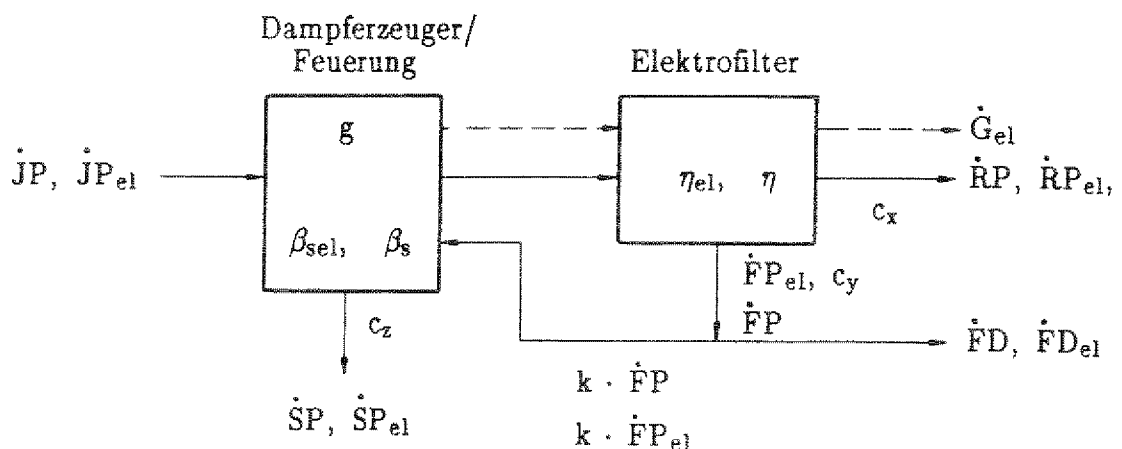


Bild 4.1: Prinzipielle Darstellung der Asche- und Elementströme in einem Kraftwerk

Aschebilanz zum Zeitpunkt t_n : (siehe Bild 4.1)

Schlacke:

$$\dot{S}P_{(tn)} = \beta_s \cdot \left[(1-\nu) \cdot \dot{J}P_{(tn)} + k \cdot \dot{F}P_{(tn-1)} \right] \quad (4.1)$$

Abgeschiedener Elektrofilterstaub:

$$\dot{F}P_{(tn)} = \eta \cdot (1-\beta_s) \cdot \left[(1-\nu) \cdot \dot{J}P_{(tn)} + k \cdot \dot{F}P_{(tn-1)} \right] \quad (4.2)$$

Reingasstaub hinter dem Elektrofilter:

$$\dot{R}P_{(tn)} = (1-\eta) \cdot (1-\beta_s) \cdot \left[(1-\nu) \cdot \dot{J}P_{(tn)} + k \cdot \dot{F}P_{(tn-1)} \right] \quad (4.3)$$

- | | | |
|-------------------|---|--|
| $\dot{J}P_{(tn)}$ | : | Kohleaschemassenstrom zum Zeitpunkt t_n |
| β_s | : | Aschesekundäreinbindungsgrad; beschreibt den im Kessel als Schlacke oder Asche abgezogenen Anteil |
| ν | : | Vergasungsanteil der Kohlenasche (siehe Kpt.4.2.2) |
| | | ν : 0,05 (Schmelzfeuerung) |
| | | ν : 0 (Trockenfeuerung) |
| k | : | Rückföhrungsfaktor der Elektrofilterasche; beschreibt den in den Kessel rückgeföhrten Elektrofilterascheanteil |
| η | : | Abscheidegrad des Elektrofilters |

Elementebilanz zum Zeitpunkt t_n : (siehe Bild 4.1)

Schlacke:

$$\dot{S}P_{el}(t_n) = \beta_{sel} \cdot (1-g) \cdot \left[\dot{J}P_{el}(t_n) + k \cdot \dot{F}P_{el}(t_{n-1}) \right] \quad (4.4)$$

Abgeschiedener Elektrofilterstaub:

$$\dot{F}P_{el}(t_n) = \eta_{el} \cdot (1-\beta_{sel}) \cdot (1-g) \cdot \left[\dot{J}P_{el}(t_n) + k \cdot \dot{F}P_{el}(t_{n-1}) \right] \quad (4.5)$$

Reingasstaub hinter dem Elektrofilter (feste Phase):

$$\dot{R}P_{el}(t_n) = (1-\eta_{el}) \cdot (1-\beta_{sel}) \cdot (1-g) \cdot \left[\dot{J}P_{el}(t_n) + k \cdot \dot{F}P_{el}(t_{n-1}) \right] \quad (4.6)$$

Reingasstaub hinter dem Elektrofilter (gasförmige Phase):

$$\dot{G}_{el}(t_n) = g \cdot \left[\dot{J}P_{el}(t_n) + k \cdot \dot{F}P_{el}(t_{n-1}) \right] \quad (4.7)$$

- | | | |
|----------------------|---|--|
| $\dot{J}P_{el}(t_n)$ | : | Elementmassenstrom zum Zeitpunkt t_n |
| β_{sel} | : | Elementspezifischer Sekundäreinbindungsgrad; beschreibt den Anteil eines Elements, der im Kessel mit der Schlacke bzw. Asche abgezogen wird. |
| g | : | Anteil eines Elements in der gasförmigen Phase |

Mit dem Faktor g wird der Anteil eines hochflüchtigen Elements charakterisiert, der nach Passieren des Dampferzeugers nicht kondensiert ist und in der gasförmigen Phase vorliegt. In dem Modell wird davon ausgegangen, daß dieser Anteil das Elektrofilter ungehindert passiert.

Gasförmige Anteile müssen für die Elemente Quecksilber und Selen berücksichtigt werden. In Anlehnung an Meßkampagnen und Studien /PACYNA 1981, SMITH 1987, LÜTZKE et al. 1987, GUTBERLET et al. 1984, MARTIN 1982/ werden für die beiden Elemente –unabhängig von der Feuerungsart und vom Brennstoff– folgende Faktoren angenommen:

Quecksilber	$g = 0,9$
Selen	$g = 0,6$

/SMITH 1987/ gibt für das Element Arsen einen gasförmigen Anteil an, der zwischen 0,004 und 8 % liegt. Messungen von /MEIJ et al. 1985/ sowie von /GUTBERLET 1988/ zeigen jedoch, daß Arsen vor dem Elektrofilter fast vollständig in der festen Phase vorliegt und somit ein gasförmiger Anteil nicht zu berücksichtigen werden braucht.

Im nachfolgenden werden die berechneten Schwermetallkonzentrationen oftmals auf das Rauchgasvolumen bezogen. Die Berechnung des Rauchgasvolumens erfolgt im Rahmen einer analytischen Verbrennungsrechnung. Hierbei wird von einer vollkommenen und vollständigen Verbrennung ausgegangen. Die Elementanalysen der Kohlen im einzelnen sind in Tabelle A1 aufgelistet.

Elementverteilungsfaktoren nach /HEINRICHS et al. 1984/

Bei den meisten Schwermetallmeßkampagnen werden die Elementkonzentrationen der Schlacke, der Elektrofilterasche und des Reingasstaubes gemessen. /HEINRICHS et al. 1984/ schlugen die Bildung sogenannter elementspezifischer Verteilungsfaktoren vor, indem die Konzentrationen der obigen Flüsse miteinander in Verhältnis gesetzt werden. Mit Hilfe dieser Faktoren ist es möglich in Abhängigkeit des Ascheabscheidungs– und des Aschesekundäreinbindungsgrades die elementspezifischen Einbindungs– und Abscheidegrade zu ermitteln. Der Vorteil dieser Vorgehensweise besteht darin, daß Meßergebnisse unterschiedlicher Meßkampagnen besser miteinander verglichen werden können. Während die Absolutgehalte der Elementkonzentrationen gleicher Outputströme jedoch unterschiedlicher Meßkampagnen mitunter um Größenordnungen verschieden sein können, ist dies bei der Bildung von Verteilungsfaktoren nicht der Fall.

Nach /HEINRICHS et al. 1984/ werden die Verteilungsfaktoren wie folgt gebildet:

Verteilungsfaktor V_1

Verteilungsfaktor V_x

$$V_1 = \frac{c_y}{c_z} \qquad V_x = \frac{c_x}{c_y} \qquad (4.8)$$

Hierbei bedeuten

- c_x : Elementkonzentration des Reingasstaubes
- c_y : Elementkonzentration der abgeschiedenen Elektrofilterasche
- c_z : Elementkonzentration der Schlacke.

Anders formuliert lauten die Elementkonzentrationen (Die Zeitabhängigkeit wird der Übersicht halber nicht mehr ausgeschrieben):

$$c_x = \frac{\dot{R}P_{el}}{\dot{R}P} \qquad c_y = \frac{\dot{F}P_{el}}{\dot{F}P} \qquad c_z = \frac{\dot{S}P_{el}}{\dot{S}P} \qquad (4.8a)$$

Mit den Verteilungsfaktoren, dem Staubabscheidegrad sowie dem Aschesekundäreinbindungsgrad lassen sich die elementspezifischen Größen formulieren. Der elementspezifische Abscheidegrad ist definiert als:

$$\eta_{el} = \frac{\dot{F}P_{el}}{\dot{F}P_{el} + \dot{R}P_{el}} \qquad (4.9)$$

Mit den Definitionen für V_x und η läßt sich schreiben

$$\eta_{el} = \frac{\eta}{\eta + V_x \cdot (1-\eta)} \qquad (4.10)$$

Ebenfalls läßt sich der elementspezifische Einbindungsgrad β_{sel} mit den Verteilungsfaktoren, β_s und η ausdrücken

aus Gleichung (4.4) folgt:

$$\beta_{\text{sel}} = \frac{\dot{S}P_{e1}}{(\dot{J}P_{e1} + k \cdot \dot{F}P_{e1}) \cdot (1-g)}$$

umgeformt mit den obengenannten Größen

$$\beta_{\text{sel}} = \frac{\beta_s}{\beta_s + V_1 \cdot (1-\beta_s) \cdot (\eta + V_x \cdot (1-\eta))} \quad (4.11)$$

Verteilungsfaktor V_1

Der Verteilungskoeffizient V_1 charakterisiert in den zuvor aufgestellten Gleichungen die Einbindung eines Elements in die Schlacke bzw. Kesselasche. Die in der Studie von /HEINRICHS et al. 1984/ angegebenen Faktoren sind zum großen Teil aus Meßkampagnen abgeleitet, die in amerikanischen Kraftwerken durchgeführt wurden. Da jedoch bei der Übertragung amerikanischer Meßkampagnen auf europäische bzw. bundesdeutsche Verhältnisse Bedenken bestehen /MEIJ 1986/, werden die an deutschen Steinkohlekraftwerken durchgeführten Meßreihen /GERHARD et al. 1985, KIRSCH et al. 1980, LÜTZKE et al. 1987, GUTBERLET et al. 1984, GUTBERLET 1988/ herangezogen, aus diesen Meßergebnissen V_1 -Faktoren gebildet und mit den Werten von /HEINRICHS et al. 1984/ verglichen. Hierbei wird zwischen einer Schmelz- und Trockenfeuerung unterschieden. Eine ähnliche Betrachtung wird für Braunkohle durchgeführt, wobei die Meßreihen von /HEINRICHS 1982, SCHIFFERS et al. 1976, OSCHMANN 1981, MEIER et al. 1989/ zugrundeliegen.

Ein Vergleich ergibt, daß die aus den Meßkampagnen erhaltenen Werte relativ gut mit den von /HEINRICHS et al. 1984/ angegebenen Werten übereinstimmen. Lediglich bei den Elementen Cadmium und Selen zeigen sich für die Schmelzfeuerung große Unterschiede. Die

V_1 -Faktoren für Cd und Se werden dort mit einem Wert von jeweils 4,1 angegeben, während die aus den Meßkampagnen abgeleiteten Werte weitaus höher sind. Tabelle A2 enthält die den nachfolgenden Berechnungen zugrundegelegten V_1 -Faktoren; die Werte für Cadmium und Selen werden höher angesetzt.

Verglichen mit der Anzahl der an steinkohlegefeuerten Kraftwerken durchgeführten Meßkampagnen, ist die Zahl der an Braunkohlekraftwerken vorgenommenen Messungen gering. Es ist daher davon auszugehen, daß die für Braunkohle in Tabelle A2 angegebenen Faktoren mit größeren Unsicherheiten behaftet sind, als dies bei den Steinkohlekraftwerken der Fall ist.

Ein Aspekt, der von /HEINRICHS et al. 1984/ nicht näher behandelt und in dieser Arbeit daher aufgegriffen wird, sind die Schwankungsbreiten, der sich für die jeweiligen Elemente einstellenden V_1 -Faktoren. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Auswertung von Meßkampagnen ergab, daß die Verteilungsfaktoren für die Elemente der Klasse I und I-II in engen Bandbreiten schwanken, während diese bei den höherflüchtigen Spurenelementen weitaus größer sind. Die Feststellung von /HEINRICHS et al. 1984/, daß V_1 -Faktoren in nur engen Grenzen schwanken, muß daher differenzierter betrachtet werden. Inwieweit Schwankungsbreiten einen Einfluß auf die elementspezifische Einbindung sowie die hinter dem Kessel vorliegenden Elementkonzentrationen ausüben, wird in den nachfolgenden Abschnitten eingehend analysiert.

Verteilungsfaktor V_x

Der Verteilungsfaktor V_x wird aus den Elementkonzentrationen des Reingasstaubes sowie des abgeschiedenen Filterstaubes gebildet und charakterisiert die elementspezifische Abscheidung eines Elektrofilters. Mit V_x wird die Korngrößenverteilung des Rohgasstaubes sowie die Abscheidecharakteristik des Elektrofilters berücksichtigt, so daß der V_x -Faktor immer in Verbindung mit dem Staubabscheidegrad angegeben wird.

Ein Vergleich zwischen den V_x -Werten, die von /HEINRICHS et al. 1984/ angegeben werden und denen, die aus Meßkampagnen abgeleitet werden können, gestaltet sich schwierig, da —abhängig von der Meßreihe— unterschiedliche Gesamtabseidegrade vorliegen. Dies sei am Beispiel der Elemente Vanadium und Cadmium verdeutlicht. In Bild 4.2 sind V_x -Faktoren in Abhängigkeit unterschiedlicher Gesamtabseidegrade dargestellt, wie sie von

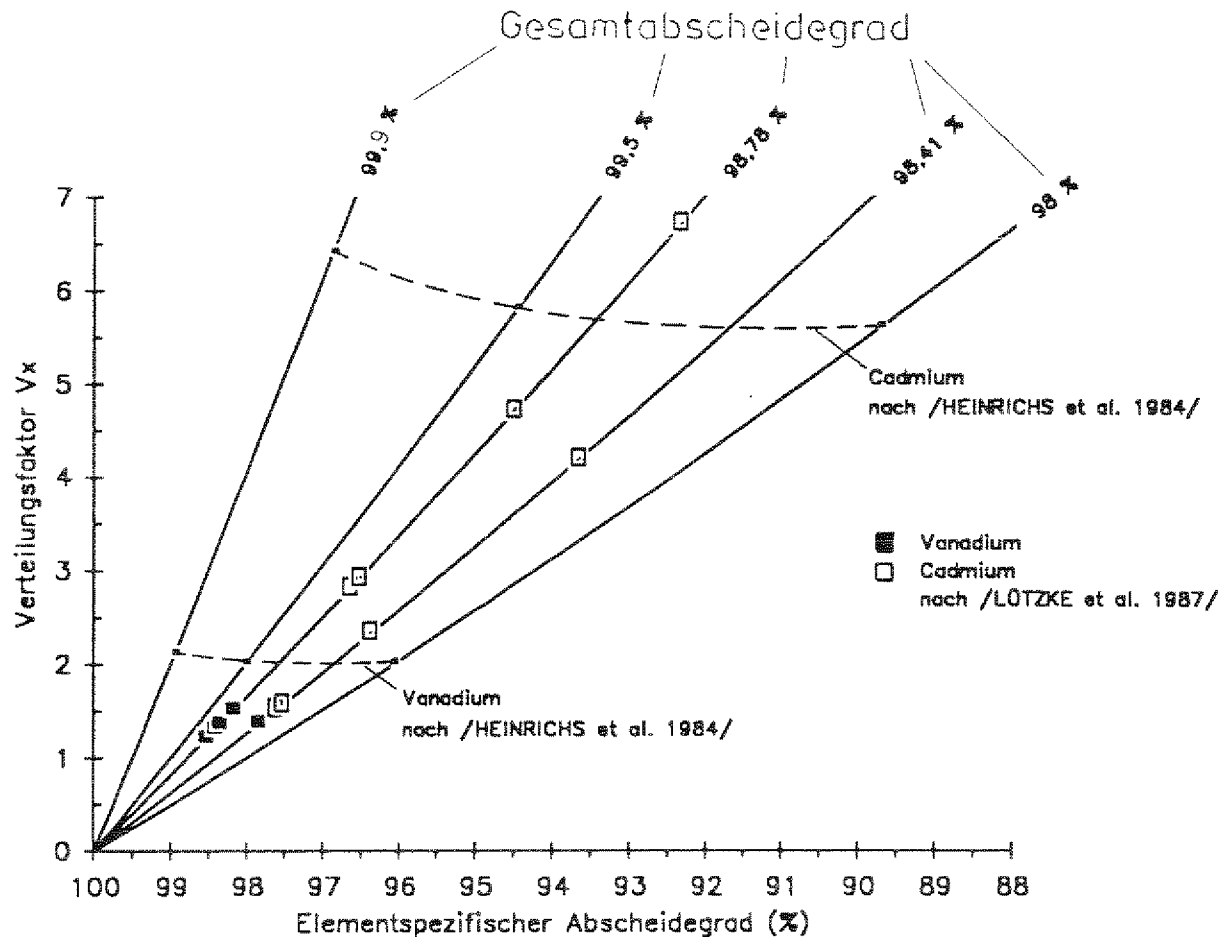


Bild 4.2: Cd-, V-Abscheidegrade in Abhängigkeit vom Ascheabscheidegrad und vom Verteilungsfaktor V_x

/HEINRICHS et al. 1984/ für Schmelzfeuerungen angegeben werden. Diese Faktoren wurden aus einer Vielzahl von Impaktorstudien abgeleitet. Die mit zunehmenden Abscheidegrad größer werdenden V_x -Faktoren, dargestellt als Verlauf, verdeutlichen die partikelgrößenabhängige Abscheidung. Demgegenüber sind V_x -Faktoren für die Abscheidegrade $\eta = 98,78\%$ und $98,41\%$ angegeben, die mit den Meßergebnissen aus einer Meßreihe /LÜTZKE et al. 1987/ errechnet wurden. Die ermittelten Werte liegen sowohl für Cadmium als auch für Vanadium unterhalb der Werte von /HEINRICHS et al. 1984/. Die elementspezifische Abscheidung ist somit besser, als sie sich mit den V_x -Werten der oben zitierten Studie errechnen. Ein Vergleich mit den Werten anderer Elemente zeigt eine ähnliche Tendenz auf. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Werte von /HEINRICHS et al. 1984/ als untere Grenze der Ab-

scheidung aufzufassen sind. In den Tabellen A3, A4, A5 sind die den nachfolgenden Berechnungen zugrundegelegten V_x -Faktoren aufgeführt, wobei zwischen Brennstoff und Feuerungsart unterschieden wird. Das Element Tellur wurde von /HEINRICHS et al. 1984/ nicht untersucht. Die für Steinkohle mit trockenem und flüssigem Ascheabzug angegebenen Tellur-Werte stammen aus anderen Meßkampagnen und gelten lediglich für einen Gesamtabscheidungsgrad von 98 %. Aufgrund fehlender Meßreihen wird mit diesen Werten auch für andere Gesamtabscheidungsgrade gerechnet.

Für Braunkohle werden von /HEINRICHS et al. 1984/ keine detaillierten Verteilungsfaktoren angegeben, so daß mit Hilfe anderer Meßkampagnen lediglich Werte für einen Gesamtabscheidungsgrad von 99,5% angegeben werden können. Für die Elemente Antimon, Thallium und Uran können aufgrund fehlender Meßreihen keine V_x -Faktoren angegeben werden.

Die in den Tabellen A3, A4, A5 angegebenen V_x -Faktoren werden lediglich für die in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen verwendet. Für die detaillierte Betrachtung der elementspezifischen Abscheidung des Elektrofilters (Kpt. 5) sowie im Hinblick auf eine nachgeschaltete Rauchgasentschwefelung, wird eine andere Vorgehensweise gewählt, bei der die Korngrößenverteilung des Rohgasstaubes, die partikelgrößenabhängige Anreicherung der Schwermetalle sowie die Abscheidecharakteristik des elektrischen Filters explizit berücksichtigt werden. Zwar finden sich diese Parameter auch in dem V_x -Faktor wieder, jedoch läßt sich aus der Angabe eines V_x -Faktors nicht umgekehrt schließen, welche Annahmen bei der Bildung desselben zugrundegelegt wurden. Zudem ist es nicht möglich, mit den V_x -Faktoren die Auswirkungen einzelner Parameter zu beschreiben sondern es kann lediglich die Summe aller Einflüsse beurteilt werden.

4.2 Staubfeuerung mit trockenem Ascheabzug

Bereits im Dampferzeuger bzw. Feuerungsraum wird ein Teil der über die Kohle eingebrachten Asche, je nach Feuerungsart, trocken (Kesselasche) oder flüssig (Schlacke) abgezogen. Die Rückhaltung der eingebrachten Asche bezeichnet man als Einbindung. Unter einem Einbindungsgrad versteht man das Verhältnis der Masse aus dem Feuerungsraum und in den Trichtern der Abgaszüge abgeschiedenen Asche zu der in den Feuerungsraum eingebrachten Asche. /VDI 1982/ Während man bei der Feuerung mit flüssigem Ascheabzug den im Elektrofilter abgeschiedenen Staubanteil in den Feuerungsraum zurückführt, wird die bei der Trockenfeuerung abgeschiedene Elektrofilterasche deponiert. Die den einzelnen Feuerungsarten zugrundeliegenden Bedingungen (z.B. Brennstoff, Feuerungstemperatur etc.) unterscheiden sich grundlegend voneinander und führen zu großen Unterschieden bei der Einbindung von Asche und Schwermetallen.

4.2.1 Asche- und Elementeinbindung der Kesselasche

4.2.1.1 Steinkohle

Ascheeinbindungsgrade in einem Steinkohlekraftwerk mit trockenem Ascheabzug liegen in einem Bereich von 10 bis 20 %, der auch in den nachfolgenden Rechnungen zugrundegelegt wird.

Um den Einfluß des Verteilungsfaktors V_1 abzuschätzen, werden stellvertretend für ein Element der Klasse I (Vanadium) sowie für ein Element der Klasse II (Cadmium) Elementeinbindungsgrade in Abhängigkeit vom Gesamteinbindungsgrad der Asche berechnet, wobei der Faktor V_1 in Bandbreiten, die aus Meßergebnissen durchgeführter Meßkampagnen stammen, variiert wird. Die Auswirkungen einer Änderung des Verteilungsfaktors bzw. des elementspezifischen Einbindungsgrades auf die Konzentrationen (vor dem Elektrofilter) sind in Bild 4.3 dargestellt. Für das Element Vanadium können an einem Kurvenverlauf der elementspezifische Einbindungsgrad (linke Ordinate) sowie die dazugehörige Konzentration (rechte Ordinate) abgelesen werden. Bei Cadmium werden, wie beispielhaft dargestellt, ausgehend von einem Verteilungsfaktor V_1 , mit den beiden unteren Kurvenverläufen die Einbindungsgrade und mit den beiden oberen Kurvenverläufen die dazugehörigen Konzentrationen abgelesen. Während bei Vanadium, insbesondere im Bereich kleiner V_1 -Werte, eine starke Abhängigkeit zwischen Verteilungsfaktor und Elementeinbindung besteht, übt im Gegensatz hierzu beim

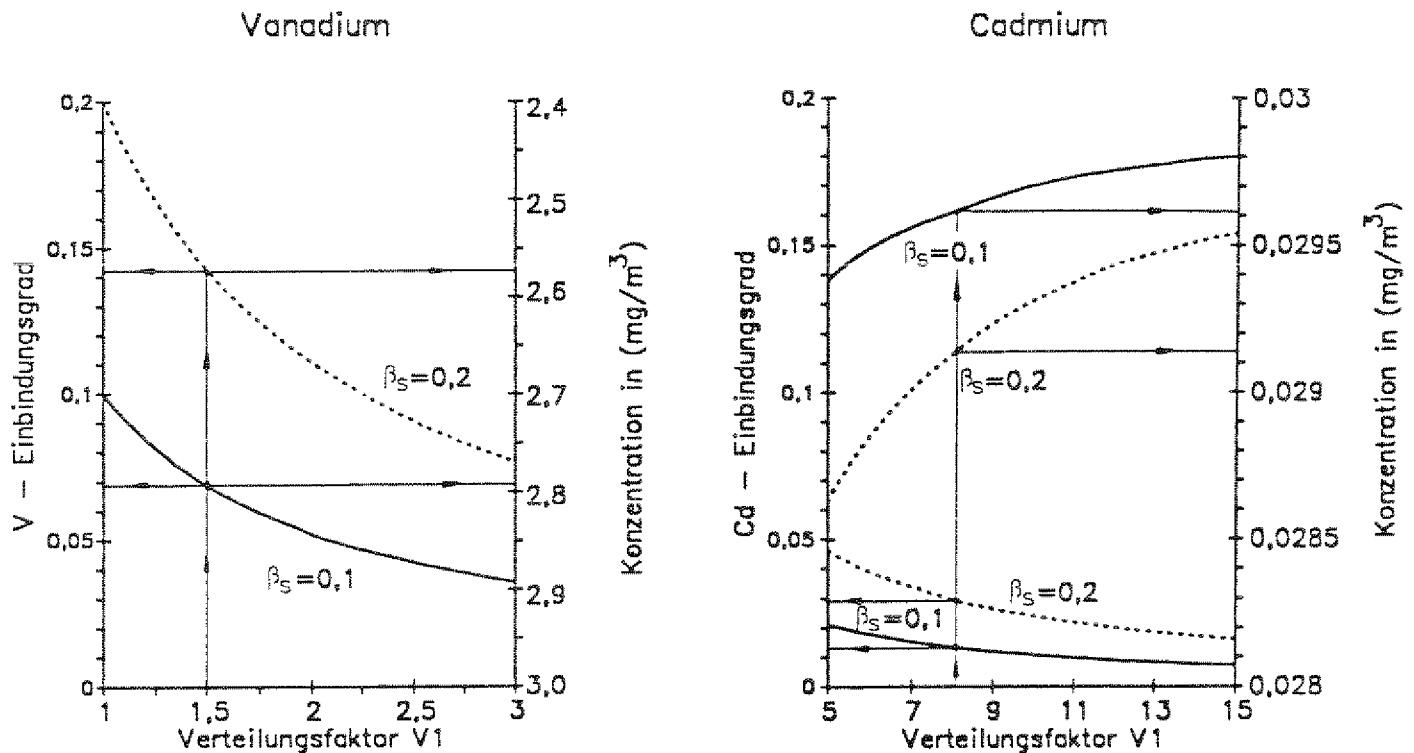


Bild 4.3: V- und Cd-Einbindungsgrade in Abhängigkeit vom Verteilungsfaktor V_1 und dem Ascheeinbindungsgrad β_s

Element Cadmium der Verteilungsfaktor auf den elementspezifischen Einbindungsgrad nur einen geringen Einfluß aus. Die Auswirkungen veränderter Verteilungsfaktoren auf die Kurvenverläufe bei unterschiedlichen Ascheeinbindungsgraden, sind sowohl für Cadmium als auch für Vanadium, nur gering. Die hohen Verteilungsfaktoren beim Cadmium bewirken, daß der Ascheeinbindungsgrad nur noch einen geringen Einfluß auf die Elementeinbindung ausübt. Dementsprechend sind die Auswirkungen auf die Konzentrationen hinter dem Kessel, die mit fallendem Einbindungsgrad ansteigen.

Letztendlich bleibt festzuhalten, daß die Schwankungen großer Verteilungsfaktoren (Elemente der Klasse II) geringere Auswirkungen auf den Konzentrationsgehalt im Rauchgas hinter dem Kessel ausüben, als dies bei kleineren Faktoren (Element der Klasse I) der Fall ist.

In Bild 4.4 sind die Bandbreiten elementspezifischer Einbindungsgrade für einen Aschesekundäreinbindungsgrad von $\beta_s = 0,2$ (20 %) dargestellt. Den Bandbreiten liegen für jedes Element

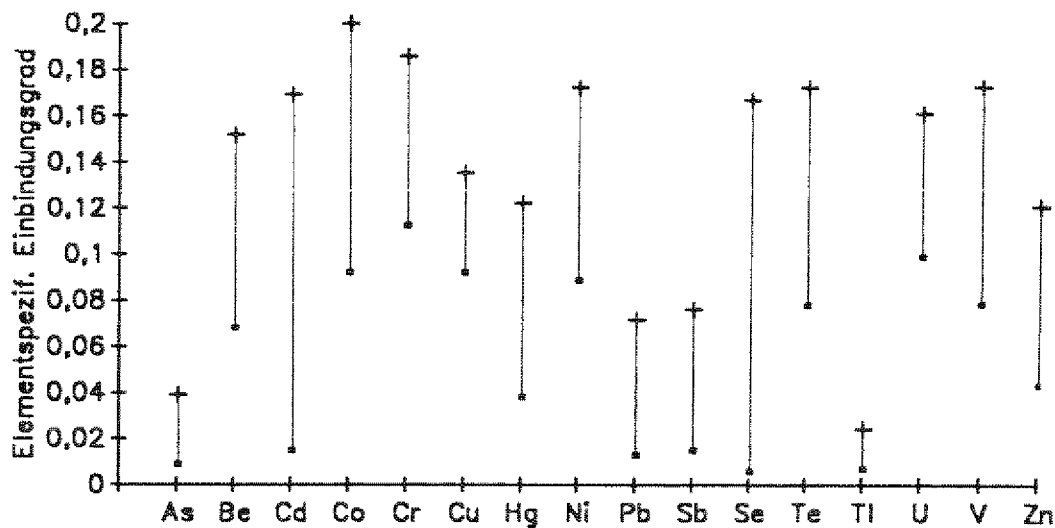


Bild 4.4: Bandbreiten elementspezifischer Einbindungsgrade in Abhängigkeit vom Ascheeinbindungsgrad ($\beta_s=0,2$) (Steinkohle–Trockenfeuerung)

ein maximaler und minimaler Verteilungsfaktor zugrunde, die aus den Meßprotokollen der bereits genannten Meßkampagnen abgeleitet wurden. Alle Bandbreiten liegen, mit Ausnahme der des Elements Cobalt, unterhalb des Ascheeinbindungsgrades. Auffallend sind die großen Bandbreiten der Elemente Cadmium und Selen. Bei letzterem handelt es sich um ein Element der Klasse II, das teilweise in der gasförmigen Phase verbleibt, die jedoch meßtechnisch nur mit großem Aufwand zu erfassen ist. Die mittleren Einbindungsgrade, mit denen auch in den nachfolgenden Kapiteln gerechnet wird, liegen für Cadmium bei 3,9 % und Selen bei 1,1 %. In der Tendenz läßt sich das Verhalten der den einzelnen Klassen zugeordneten Elementen ablesen; die Einbindung der Elemente As, Pb, Sb und Tl liegen weit unter dem Wert des Aschese-kundäreinbindungsgrades während die Bandbreiten für die Elemente Co, V, Te und Ni oberhalb von 10 % liegen.

Auf der Grundlage der in Tabelle A1 angegebenen Kohlezusammensetzung sowie unter Einbeziehung des angegebenen Bereichs des Ascheeinbindungsgrades und der elementspezifischen Schwankungsbreiten der Verteilungsfaktoren, errechnen sich die in Tabelle A6 aufgeführten Bandbreiten für die Elementkonzentrationen hinter dem Kessel.

Tabelle A6 enthält auch die gasförmigen Anteile der Elemente Hg und Se. Der Staubgehalt hinter dem Kessel schwankt zwischen $4,64 \text{ g/m}^3$ ($\beta_s=0,2$) und $5,22 \text{ g/m}^3$ ($\beta_s=0,1$) (bez. i.N.tr. 6% O_2), wobei dieser im Gegensatz zur Staubfeuerung mit flüssigem Ascheabzug direkt und ausschließlich vom Aschegehalt der Kohle abhängt.

4.2.1.2 Braunkohle

Am eingehendsten wurde die Ascheeinbindung an braunkohlegefeuerten Kraftwerken von /DÜWEL et al. 1972/ untersucht. Nach Auswertung einer Vielzahl von Meßreihen beträgt die Bandbreite des Einbindungsgrades ca. 14 – 40 %. Unter der Ascheeinbindung wird in dieser Studie die Rückhaltung im Feuerraum, im Überhitzer und ECO-Trichter verstanden. Andere Schätzungen /ÜBERSCHAR 1988, HEINRICHS 1977, OSCHMANN et al. 1981, UBA 1980, MAIER et al. 1989/ liegen in der gleichen Größenordnung; die Bandbreite schwankt von 5 bis 40 %, wobei am häufigsten ein Wert von 20 % angegeben wird.

Analog zur Vorgehensweise bei der SK-Trockenfeuerung sind in Bild 4.5 die Bandbreiten der elementspezifischen Einbindungsgrade dargestellt, denen ein Ascheeinbindungsgrad von 20 % zugrundeliegt. Die Bandbreiten der Elemente Cr, Cu, Ni, Zn und V, die der Klasse I angehören, liegen weit unterhalb des Ascheeinbindungsgrades und erscheinen zu niedrig. Die abgeleiteten Bandbreiten für As, Pb, Se und Cd liegen in Bereichen, in denen man sie aufgrund des Verhaltens höherflüchtiger Elemente erwarten darf. Bei der Beurteilung der in Bild 4.5 angegebenen Bandbreiten muß gesehen werden, daß im Gegensatz zur Steinkohle weitaus weniger Meßkampagnen zur Verfügung standen.

In Tabelle A7 sind die im Rauchgas vorliegenden Spurenelementgehalte aufgeführt. Hierbei wurden die Bandbreiten der Verteilungsfaktoren V_1 sowie des Ascheeinbindungsgrades ($\beta_s = 5 - 40 \%$) berücksichtigt. Vergleicht man die in Tabelle A7 aufgeführten Werte mit den für Steinkohle gültigen Werten, stellt man fest, daß die für Steinkohle gültigen Werte für alle Elemente oberhalb der für die Braunkohle berechneten Gehalte liegen. Dies liegt zum einen an den höheren Spurenelementgehalten der Steinkohle sowie an den höheren Ascheeinbindungsgraden, die für Braunkohle zugrundegelegt wurden. Der vor dem Elektrofilter im Rauchgas befindliche Staubgehalt schwankt je nach Einbindungsgrad zwischen 18 bis 29 g/m^3 (i.N.tr.6% O_2).

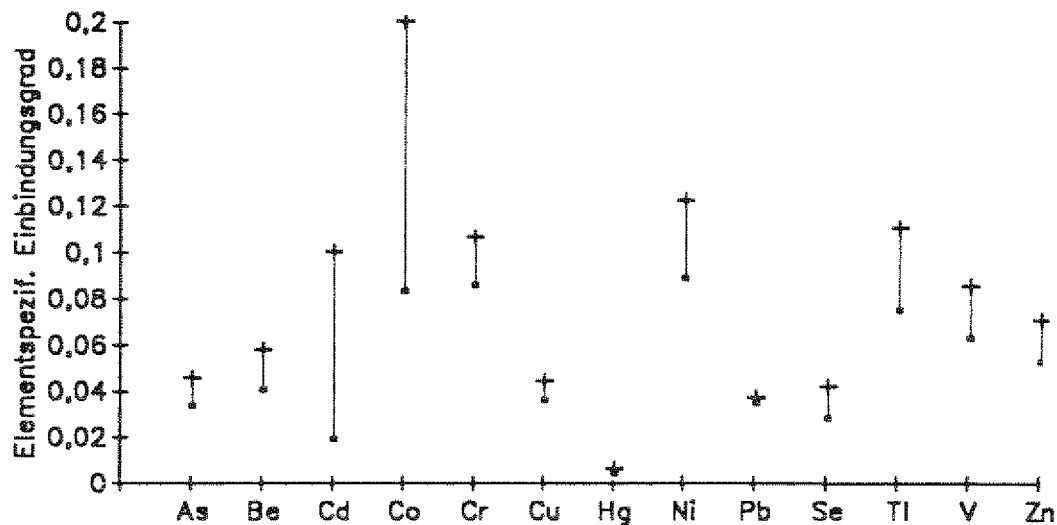


Bild 4.5: Bandbreiten elementspezifischer Einbindungsgrade in Abhängigkeit vom Ascheeinbindungsgrad ($\beta_s=0,2$) (Braunkohle–Trockenfeuerung)

4.3 Staubfeuerung mit flüssigem Ascheabzug

Verglichen mit der Feuerung, bei der die Asche trocken abgezogen wird, ist die Anzahl der Einflußfaktoren auf den Einbindungsgrad sehr viel größer. Bedingt durch die hohen Feuerungstemperaturen, die oberhalb des Ascheerweichungspunktes liegen, finden während der Verbrennung Kornbildungsmechanismen und Koagulationsvorgänge statt, die einen großen Einfluß auf den Einbindungsgrad besitzen. Es wird angestrebt, einen möglichst großen Anteil der Asche abzuführen (= hoher Einbindungsgrad), wodurch die Staubbeladung des Rauchgases in den Kesselzügen verringert wird, was wiederum eine kleinere und somit kostengünstigere Dimensionierung des Elektrofilters zur Folge hat. Darüber hinaus führt eine niedrige Rauchgasstaubbeladung zu weniger Ablagerungen in den Kesselzügen. Da die in flüssiger Form abgezogene Asche sehr gut weiterverwendet werden kann, wird der im Elektrofilter abgeschiedene Staub in den Feuerungsraum zurückgeführt.

4.3.1 Asche- und Elementeinbindung der Kesselschlacke

Analog zum Vorgehen bei der Feuerung mit trockenem Ascheabzug werden für die Feuerung mit flüssigem Ascheabzug die gleichen Überlegungen angestellt. Die Ausführungen gestalten sich jedoch komplexer, da verschiedene Einbindungsgraddefinitionen analysiert werden.

Im nachfolgenden wird zuerst die Asche bzw. Schlacke untersucht. Eine Unterscheidung zwischen der Einbindung der über die Kohle in den Feuerungsraum eingebrachten Asche und der rückgeführten Elektrofilterasche wird in der Fachliteratur oftmals nicht getroffen. Vor dem Hintergrund der Emissionsangaben im Stundenbereich werden am Beispiel von Aschegehaltsschwankungen die möglichen quantitativen Auswirkungen einer solchen Unterscheidung aufgezeigt.

Hieran schließt sich eine Analyse der Schwermetalleinbindung an, in der in einem ersten Schritt die Auswirkungen der Schwankungsbreiten der Verteilungsfaktoren untersucht werden. Erstmalig wird auf den Aspekt unterschiedlicher Einbindungsgraddefinitionen eingegangen. Hierzu werden Größenabschätzungen getroffen, die jedoch wegen fehlender Meßreihen nur qualitativen Charakter besitzen können.

Zum Abschluß der im Rahmen dieses Kapitels erfolgten Untersuchungen werden für die elementspezifischen Einbindungsgrade Bandbreiten angegeben. Diese können als Grundlage zukünftiger Schwermetallemissionsabschätzungen verwendet werden.

4.3.1.1 Asche

Je nach Brennkammertyp, werden in der Fachliteratur Einbindungsgrade angegeben, die in den nachstehenden Bandbreiten liegen.

Schmelzkammer	30 – 60 %
Zyklon (senkrecht)	80 – 90 %
Zyklon (waagrecht)	70 – 80 %

In den nachfolgenden Ausführungen werden lediglich Schmelzkammerfeuerungen berücksichtigt, da diese Brennkammerart am häufigsten in Steinkohlekraftwerken mit flüssigem Ascheabzug eingesetzt wird.

Als wichtigste Arbeiten, die die Theorie der Schlackenbildung und des –abzugs zum Inhalt haben, sind die Studien von /ROSAHL 1953/ und /SCHÄFF 1953/ zu nennen. Demnach sind folgende Einflußgrößen auf den Einbindungsgrad von großer Bedeutung:

- Brennkammergeometrie
- Aschegehalt, – zusammensetzung der Kohle
- Feuerungsraumtemperatur

Durch eine entsprechende Geometrie der Brennkammer können die strömungstechnischen Verhältnisse in einem Feuerungsraum derart beeinflusst werden, daß eine hohe Verwirbelung der Schlackepartikel und somit ein hoher Einbindungsgrad erzielt wird. /DOLEZAL 1961/ Je größer der Schlackegehalt der Rauchgase im Feuerungsraum, umso größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß Koagulationen von Schlackepartikeln zu größeren Partikeln stattfinden. Diese wiederum begünstigen den Schlackeabzug im Feuerungsraum und führen zu einem erhöhten Einbindungsgrad /ROSAHL 1953/. Eine hohe Feuerungsraumtemperatur gewährleistet, daß ein möglichst großer Ascheanteil in den flüssigen Zustand übergeht und somit ein Ascheabzug möglich ist.

Primär– und Sekundäreinbindung

Die Grundlage der nachfolgenden Betrachtungen bilden die detaillierten Arbeiten von /ROSAHL 1953/ und /SCHÄFF 1953/. Der Einbindungsgrad β wird allgemein definiert als das Verhältnis der im Kessel abgezogenen Kesselschlacke zur eingebrachten Asche:

$$\beta = \frac{\text{Kesselschlacke}}{\text{Aschemenge}} \quad (4.12)$$

Unter dem Einfluß der hohen Temperaturen im Feuerungsraum kommt es zu einer Verflüchtigung bestimmter Aschebestandteile. Hierbei handelt es sich um Chlor–, Natrium–, Kalium– und Schwefelverbindungen. Dieser Anteil, häufig auch als Vergasungsanteil bezeichnet, liegt bei einem Temperaturbereich von 1400 – 1600 °C, wie er in den Schmelzfeuerungen vorzufinden ist, zwischen 2 und 6 % /ZELKOWSKI 1986/. In Anlehnung hieran sowie an andere Studien wird den nachfolgenden Berechnungen ein Vergasungsanteil von 5% zugrundegelegt.

Berücksichtigt man den Vergasungsanteil, lautet die Beziehung des Einbindungsgrades:

$$\beta_p = \frac{\dot{SP}_k}{(1-\nu) \cdot \dot{JP}} \quad (4.13)$$

$\dot{SP}_k$: Eingebundene Schlacke der Kohlenasche

Der so definierte Einbindungsgrad β_p wird auch als Primär- oder Ersteinbindungsgrad bezeichnet /ROSAHL 1953, VDI 1982, GUMZ et al. 1958/ und gilt lediglich für die Einbindung des über die Kohle primär eingebrachten Aschestroms.

Für den eingebundenen Anteil der in den Feuerungsraum zurückgeführten Elektrofilterasche lautet der Einbindungsgrad, der im nachfolgenden als Teileinbindungsgrad bezeichnet wird:

$$\beta_1 = \frac{\dot{SP}_1}{k \cdot \dot{FP}} \quad (4.14)$$

$\dot{SP}_1$: Eingebundene Schlacke der rückgeführten Elektrofilterasche

Hierbei wird angenommen, daß die Elektrofilterasche keine Bestandteile mehr beinhaltet, die in den gasförmigen Zustand übergehen. (vgl. hierzu /ROSAHL 1953/)

Über den Einfluß des Teileinbindungsgrades β_1 berichtet /DOLEZAL 1961/, daß durch die Staubrückführung die Staubbeladung innerhalb des Feuerungsraumes erhöht wird, wodurch eine intensivere Koagulation der Schlackepartikel ermöglicht wird, die letztendlich zu einer Erhöhung des Gesamteinbindungsgrades führt. Nach /ROSAHL 1953/ hängt der durch die rückgeführte Flugasche bedingte Teileinbindungsgrad von der Zusammensetzung der Asche, deren Schmelzeigenschaften sowie von der Art der Einführung in die Schmelzkammer ab.

Aus dem Primäreinbindungsgrad β_p und dem Teileinbindungsgrad β_1 läßt sich ein Gesamteinbindungsgrad berechnen, der in der Fachliteratur auch häufig als Sekundäreinbindungsgrad bezeichnet wird.

$$\beta_s = \frac{\dot{S}P_k + \dot{S}P_1}{\dot{J}P \cdot (1-\nu) + k \cdot \dot{F}P} \quad (4.15)$$

Unter der Annahme eines konstanten Kohlenmassenstroms sowie einer idealen Verbrennung stellt sich nach einer Anzahl von Umläufen folgender Sekundäreinbindungsgrad ein:

$$\beta_s = \frac{\beta_p \cdot [1 - k \cdot \eta \cdot (1 - \beta_1)] + \beta_1 \cdot k \cdot \eta \cdot (1 - \beta_p)}{1 + k \cdot \eta \cdot (\beta_1 - \beta_p)} \quad (4.16)$$

Eine Angabe von Primär- und Teileinbindungsgraden ist in der einschlägigen Fachliteratur kaum zu finden. Es wird lediglich ein Gesamt- bzw. Sekundäreinbindungsgrad angegeben. Im Rahmen der Meßkampagne von /LÜTZKE et al. 1987/ wurden in einem Kraftwerk Meßreihen bei Betrieb mit und ohne Ascherückführung durchgeführt. Eine Auswertung der Meßprotokolle ergibt für den Betrieb mit Ascherückführung einen Sekundäreinbindungsgrad von ca. 64 %, für den Betrieb ohne Ascherückführung einen Primäreinbindungsgrad, der in einem Bereich von 62 bis 73 % liegt. Da eine allgemeingültige Aussage hieraus nicht geschlossen werden kann, werden im nachfolgenden die Auswirkungen für den Fall unterschiedlicher Einbindungsgrade am Beispiel von Aschegehaltsschwankungen aufgezeigt.

Auswirkungen unterschiedlicher Primär- und Teileinbindungsgrade auf den Staubgehalt vor dem Elektrofilter

Um den Einfluß unterschiedlicher Primär- und Teileinbindungsgrade zu analysieren, werden unter Vorgabe verschiedener Kombinationen von β_1 und β_p die Gleichgewichtsmassenströme der Schlacke und der rückgeführten Asche errechnet, die sich nach einigen Umläufen einstellen. (Bild 4.6) Mit den Gleichgewichtsmassenströmen lassen sich die dazugehörigen Sekundär-

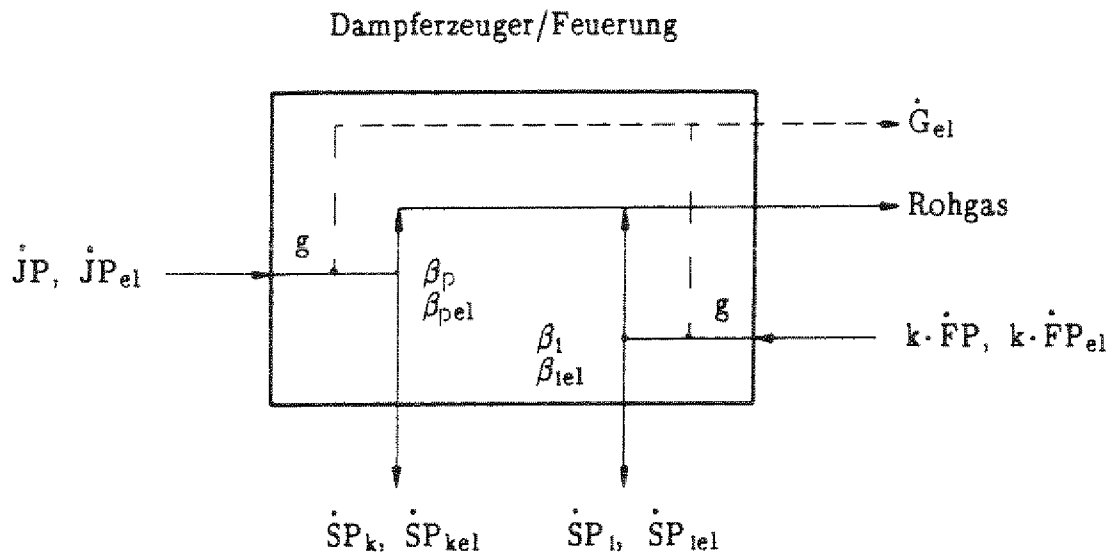


Bild 4.6: Prinzipielle Darstellung der Asche- und Elementströme bei Primär- und Sekundäreinbindung

einbindungsgrade berechnen. Der Rechnung liegt ein konstanter Kohlenaschemassenstrom, eine vollständige Elektrofilteraschenrückführung ($K=100\%$) sowie ein Staubabscheidegrad von $99,5\%$ zugrunde. Als Brennstoff wird die in Tabelle A1 für Schmelzfeuerungen vorgegebene Kohle gewählt.

Bei der Vorgabe verschiedener β_1, β_p - Kombinationen zeigt sich, daß der Einfluß des Teileinbindungsgrades sehr viel größer ist als der des Primäreinbindungsgrades. Legt man für $\beta_1 = 60\%$ und für $\beta_p = 30\%$ zugrunde, errechnet sich ein Sekundäreinbindungsgrad von ca. 43% , was einem Staubgehalt vor dem Elektrofilter von $22,6 \text{ g/m}^3$ entspricht. Für den Fall von $\beta_1 = 20\%$ und $\beta_p = 60\%$ beträgt der Sekundäreinbindungsgrad ca. 33% und der Staubgehalt ca. $33,4 \text{ g/m}^3$. Einer Variation der Primär- und Teileinbindungsgrade sind zum einen Grenzen gesetzt, wenn die berechneten Sekundäreinbindungsgrade sich nicht in den zuvor angegebenen Bandbreiten bewegen und somit unrealistisch sind. Zum anderen ist ein extremes Abweichen der beiden Einbindungsgrade voneinander höchst unwahrscheinlich, wie die Messungen von /LÜTZKE et al. 1987/ andeuten. Als mögliche Schwankungsbreiten für Teil- und Primäreinbindungsgrad werden näherungsweise die Bandbreiten angenommen, wie sie für Sekundäreinbindungsgrade angegeben werden.

In den meisten Fällen wird die Ermittlung der Schlacke- und E-Filteraschemassenflüsse lediglich mit dem Sekundäreinbindungsgrad durchgeführt, wobei keine weitere Unterscheidung zwischen Primär- und Teileinbindungsgrad getroffen wird. Ausgehend von dieser Betrachtungsweise lassen sich für einen Sekundäreinbindungsgrad Kombinationen von Primär- und Sekundäreinbindungsgraden angeben; der Staubgehalt vor dem Elektrofilter bleibt jedoch konstant. Für Betrachtungen, die für einen längeren Zeitraum durchgeführt werden, wie zum Beispiel die Abschätzung von Jahresemissionswerten, stellt diese Vorgehensweise eine zufriedenstellende Abschätzung dar. Bei höherer zeitlicher Auflösung, z.B. der Angabe von stündlichen Werten, sind die Staubgehalte nach den einzelnen Ascheumläufen gesondert zu berücksichtigen. Liegt beispielsweise ein niedriger Primäreinbindungsgrad und ein hoher Teileinbindungsgrad vor, stellen sich bereits nach wenigen Umläufen Gleichgewichtswerte für alle Massenströme ein. Im umgekehrten Fall, hoher β_p - Wert und niedriger β_1 - Wert, wird eine höhere Anzahl von Umläufen bis zum Erreichen der Gleichgewichtswerte benötigt. Gibt man die Emissionen für eine längere Betriebsperiode (z.B. täglich) in Form eines Wertes an und setzt einen konstanten Kohleaschemassenstrom voraus, so sind die durch Primär- und Teileinbindungsgrad bedingten Mehr- oder Minderemissionen gegenüber einem Wert, der mit einem Sekundäreinbindungsgrad ermittelt wurde, vernachlässigbar. Wie sich Primär- und Sekundäreinbindungsgrade in Verbindung mit einem nicht konstanten Aschemassenstrom verhalten, wird im nachfolgenden Abschnitt am Beispiel von Aschegehaltsschwankungen für den Stundenbereich untersucht.

Aschegehaltsschwankungen

Der Aschegehalt der kontinuierlich zugeführten Steinkohle unterliegt, wie aus der Fachliteratur hervorgeht, teilweise großen Schwankungsbreiten. In Anlehnung an eine Studie von /DÜWEL et al. 1972/ werden die der Berechnung zugrundegelegten Schwankungsbreiten des Aschegehaltes stundenweise vorgegeben. Geht man von einer konstanten Kesselleistung aus, genügt es jedoch nicht lediglich einen veränderten Aschegehalt vorzugeben. Die eingebrachte Aschemenge ist dem Aschegehalt nicht proportional, da sich mit verändertem Aschegehalt auch der Heizwert der Kohle ändert. Wie in /N.N. 1984/ am Beispiel einer aus einem Flöz stammenden Kohle gezeigt wird, nimmt der Heizwert (w_f) mit steigendem Aschegehalt linear ab. Die in Bild 4.7 dargestellten Aschegehalte wurden in einem ersten Schritt grob vorgegeben und anschließend unter Berücksichtigung einer konstanten Feuerungswärmeleistung genau bestimmt. Parallel dazu werden in Abhängigkeit verschiedener Primär- und Teileinbindungsgradkombinationen die vor dem Elektrofilter vorliegenden Staubgehalte berechnet. Die Kom-

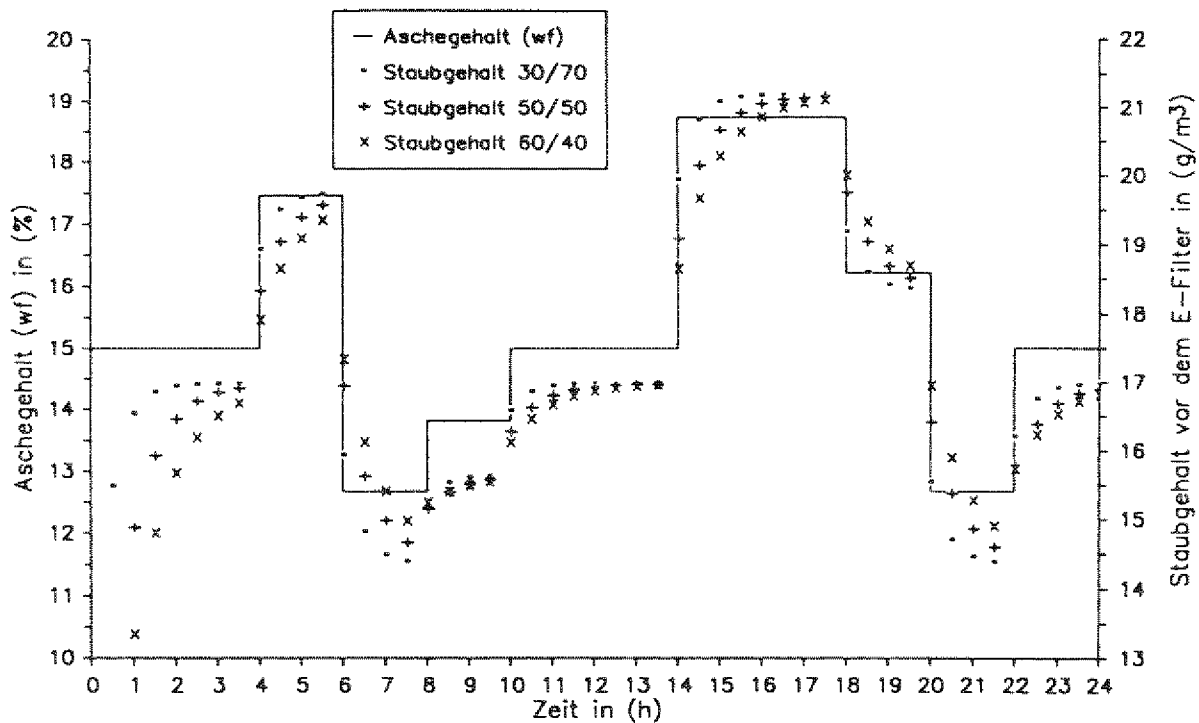


Bild 4.7: Staubgehalt (β_1/β_p) des Rohgases bei Aschegehaltschwankungen

binationen wurden vorgegeben, indem zuerst von einem konstanten Sekundäreinbindungsgrad von 50 % ausgegangen wurde, zu dem sich, betrachtet man Gleichgewichtsmassenströme, bestimmte Kombinationen von Primär- und Teileinbindungsgrade angeben lassen. Gewählt wurden die Wertepaare $\beta_p = 30\%$, $\beta_1 = 70,2\%$ sowie $\beta_p = 60\%$, $\beta_1 = 39,9\%$. Als Vergleich hierzu wurde das Wertepaar $\beta_p = \beta_1 = 50\%$ gewählt, also der Fall, der allen Berechnungen zugrundeliegt, in denen keine Unterscheidung zwischen Einbindungsgrad der Kohlenasche und der rückgeführten E-Filterasche getroffen wird. Die berechneten Staubgehalte sind für die drei genannten Fälle in Bild 4.7 dargestellt und werden an der rechten Ordinate abgelesen. Den Berechnungen liegt die Annahme zugrunde, daß für einen Ascheumlauf eine Zeitdauer von 0,5 h benötigt wird /HEINRICHS et al. 1984/.

Wie bereits bei den mit Gleichgewichtsströmen durchgeführten Berechnungen, ergeben sich für die ersten Umläufe große Unterschiede für die mit verschiedenen Einbindungsgradkombinationen berechneten Staubgehalte. Im weiteren Verlauf unterscheiden sich die Staubgehalte der einzelnen Kombinationen nicht mehr groß voneinander. In relativ kurzer Zeit liegen annähernd gleiche Staubgehalte vor. Die mit einem β_p von 60 % berechneten Staubgehalte liegen

erwartungsgemäß am niedrigsten. Berechnet man mit der Annahme eines konstanten Abscheidegrades von 99,5 % die Staubgehalte hinter dem Elektrofilter, so liegt die Differenz der mit unterschiedlichen Kombinationen berechneten Werte, mit Ausnahme der ersten Umläufe, in einem Bereich von 0,1 bis 6 mg/m³. Aus den Berechnungsergebnissen läßt sich folgern, daß mit der Annahme identischer Primär- und Teileinbindungsgrade gute Näherungen erreicht werden, wobei der Bereich des Kraftwerksstarts ausgeklammert werden muß.

Vielen anderen Berechnungen /HEINRICHS et al. 1984, KAMM 1985/ liegt die Annahme eines mittleren Aschegehalts zugrunde. Um die Unterschiede im Vergleich zu einem Zeitprofil mit schwankendem Aschegehalt aufzuzeigen, wurde mit den in Bild 4.7 dargestellten Aschegehalten ein mittlerer Aschegehalt berechnet und für ein 24 h – Profil die stündlichen Staubgehalte vor dem Elektrofilter bestimmt. Nach wenigen Umläufen stellt sich ein Gleichgewichtswert von 17,45 g/m³ ein. Vergleicht man diesen Wert mit den im Bild 4.7 dargestellten Staubgehalten, werden große Unterschiede deutlich. Unterstellt man wiederum einen konstanten Abscheidegrad (99,5 %) des Elektrofilters, so können die Abweichungen bei den hinter dem Elektrofilter vorliegenden Staubgehalten zeitweilig bis zu 20 mg/m³ betragen. Hierdurch wird deutlich, daß bei einer Rechnung, die für eine Zeitauflösung im Stundenbereich durchgeführt wird, die Annahme eines mittleren konstanten Aschemassenstromes zu großen Fehlern führen kann und somit nicht zulässig ist.

4.3.1.2 Schwermetalle

Analog zur Steinkohlenfeuerung mit trockenem Ascheabzug wird für einige Elemente der Einfluß des Verteilungsfaktors V_1 sowie des Aschesekundäreinbindungsgrades untersucht. Als Ausgangsdaten werden die in den Tabellen A1,A2 enthaltenen Daten gewählt und es wird eine vollständige Ascherückführung ($K=100\%$) zugrundegelegt. Als Elemente werden wiederum Vanadium und Cadmium sowie zusätzlich Selen gewählt. Im Gegensatz zur Feuerung mit trockenem Ascheabzug kommt der Abscheidung der Asche sowie der elementspezifischen Abscheidung eine besondere Bedeutung zu. Letztere wird über den Verteilungsfaktor V_x ausgedrückt. Für die Elemente Vanadium sowie Selen werden die in Tabelle A3 enthaltenen mittleren Verteilungsfaktoren V_x vorgegeben, während für Cadmium die Auswirkungen einer V_x -Bandbreite analysiert wird. Die in den nachfolgenden Bildern 4.8a, 4.8b, 4.8c dargestellten Konzentrationen sind auf trockenes im Normzustand vorliegendes Rauchgas (5% O₂) bezogen und stellen Gleichgewichtswerte dar, die sich nach einigen Umläufen einstellen.

Der Aschesekundäreinbindungsgrad wird in einem Bereich von 30 bis 60 % variiert. Hierbei sei jedoch angemerkt, daß die Aschesekundäreinbindungsgrade, die in den vorliegenden Meßkampagnen an Schmelzfeuerungen durchgeführt wurden, bei ca. 60 % liegen. Ein Vergleich der mit $\beta_s = 60\%$ berechneten Elementkonzentrationen und gemessenen Konzentrationen /LÜTZKE et al. 1987/ ergab eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung. Die mit $\beta_s = 30\%$ berechneten Konzentrationen liegen dagegen weitaus höher und konnten wegen fehlender Meßkampagnen in diesem Einbindungsbereich nicht bestätigt werden. Sie können daher nur den tendenziellen Einfluß eines niedrigen Aschesekundäreinbindungsgrades aufzeigen.

Bei der Auswahl der Bandbreiten für den Faktor V_1 zeigt sich, daß diese für Elemente der Klasse I weitaus weniger schwanken, als dies bei Elementen der Klasse II der Fall ist. So liegt die Bandbreite für Vanadium zwischen 1 und 1,7. Für Cadmium hingegen liegt sie in einem Bereich von 3 bis 22.

Für einen Gesamteinbindungsgrad von $\beta_s=0,6$ schwanken die Vanadiumeinbindungsgrade (Bild 4.8a) zwischen 0,6 ($V_1=1$) und 0,47 ($V_1=1,7$). Ersterer Fall entspricht dem Verhalten des Aschemassenstromes. Die V-Konzentrationen schwanken zwischen 4 – 7 mg/m³. Vergleicht man die Konzentrationsverläufe der verschiedenen Ascheeinbindungsgrade, stellt man deutliche Unterschiede fest. Für den Fall $V_1=1,7$ und $\beta_s=0,3$ beträgt die Konzentration ca. 24 mg/m³ und beträgt somit das dreifache der vergleichbaren Konzentration für den Fall $\beta_s=0,6$. Die dargestellten Gleichgewichtskonzentrationen verdeutlichen, daß eine Variation des Aschesekundäreinbindungsgrades einen weitaus stärkeren Einfluß ausübt, als dies bei den Verteilungsfaktoren der Fall ist.

In Bild 4.8b sind die elementspezifischen Einbindungsgrade und Konzentrationen des Elements Cadmium in Abhängigkeit der Verteilungsfaktoren V_1 , V_x sowie des Aschesekundäreinbindungsgrades dargestellt. Eine Auswertung von Meßkampagnen ergibt für den Wert V_x eine Bandbreite von 1,6 ($V_{x\min}$) bis 8 ($V_{x\max}$). Nach Gleichung 4.10 errechnen sich für einen Staubabscheidegrad von 99,5 % elementspezifische Abscheidegrade von 99,2 % ($V_{x\min}$) und 96,04 % ($V_{x\max}$). Eine verbesserte Abscheidung bei einer vollständigen Rückführung der Asche führt zu einer stärkeren Anreicherung innerhalb des Kreislaufes. Der Einfluß des Verteilungsfaktors V_x auf den elementspezifischen Einbindungsgrad ist nur gering. (siehe schraffierter Bereich). Die Abweichungen betragen ca. 0,5 bis 2 %, bezogen auf den elementspezifischen Einbindungsgrad von 12,2 % ($V_{x\text{mittel}} = 6,4$). Mit zunehmendem V_1 -Faktor nimmt der Ein-

Vanadium

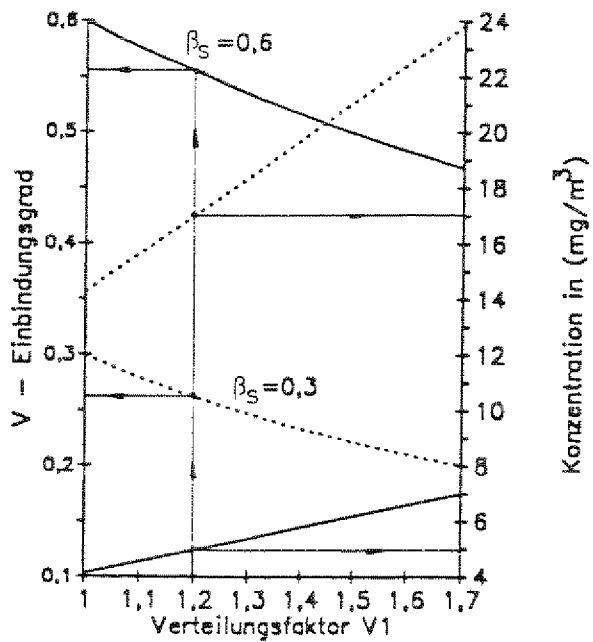


Bild 4.8 a

Cadmium

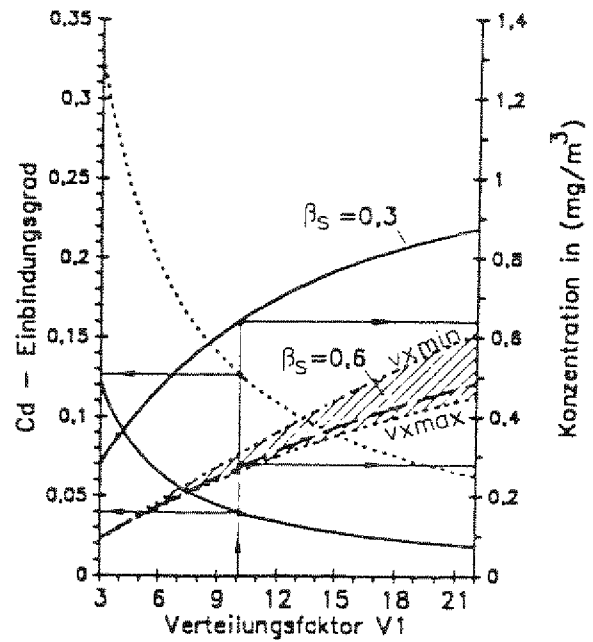


Bild 4.8 b

Selen (fest)

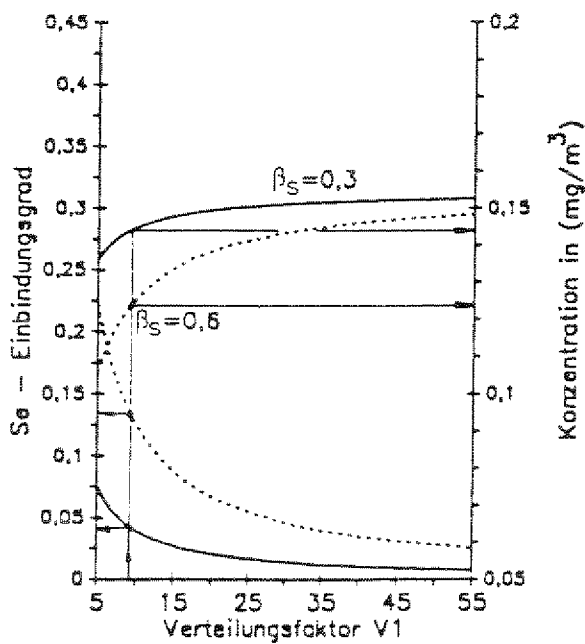


Bild 4.8 c

Bild 4.8: V-, Cd- u. Se-Einbindungsgrade sowie -konzentrationen (hinter dem Kessel) in Abhängigkeit vom Ascheeinbindungsgrad β_s und dem Verteilungsfaktor V_1

fluß des V_x -Faktors zu. Für den Fall $V_{x\min}$ liegt dann eine gute Abscheidung vor, die gleichbedeutend mit einer hohen Rückführung sowie einem niedrigen Einbindungsgrad ist, jedoch zu einer starken Anreicherung im Kreislauf führt.

In Bild 4.8c sind die elementspezifischen Einbindungsgrade sowie Konzentrationen (fester Anteil) des Elements Selen aufgetragen. Gegenüber Cadmium und Vanadium ist die Bandbreite der V_1 -Faktoren sehr groß, jedoch besitzen große V_1 -Werte nur noch einen geringen Einfluß auf die Konzentration des festen Anteils. Gleiches gilt für den Aschesekundäreinbindungsgrad, dessen Auswirkung mit zunehmenden V_1 -Faktor stark abnimmt. Der Rechnung liegt die Annahme zugrunde, daß 60% des in den Kessel eingebrachten Selen in die gasförmige Phase übergehen und nicht rekondensieren. Dieser Anteil passiert ungehindert das Elektrofilter. Die Anreicherung ist aufgrund dessen nicht so hoch, wie bei den vorher betrachteten Elementen. Für einen Sekundäreinbindungsgrad von 60 % liegt der in die gasförmige Phase übergehende Anteil zwischen 204 ($V_1=5$) und 223 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($V_1=55$).

Um den Einfluß der Brennstoffe sowie der Feuerungsarten zu verdeutlichen, sind in Tabelle 4.1 Konzentrationen (hinter dem Kessel) und elementspezifische Einbindungsgrade für die Elemente Cadmium und Vanadium zusammengestellt. Bei der Schmelzkammerfeuerung wird zwischen den Optionen mit und ohne Ascherückführung unterschieden, um den Einfluß der in

	Vanadium		Cadmium	
	(mg/m^3)	β_{el} (%)	(mg/m^3)	β_{el} (%)
SK-flssg. o.A.	3,31	46,7	0,039	18,35
SK-flssg. m.A.	7,0		0,187	
SK-trck.	2,64	15,1	0,029	2,9

o.A.: ohne Ascherückführung

m.A.: mit Ascherückführung

Tabelle 4.1: Vergleich von Konzentrationen und Einbindungsgraden am Beispiel von Cadmium und Vanadium für verschiedene Feuerungsarten

der rezirkulierten Asche enthaltenen Spurenelemente hervorzuheben. Die in der Tabelle enthaltenen Werte wurden auf der Basis der mittleren Verteilungsfaktoren V_1 und V_x sowie der Aschesekundäreinbindungsgrade $\beta_s = 60\%$ (Sk-flssg.) und $\beta_s = 20\%$ (SK-trck.) berechnet. Vergleicht man die Konzentrationen der Schmelzfeuerung ohne Rückführung mit denen der Trockenfeuerung, stellt man relativ geringe Unterschiede fest, die auf die verschiedenen Kohlezusammensetzungen und Einbindungen zurückzuführen sind. Erst eine vollständige Ascherückführung führt zu einem starken Anstieg der Spurenelementkonzentrationen im Rohgas und beträgt für Vanadium ca. das 2-fache bzw. für Cadmium das 4 bis 5-fache, verglichen mit den Konzentrationen im Fall ohne Ascherückführung. Die im Rahmen der von /LÜTZKE et al. 1987/ durchgeführten Meßkampagne ermittelten Konzentrationen betragen für V das 1,3 – 2,4 fache und für Cd das 4 – 8 fache der vergleichbaren Werte, die sich bei Betrieb ohne Ascherückführung einstellen.

Primär- und Sekundäreinbindung von Spurenelementen

Über eine mögliche Primär-, Teil- und Sekundäreinbindung von Spurenelementen existieren keinerlei Untersuchungen bzw. Meßkampagnen. Da schon bei der Messung der Schlackenströme sowie der darin enthaltenen Spurenelementgehalte große Schwierigkeiten bestehen /LÜTZKE et al. 1987/, erscheint eine meßtechnische Unterscheidung der Elementschlackenströme (Kohlenasche, E-Filterasche) zum momentanen Zeitpunkt nicht möglich. Gleiches gilt für den Elementmassenstrom der Elektrofilterasche, von dem nicht bekannt ist, aus welchen Anteilen der Kohlenasche bzw. der rezirkulierten Elektrofilterasche sich dieser zusammensetzt. Wie bereits in Kpt. 3 ausgeführt, erfahren die in die Kohlenasche eingebundenen Spurenelemente während der Verbrennung große Veränderungen, die die chemische Verbindungsform, die Einbindung in die Schlacke etc. umfassen können. Dieses läßt die Vermutung zu, daß sich bei einer Ascherückführung die in der rezirkulierten Asche enthaltenen Spurenelemente anders verhalten werden, als dies bei Elementen der Kohlenasche der Fall ist.

Die im vorherigen Abschnitt berechneten elementspezifischen Sekundäreinbindungsgrade wurden auf der Grundlage eines Aschesekundäreinbindungsgrades, des Abscheidegrades und der Verteilungsfaktoren gebildet. Der Faktor V_1 liefert jedoch nur eine Aussage über das Verhältnis der Elementkonzentration der *gesamten* E-Filterasche zu der Konzentration der in der Schlacke befindlichen Elemente. Eine Aussage über einen möglichen Unterschied zwischen Teil- und Primäreinbindungsgrad liefert dieser Faktor nicht. Berücksichtigt man in den elementspezifischen Bilanzgleichungen eine mögliche Primär- und Teileinbindung, so lassen

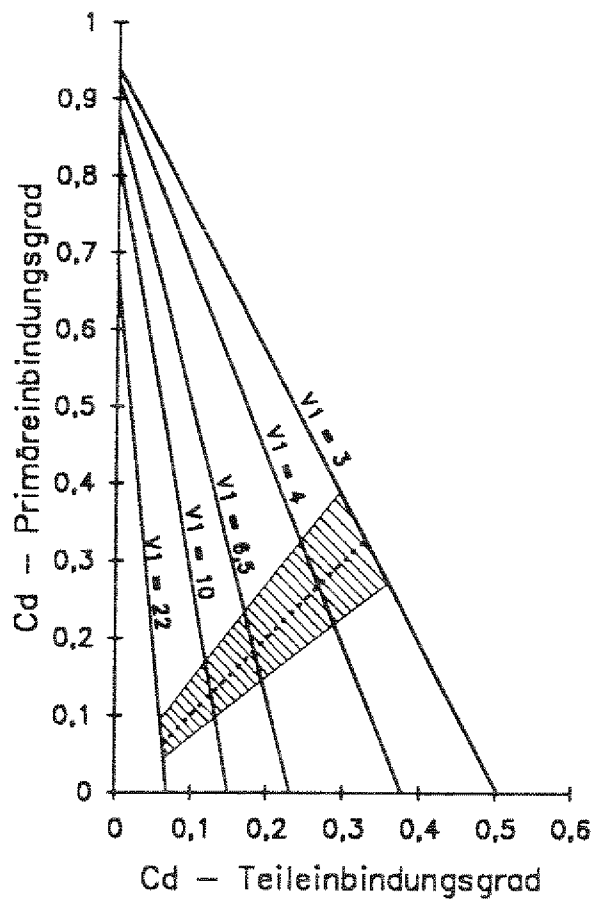


Bild 4.9: Theoretisch mögliche Einbindungsgradkombinationen in Abhängigkeit vom Verteilungsfaktor V_1 für Cadmium

sich unter Vorgabe eines V_1 -Faktors für die Elementgleichgewichtsströme die möglichen Teil- und Primäreinbindungsgradkombinationen angeben.

In Bild 4.9 sind für Cadmium die theoretisch möglichen Einbindungsgradabhängigkeiten dargestellt. Für die Bandbreite der Verteilungsfaktoren läßt sich jedem V_1 -Faktor ein Bereich möglicher β_{iel}/β_{pel} -Kombinationen zuordnen. Mit dem V_1 -Faktor ist der Sekundäreinbindungsgrad festgelegt, der für jede Gerade konstant bleibt. Aufgrund der Entkopplung der Asche- und Elementmassenströme, besitzen die Primär- und Teileinbindungsgrade der Asche keinen direkten Einfluß auf die elementspezifischen Einbindungsgrade. Werden jedoch β_1 und β_p so variiert, daß hierdurch auch β_s geändert wird, so hat dies auch Auswirkungen auf den elementspezifischen Sekundäreinbindungsgrad. Mit dem Diagramm können für jeden V_1 -Fak-

tor entlang der dazugehörigen Geraden die rechnerisch möglichen $\beta_{\text{lel}}/\beta_{\text{pel}}$ -Wertepaare abgelesen werden. Je größer die Verteilungsfaktoren, umso geringer werden die möglichen Bandbreiten der elementspezifischen Einbindungsgradkombinationen. Die gepunktete Linie charakterisiert den Fall $\beta_{\text{lel}} = \beta_{\text{pel}} = \beta_{\text{sel}}$. Oberhalb dieser Linie dominiert die Einbindung der Kohlenasche, unterhalb die der rückgeführten Asche. Es fällt auf, daß die Bandbreite bei der Teileinbindung des rezirkulierten Elementstromes weitaus geringer ist, als die der Primäreinbindung.

/LÜTZKE et al. 1987/ führten an einer Schmelzkammerfeuerung eines Steinkohlenkraftwerkes umfangreiche Schwermetallmessungen durch. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden auch Messungen für den Betrieb mit und ohne Ascherückführung vorgenommen, wobei besonders auf gleiche Randbedingungen (Einsatzkohle etc.) geachtet wurde. Der Aschesekundäreinbindungsgrad für den Betrieb ohne Ascherückführung liegt bei ca. 68 %. Ausgehend von der Annahme, daß der elementspezifische Einbindungsgrad des Betriebs ohne Ascherückführung identisch mit dem elementspezifischen Primäreinbindungsgrad ist, läßt sich mit dem aus den Meßreihen des Betriebs mit Ascherückführung ermittelten Sekundäreinbindungsgrad eine Aussage über die Größe des elementspezifischen Teileinbindungsgrades treffen. Einschränkend muß jedoch angemerkt werden, daß die Wiederfindungsraten vieler Elementbilanzen der zuvor angesprochenen Meßreihen außerordentlich niedrig sind. Eine Wiederfindungsrate beschreibt das Verhältnis aller über die Outputströme ausgetragenen Elementfrachten zu den Elementmengen, die über sämtliche Inputströme in den Kessel eingetragen werden. Theoretisch müßte die Inputmenge gleich der Outputmenge sein; Gründe für ein Abweichen können Ablagerungen in einem Kessel oder auch Meßungenauigkeiten sein. Eine Abschätzung des Teileinbindungsgrades ist daher mit großen Unsicherheiten behaftet. Für Cadmium liegt der Primäreinbindungsgrad zwischen 10,4 und 12,8 % und der Sekundäreinbindungsgrad in einem Bereich von 8,2 bis 11 %. Die Wiederfindungsraten der an unterschiedlichen Meßtagen aufgenommenen Meßreihen schwanken zwischen 30 und 60 %. Für Vanadium beträgt der Primäreinbindungsgrad ca. 46 %, während der Sekundäreinbindungsgrad zwischen 42 und 54 % liegt. Die Wiederfindungsraten für Vanadium werden mit 70 bis 82 % angegeben. Es fällt auf, daß die verschiedenen Einbindungsgrade relativ eng beieinanderliegen. Eine gleiche Tendenz konnte ebenfalls für andere Spurenelemente festgestellt werden, wobei keine Unterschiede zwischen hoch- und niedrigflüchtigen Elementen festgestellt werden konnte. Die maximale Abweichung zwischen β_{pel} und β_{sel} liegt in einem Bereich von ± 10 %.

Auch wenn die Meßergebnisse mit erheblichen Unsicherheiten behaftet sind, deutet vieles darauf hin, daß β_{lel} , β_{pel} und β_{sel} nicht stark voneinander abweichen. Die elementspezifischen

Einbindungsgrade liegen aller Wahrscheinlichkeit nach in der Umgebung der durch Punkte dargestellten Linie, die in Bild 4.9 schraffiert dargestellt ist. Eine gesicherte Aussage läßt sich zum momentanen Zeitpunkt wegen fehlender Meßkampagnen nicht treffen. Meßreihen hierzu wären jedoch wünschenswert, um die Schlußfolgerungen weiter untermauern zu können.

Bandbreiten elementspezifischer Einbindungsgrade

Die in Bild 4.10 dargestellten Bandbreiten wurden für einen Aschesekundäreinbindungsgrad von 60 % abgeschätzt, wobei mit den minimalen und maximalen V_1 -Faktoren gerechnet wird, die wiederum aus den Auswertungen verschiedener Meßkampagnen resultieren. Für Kobalt und Antimon können keine Bandbreiten angegeben werden, da entsprechende Meßreihen nicht zur Verfügung stehen. Es werden daher die von /HEINRICHS et al. 1984/ angegebenen V_1 -Faktoren gewählt. Auffallend ist die große Bandbreite, die sich für Quecksilber einstellt. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß Hg zu einem großen Teil in der gasförmigen Phase verbleibt und der Einbindungsgrad nur einen sehr geringen Anteil des Quecksilbers betrifft. Wie aus Meßberichten /LÜTZKE et al. 1987/ hervorgeht, bereitet die Messung des gasförmigen Anteils große Schwierigkeiten, so daß die Meßergebnisse mit Unsicherheiten behaftet sind, die sich letztendlich in der in Bild 4.10 dargestellten Bandbreite widerspiegeln.

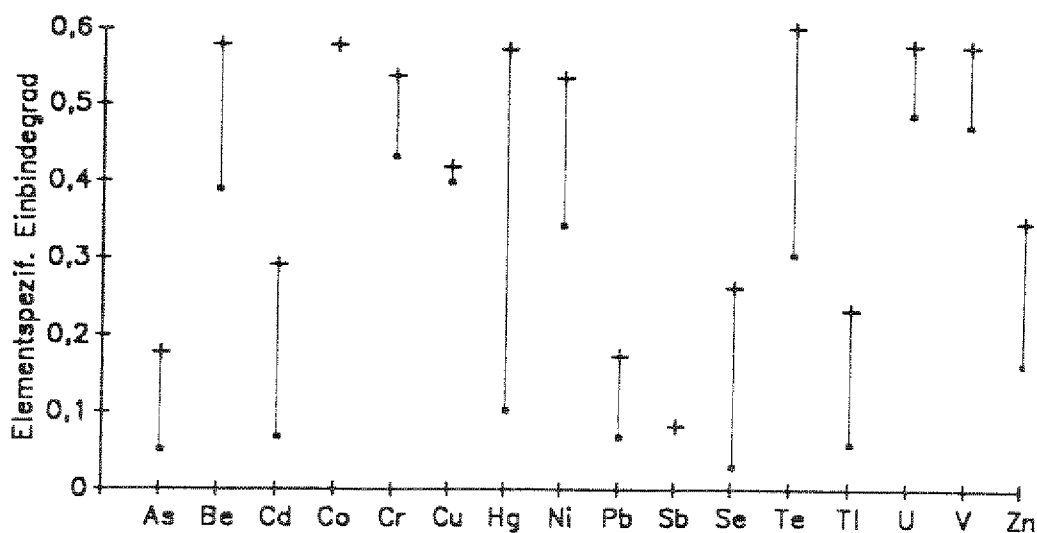


Bild 4.10: Bandbreiten elementspezifischer Einbindungsgrade in Abhängigkeit vom Ascheeinbindungsgrad ($\beta_s=0,6$) (Steinkohle-Schmelzfeuerung)

Die Einbindungsgrade der anderen Elemente liegen in Bereichen, in denen man sie aufgrund ihrer Verhaltens während der Verbrennung und des daraus abgeleiteten Klassifizierungsschemas erwartet. Elemente der Klasse I bzw. I–II neigen in der Tendenz zu einem Verhalten, daß dem des Trägermassenstroms Asche ähnlich ist; während die Einbindungsgrade der Klasse II weit unterhalb des Aschesekundäreinbindungsgrades liegen. Wie bereits für die Feuerungsart mit trockenem Ascheabzug gilt auch für die Schmelzfeuerung, daß eine Abschätzung von Schwermetallemissionen aufgrund der erheblichen Schwankungen der Einbindungsgrade nur in Bandbreiten geschehen kann. Bei der Bildung der Verteilungsfaktoren zeigte sich, daß die hierfür erforderlichen Elementkonzentrationen, die aus Meßergebnissen unterschiedlicher Meßkampagnen stammen, um Größenordnungen verschieden sein können. Auch wenn die Bandbreiten einiger Einbindungsgrade erheblich sind, so stellt die von /HEINRICHS et al. 1984/ vorgeschlagene Vorgehensweise, Meßergebnisse mittels Verteilungsfaktoren auszuwerten, ein gutes Hilfsmittel dar.

Auf der Grundlage der für Schmelzfeuerungen vorgegebenen Kohle, eines Aschesekundäreinbindungsgrades von 60 %, eines mittleren Verteilungsfaktors V_x sowie unter Vorgabe von Bandbreiten des Faktors V_1 für die einzelnen Elemente, errechnen sich die in Tabelle A8 aufgeführten Konzentrationsbereiche für den Fall einer vollständigen Ascherückführung. Verglichen mit den Konzentrationen der anderen Feuerungsarten bzw. Brennstoffe, liegen die Werte für die Schmelzfeuerung zum Teil um ein Vielfaches höher, was in Einklang mit den Ergebnissen vieler Meßkampagnen steht. Ein Vergleich mit Elementkonzentrationen, die sich für den Betrieb ohne Ascherückführung einstellen, dokumentiert den großen Einfluß der Ascherückführung. Gegenüber der Betriebsführung ohne Ascherückführung, können die Aufkonzentrationen für Elemente der Klasse II im Fall der Ascherückführung, je nach Vorgabe des V_1 -Faktors, erheblich sein. Diese liegen beispielsweise für Cadmium in einem Bereich von 3 (V_{1min}) bis 10 (V_{1max}). Für andere Elemente der Klasse II ergeben sich ähnliche Bandbreiten. Elemente der Klasse I verhalten sich ähnlich wie der Trägermassenstrom Asche bzw. Staub. Die Aufkonzentration des Elements Cr, das der Klasse I zugeordnet wird, liegt in einem Bereich von 1,8 (V_{1min}) bis 2,3 (V_{1max}). Der Staubgehalt für den Fall ohne Ascherückführung liegt bei ca. 6,81 g/m³ und mit Ascherückführung bei ca. 11,3 g/m³.

4.3.2 Ascheteilausschleusung

Wie bereits in den vorherigen Abschnitten deutlich wurde, übt die Ascherückführung einen großen Einfluß auf die Staub- und Schwermetallgehalte des Rohgases aus. In einigen Studien wurde daher vorgeschlagen, lediglich einen Teil der Elektrofilterasche in den Feuerungsraum zurückzuführen und den verbleibenden Teil zu deponieren, um somit die Emissionen zu reduzieren. (vgl. auch hierzu Bild 4.1) Dieser Vorschlag, der durch die Arsenvergiftung von Katalysatoren wieder Aktualität erlangt hat, wird daher im Rahmen dieses Kapitels aufgegriffen und analysiert. Einer grundsätzlichen Diskussion, die im wesentlichen die Möglichkeiten und technischen Grenzen dieser Maßnahme näher beleuchtet, schließt sich eine Abschätzung der Auswirkungen auf den Aschegehalt des Rohgases an. Hierbei wird auch zwischen Primär-, Teil- und Sekundäreinbindung unterschieden.

In einem weiteren Schritt wird der Einfluß der Ascheteilrückführung auf Schwermetallgehalte untersucht. Die Berechnungen werden stellvertretend für das Element Arsen durchgeführt. Die Thematik der Ascheteilausschleusung und hier insbesondere die "gezielte" Ausschleusung wird in einem späteren Kapitel (Kpt. 5.3.2) noch einmal aufgegriffen, da in diesem speziellen Fall ein direkter Zusammenhang zwischen den Abscheideeigenschaften des Elektrofilters sowie der Korngrößenverteilung des Rohgasstaubes besteht.

4.3.2.1 Asche

Aus früheren Untersuchungen /LÜTZKE et al. 1978, LÜTZKE et al. 1987/ geht hervor, daß eine Ascherückführung generell zu höheren Staubbeladungen vor und hinter dem Elektrofilter führt. In Anbetracht der heute gültigen Emissionsgrenzwerte für Staub, kann davon ausgegangen werden, daß dies nur für die vor dem Elektrofilter vorliegenden Staubgehalte zutrifft.

Als übliche Fahrweise gilt bei den Schmelzfeuerungen der Betrieb mit vollständiger Ascherückführung. Es wird lediglich zwischen den Möglichkeiten "ohne" und "mit" Ascherückführung bei Normalbetrieb unterschieden. Ein Teilausschleusung von Filterasche ist in der Regel nicht üblich. Lediglich im Fall eines Teillastbetriebes, bei dem einige Feuerungsflächen im Feuerungsraum abgeschaltet werden, wird, sofern die Filterasche mit der Kohle in den Feuerungsraum direkt eingeblasen wird, nur noch ein Teil der Filterasche dem Feuerungsraum zugeführt /DOLEZAL 1961/. Lediglich dieser Fall kann unter momentanen üblichen Betriebsbedingungen mit einer Teilausschleusung von Filterasche gleichgesetzt werden. Der Teillast-

betrieb einer Schmelzfeuerung kann für einen kurzen Zeitraum auch ohne Abzug flüssiger Asche – also trocken – erfolgen. In diesem Fall wird keine rückgeführte Filterasche in den Feuerungsraum eingeblasen, sondern in einem Zwischenbunker deponiert, dessen Inhalt dann bei Normalbetrieb in den Feuerungsraum wieder eingegeben wird. /KANTNER 1980/ Die Ascherückführung wird gestoppt, wenn der Schlackenfluß im Feuerungsraum nicht mehr gewährleistet ist. /DOLEZAL 1961/

Die Rückführung der Filterasche in den Feuerungsraum hat im wesentlichen zwei Ziele:

1. Verbrennung des in der Asche enthaltenen unverbrannten Anteils
2. Verwertbarkeit der erstarrten Schlacke (Granulat)

Beide Zielsetzungen sind miteinander verknüpft, da ein niedriger Anteil an Unverbranntem in der Schlacke sich positiv auf die Verwertbarkeit auswirkt. /KANTNER 1980/ Darüber hinaus fällt das Granulat als weitgehend verglastes Produkt an, wodurch, verglichen mit dem Filterstaub, eine umweltneutrale Lagerung möglich ist, bei der sich die Eigenschaften zudem nicht ändern. /JACOBS 1978/ Das Granulat läßt sich sehr viel besser weiterverwerten als Flugstaub und besitzt den Vorteil eines geringen Lagervolumenbedarfs. /KANTNER 1980/

Eine Teilausschleusung von Filterasche, wie sie verschiedentlich gefordert wird /GUTBERLET 1988, HEINRICHS et al. 1984, ERATH 1987, KEINHORST 1981/, kann nicht nur, wie in den meisten Fällen geschehen, unter dem Aspekt der Schwermetallemissionsminderung gesehen werden, sondern muß auch den obigen Zielsetzungen genügen. Eine Teilausschleusung bedingt eine Deponierung des nicht in den Feuerungsraum eingeblasenen Flugstaubes, die nicht problemlos ist. Zudem muß ein sicherer und zuverlässiger Betrieb des Kraftwerks gewährleistet sein. (z.B. ausreichender Schlackenfluß) In Anbetracht dieser Kriterien, die bereits bei der Auslegung des Feuerungsraumes eine maßgebliche Rolle spielen, ist für jeden Kraftwerksblock unter Berücksichtigung der individuellen Randbedingungen (z.B. Brennstoff) sicherzustellen, daß diese im Fall einer Ascheteilausschleusung erfüllt werden.

Ausgehend von dem zuvor benutzten Berechnungsansatz und den dort zugrundegelegten Annahmen, werden in Abhängigkeit des Ascherückführungsfaktors sowie unter Berücksichtigung der Primär- und Teileinbindungsgraddefinitionen Sekundäreinbindungsgrade und Staubgehalte ermittelt. Die Berechnungsergebnisse sind als Gleichgewichtswerte zu verstehen. In Bild 4.11 ist der vor dem Elektrofilter jeweils vorliegende Staubgehalt in Abhängigkeit des

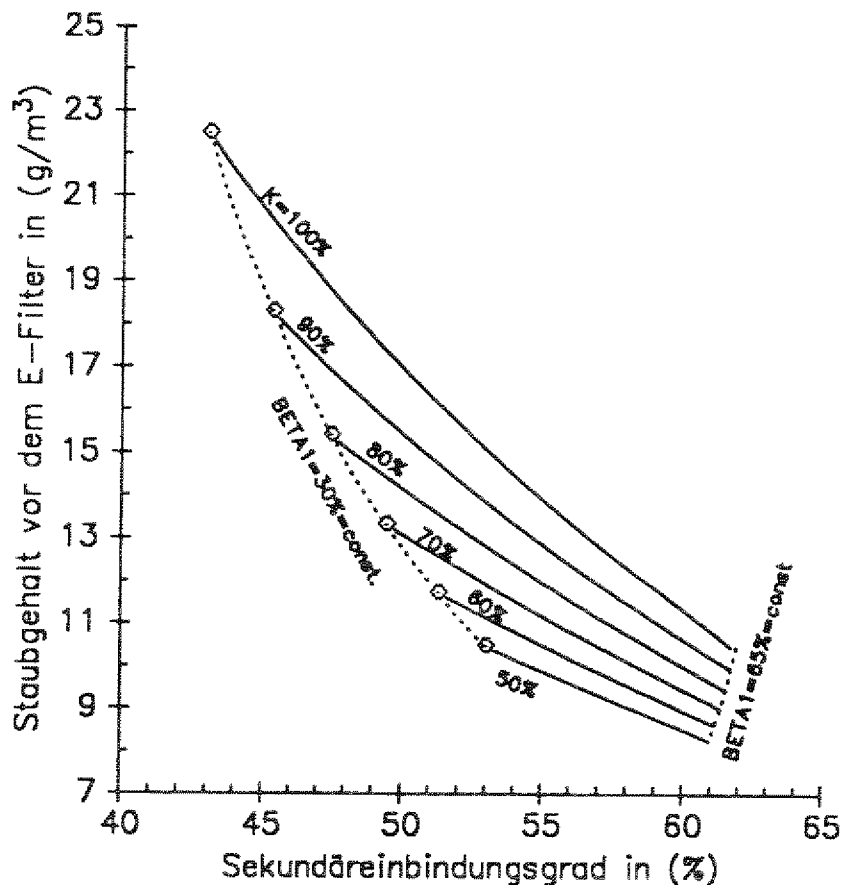


Bild 4.11: Staubgehalt des Rohgases in Abhängigkeit vom Sekundär- und Teileinbindungsgrad bei Ascheteilausschleusung

Sekundäreinbindungsgrades dargestellt. Hierbei werden der Einbindungsgrad der rückgeführten Asche β_1 sowie der Ascherückführungsfaktor k variiert. Der Primäreinbindungsgrad wird mit 60 % als konstant angenommen.

Während für den Fall der vollständigen Ascherückführung ($k=100\%$) der Staubgehalt sowie der Sekundäreinbindungsgrad beträchtlich schwankt, nimmt diese Bandbreite mit kleiner werdendem Rückführungsfaktor stark ab, da der Primäreinbindungsgrad mehr und mehr zur dominierenden Größe wird. Betrachtet man die beiden Grenzlinien $\beta_1 = 30\% = \text{const.}$ sowie $\beta_1 = 65\% = \text{const.}$, so wird deutlich, daß im ersteren Fall der Einfluß von k sehr groß ist. Dies liegt daran, daß aufgrund des niedrigen Teileinbindungsgrades die Staubmenge entsprechend groß und somit der Einfluß des Ascherückführungsfaktors von großer Bedeutung ist.

Der zweite Fall ist dem ersten genau umgekehrt. Ein hoher Teileinbindungsgrad bewirkt eine entsprechend geringe Staubmenge im Kreislauf und der Einfluß der Ascheteilausschleusung ist analog dazu gering.

Wie bereits angedeutet, liegen die tatsächlichen Sekundäreinbindungsgrade in einem Bereich von größer als 50%. Für diesen Bereich ist der Einfluß des Rückföhrungsfaktors auf den Sekundäreinbindungsgrad relativ gering, die Unterschiede der Staubgehalte sind jedoch nicht vernachlässigbar.

4.3.2.2 Schwermetalle

Wie bereits erwähnt, wird in einigen Studien /HEINRICHS et al. 1984, KEINHORST 1981/ eine Teilausschleusung der Elektrofilterasche zur Reduzierung der Schwermetallemissionen vorgeschlagen. Mit der Verschärfung der gesetzlichen Emissionsgrenzwerte für Staub rückte dieser Vorschlag in den Hintergrund, da davon ausgegangen wurde, daß eine verbesserte Staubabscheidung auch eine wirksamere Schwermetallabscheidung zur Folge hat. Erst mit der Einführung von Sekundärmaßnahmen zur Reduzierung von Stickoxidemissionen wurde dieser Vorschlag wieder aktuell, da man eine Desaktivierung der Katalysatoren feststellte, die im wesentlichen durch Arsen verursacht wird. (siehe hierzu Kpt. 5.5) /GUTBERLET 1988, BALLING 1987/ schlagen zur Reduzierung der As-Frachten neben anderen Maßnahmen auch eine Teilausschleusung von Elektrofilterasche vor, wobei empfohlen wird, die Asche der hinteren Elektrofilterstufen auszuschleusen, was einer "gezielten" Ascheteilausschleusung /DAVIDS et al. 1986/ entsprechen würde. (vergl. hierzu Kpt. 5.3.3) Die empfohlene Maßnahme hat, im Gegensatz zu den Minderungsvorschlägen der zu Anfang genannten Studien, nicht die Reduzierung der den Kamin verlassenden Schwermetallemissionen zum Ziel, sondern strebt eine Reduzierung des Arsengehaltes im Rohgas an.

Mit der nachfolgenden Berechnung werden die Auswirkungen einer Ascheteilausschleusung auf die im Rohgas befindlichen Arsenmengen analysiert. Die Ergebnisse sind in Bild 4.12 dargestellt. Als grundlegende Annahmen werden die mittleren Verteilungsfaktoren, ein Aschesekundäreinbindungsgrad von 60 % sowie ein Abscheidegrad des Elektrofilters von 99,5 % vorgegeben. Hieraus ergibt sich für Arsen ein Einbindungsgrad von 5,5 % sowie ein Abscheidegrad von ca. 97,2 %. Für den Betrieb ohne Ascherückführung stellt sich ein As-Gehalt hinter dem Kessel von 1,017 mg/m³ (bez. tr.i.N. 5% O₂) ein. Bei einer vollständigen Ascherückführung beträgt der As-Gehalt ca. 12,26 mg/m³, was einem Anreicherungsfaktor, bezogen auf den

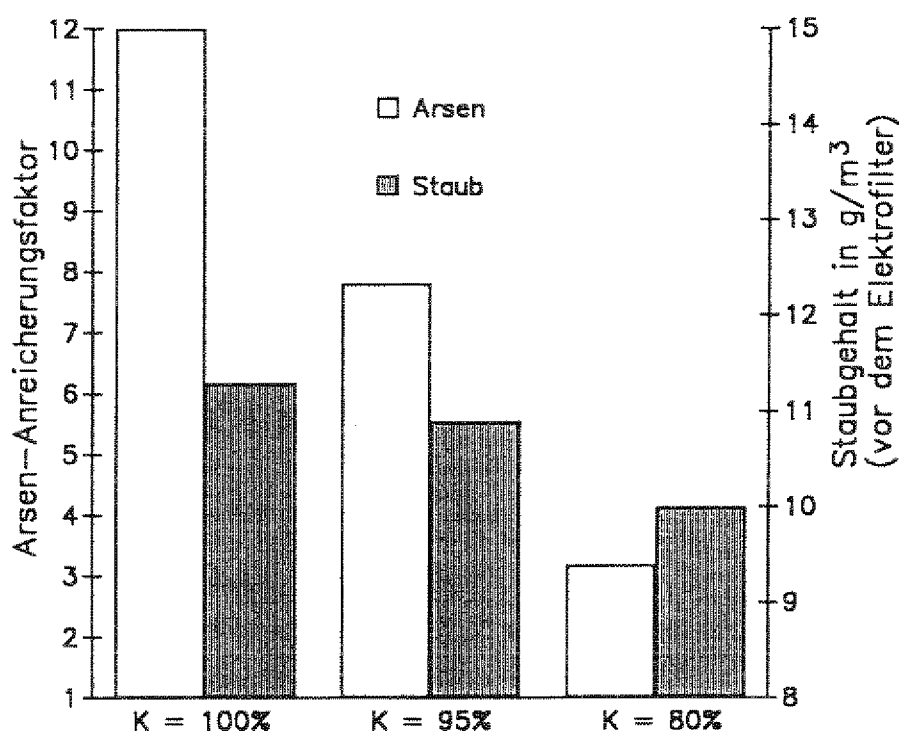


Bild 4.12: Arsen-Anreicherungs-faktoren in Abhängigkeit vom Ascherückführungsfaktor k

Gehalt ohne Ascherückführung, von etwa 12 entspricht. Eine Ascheteilausschleusung von 5 % bewirkt bereits eine Minderung des Anreicherungs-faktors auf ca. 7,8. Bei einer Ausschleusung von 20 % der Elektrofilterasche, wie sie bei den Meßreihen von /GUTBERLET et al. 1988/ zugrundegelegt wurde, liegt der Anreicherungs-faktor bei ca. 3,2. Ein Vergleich mit den Rohgasstaubgehalten verdeutlicht die Unterschiede zu dem Verhalten des Arsens. Für den Betrieb ohne Ascherückführung liegt der Staubgehalt bei ca. 6,8 g/m³ während er im Fall bei vollständiger Ascherückführung bei ca. 11,3 g/m³ liegt. Eine Teilausschleusung von 5 % bewirkt eine Reduzierung des Rohgasstaubgehaltes auf ca. 10,9 g/m³. Eine Deponierung von 20 % der Filterasche hat einen Staubgehalt von ca. 10 g/m³ zur Folge.

Ein Vergleich mit den von /GUTBERLET et al.1988/ aus Meßreihen abgeleiteten Anreicherungsfaktoren sowie mit Konzentrationen zeigt unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Randbedingungen (Einbindungsgrade, As-Gehalt der Kohle etc.), eine relativ gute Übereinstimmung mit den berechneten Ergebnissen. So wird dort beispielsweise der Anreicherungsfaktor für den Betrieb mit vollständiger Ascherückführung mit einem Wert von 13 angegeben, wobei die Arsenkonzentration für den Fall ohne Ascherückführung mit ca. 1 mg/m³ angegeben wird.

Die obige Analyse zeigt, daß es bereits durch kontinuierliche Ausschleusung einer geringen Aschenmenge möglich ist, die Arsenkonzentrationen im Rohgas erheblich zu senken. Von entscheidener Bedeutung ist hierbei die geringe Einbindung des Arsens in der Schlacke, die zu den starken Anreicherungen innerhalb des Kreislaufes führt. Bereits eine geringe Ausschleusung von Asche bzw. Arsen besitzt daher große Auswirkungen auf die im Rohgas befindlichen Arsengehalte.

4.3.3 Heizflächenreinigung

Die Reinigung der Dampferzeugerheizflächen hat eine erhöhte Staub- und somit auch Schwermetallbelastung zur Folge. In den vorliegenden Schwermetallstudien findet die Heizflächenreinigung jedoch kaum Berücksichtigung. Im nachfolgenden werden daher die Einflüsse dieses Sonderbetriebszustandes näher untersucht. Hierfür wird speziell ein Simulationsmodell erstellt, um entsprechende Abschätzungen vornehmen zu können. Die Berechnungen werden für Arsen durchgeführt, da für dieses Element entsprechende Meßkampagnen durchgeführt wurden und auf deren Basis Modellannahmen formuliert werden können. Die Betrachtungen umfassen auch eine Bewertung potentieller Minderungsmaßnahmen, die einen Beitrag zur Reduzierung der erhöhten Arsenkonzentrationen liefern können.

Während des Kraftwerkbetriebes bilden sich Ablagerungen und Ansätze auf den Heizflächen des Dampferzeugers, die eine Verschlechterung des Wirkungsgrades sowie eine Verkürzung der Lebensdauer eines Kessels zur Folge haben können. Man ist daher bestrebt, die Heizflächen kontinuierlich zu reinigen, was sowohl bei Betriebsstillstand, meistens jedoch während des Betriebs geschieht. Die Reinigung geschieht durch Abblasen der Ablagerungen mittels eines unter hohem Druck stehenden Luft- oder Dampfstrahls. Die Bezeichnung "Rußblasen" ist strenggenommen falsch. Unter Ruß wird in der Regel das Unverbrannte einer unvollkommenen und unvollständigen Verbrennung verstanden. Bei den Ablagerungen in großen Dampferzeugern handelt es sich um einen Anteil des im Rohgas befindlichen Staubs, der aus der Kohlenasche stammt. Demgegenüber ist der Anteil an Unverbranntem aufgrund der guten Verbrennung gering. Da die Bezeichnung "Rußblasen" in der Fachliteratur häufig verwendet wird, wird der Begriff auch im nachfolgenden benutzt.

Wie aus Untersuchungen hervorgeht, beeinflusst das Rußblasen den Staubgehalt des Rauchgases. Einflußfaktoren hierbei sind:

- Häufigkeit der Blasvorgänge
- Intensität des Blasens
- Ablagerungen und Ansätze

Die Häufigkeit der Blasvorgänge sowie deren Dauer sind wiederum abhängig von der Kesselkonstruktion, dem Verschmutzungsgrad der Heizflächen sowie der Konsistenz der an den Heizflächen anlagernden Asche. Über die Häufigkeit und Dauer des Rußblasens werden daher recht unterschiedliche Angaben gemacht /UBA 1980, DÜWEL et al. 1974, GREFEN

et al. 1984, GUTBERLET 1988/. Nach /GUTBERLET 1988, DAVIDS et al. 1984/ gehört das Rußblasen zum täglichen Betrieb eines Dampfkessels und wird mehrmals täglich durchgeführt. Als Dauer des Blasvorgangs werden ca. 15 bis 30 min angegeben. Die Intensität des Blasens kann ebenfalls einen großen Einfluß ausüben. Diese ist wiederum abhängig von der Anzahl, Art und Anordnung der Bläser.

/DOLEZAL 1961/ unterscheidet bei dem angelagerten Staub zwischen Ablagerungen und Ansätzen. Während Ablagerungen durch Bläser während des Kraftwerkbetriebs entfernt werden können, handelt es sich bei Ansätzen um gesinterte Ablagerungen, die an den Heizflächen festbacken und nur im Stillstand der Anlage mit speziellen Waschverfahren beseitigt werden können. Über die Schwermetallgehalte bzw. -anreicherungen der Ablagerungen und Ansätze liegen mit Ausnahme des Elements Arsen /KIRSCH et al. 1968, GUTBERLET 1988/ keine Meßreihen vor. /GUTBERLET 1988/ schätzt den Anteil des in Ansätzen befindlichen Arsens als sehr klein ein. Über die Staubmengen, die als Ablagerungen oder Ansätze an den Heizkesselflächen wiederzufinden sind, werden keine Aussagen getroffen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß neben Arsen, weitere Schwermetalle in Ablagerungen und Ansätzen enthalten sind. Bedingt durch die niedrigen Wiederfindungsraten einiger Elemente vermuten /LÜTZKE et al. 1987/, daß die Ablagerungen neben den Outputströmen als eine zusätzliche Senke bei der Bilanzierung von Schwermetallen anzusehen sind.

Auswirkungen des Rußblasens auf die Staub- und Schwermetallemissionen

Über die Auswirkungen auf Staubemissionen berichtet /DÜWEL et al. 1974/, daß diese das 2 bis 4 fache der Normalemissionen (1974 !) betragen können. Nach der Großfeuerungsanlagenverordnung /GFAVO 1983/ sind nunmehr die Staubemissionsgrenzwerte auch bei der Heizflächenreinigung einzuhalten, so daß hiermit auch eine Reduzierung der Schwermetallemissionen verbunden ist. Eine detaillierte Untersuchung über den Einfluß des Rußblasens auf die Schwermetallemissionen liegt zum momentanen Zeitpunkt nicht vor. Wie bereits bei der Ascheteilausschleusung, spielt der Vorgang des Rußblasens im Hinblick auf erhöhte Arsenkonzentrationen im Rauchgas eine große Rolle. Messungen an Schmelzfeuerungen von /GUTBERLET 1988, BALLING 1987, NEUHAUS et al. 1988/ zeigen, daß das Rußblasen einen starken Anstieg der Arsenkonzentration zur Folge hat und somit zu einer Beschleunigung der Katalysatordesaktivierung beitragen kann.

Modellierung

Im Rahmen dieser Untersuchung wird der Einfluß der Heizflächenreinigung auf den Staub- und Arsengehalt des Rohgases abgeschätzt. Als mögliche Minderungsmaßnahme wird die Teilausschleusung des nach dem Rußblasen im Elektrofilter abgeschiedenen Staubs betrachtet. Der Ablagerungsvorgang wird simuliert, indem nach jedem Ascheumlauf ein Teil des Rohgasstaubs einem Sammelbehälter zugeführt wird. Die angesammelten Ablagerungen werden nach einer bestimmten Zeitspanne dem Rohgasstaub wieder zugemischt, was dem eigentlichen Vorgang des Rußblasens entspricht. (siehe Bild 4.13)

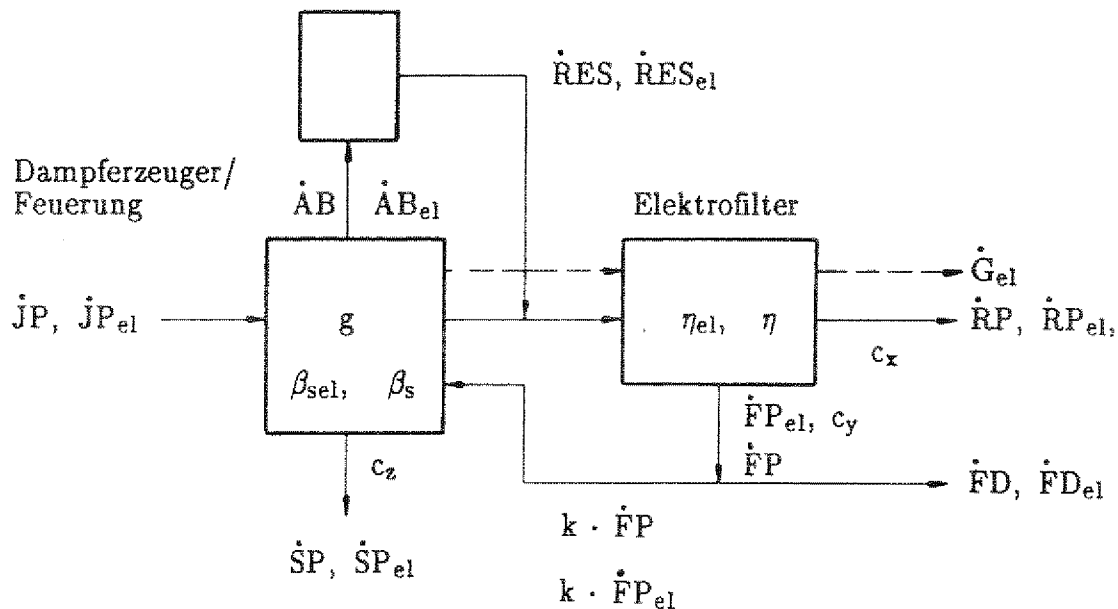


Bild 4.13: Prinzipielle Darstellung der Asche- und Elementströme bei der Heizflächenreinigung

- $\dot{A}_B, \dot{A}_{B_{el}}$: Ablagerungsstrom des Staubes bzw. jeweiligen Elementes pro Umlauf
 $\dot{R}_{ES}, \dot{R}_{ES_{el}}$: Zusätzlicher Staub- bzw. Elementestrom bedingt durch das Rußblasen

Folgende Annahmen liegen der Modellierung zugrunde:

- Es werden keine Ansätze berücksichtigt sondern lediglich Ablagerungen
- Die Zusammensetzung der Ablagerung sowie die Kornverteilung entspricht der des Rohgasstaubes
- Die Ablagerungen sind thermisch beständig (vgl. hierzu /GUTBERLET 1988/)
- Es erfolgt ein vollständiges Abblasen der Ablagerungen bzw. ein vollständiges Entleeren des Sammelbehälters
- Pro Umlauf werden 2% des Rohgasstaubes und 4 % des im Rohgas befindlichen Arsens (vgl. hierzu /GUTBERLET 1988/) abgelagert

Der Zeitpunkt des Abblasens wird wie folgt festgelegt: Ausgehend von dem Staubemissionsgrenzwert der GFAVO (50 mg/m^3) sowie der GFAVO-Forderung (§ 27 Abs. 2), daß 97 % aller Halbstundenmittelwerte unterhalb des 1,2 – fachen des Emissionsgrenzwertes liegen müssen, errechnet sich mit einem vorgegebenen Abscheidegrad des Elektrofilters von 99,5 % ein Rohgasstaubgehalt vor dem elektrischen Abscheider. Nach jedem Ascheumlauf wird der im Rohgas vorliegende Staubgehalt zuzüglich der jeweils im Sammelbehälter befindlichen Ablagerungen mit dem zuvor berechneten Wert verglichen. Übersteigt dieser fiktive Staubgehalt den Wert, der aus dem Grenzwert abgeleitet wurde, so findet eine Heizflächenreinigung statt. Legt man einen konstanten Aschemassenstrom zugrunde, so wird während eines Tages, je nach Grad und Art der Ascherückführung, in Zeitintervallen von 5 bis 9 Stunden abgeblasen, was mit Betreiberangaben in Übereinstimmung steht.

Der Einfluß, den das Rußblasen auf die Arsenkonzentrationen des Rohgases ausübt, ist in Bild 4.14 dargestellt. Die dort angegebenen Arsenkonzentrationen sind als relative Arsenkonzentrationen zu verstehen, die auf einen As-Gehalt bezogen sind, der sich bei einer Ablagerung von 4 % pro Umlauf, ohne Ascherückführung und ohne Rußblasen einstellt. Dieser Arsengehalt entspricht einer relativen Arsenkonzentration mit dem Wert 1.

Bei einer vollständigen Aschrückführung (100%) führt das Rußblasen zu einer Erhöhung der relativen Arsenkonzentration von ca. 9 auf den Wert von ca. 11. Gegenüber dem Fall ohne Rußblasen, bei dem sich eine Konzentration von ca. 8,4 einstellt, bedeutet dies eine beträchtliche Zunahme. Nach dem Rußblasen sinkt die Konzentration bis zum nächsten Heizflächenreinigen aufgrund von Einbindung, erneuter Ablagerung sowie der begrenzten Abscheidung wieder ab. Das Rußblasen wird in einem Zeitintervall von 5 Stunden durchgeführt.

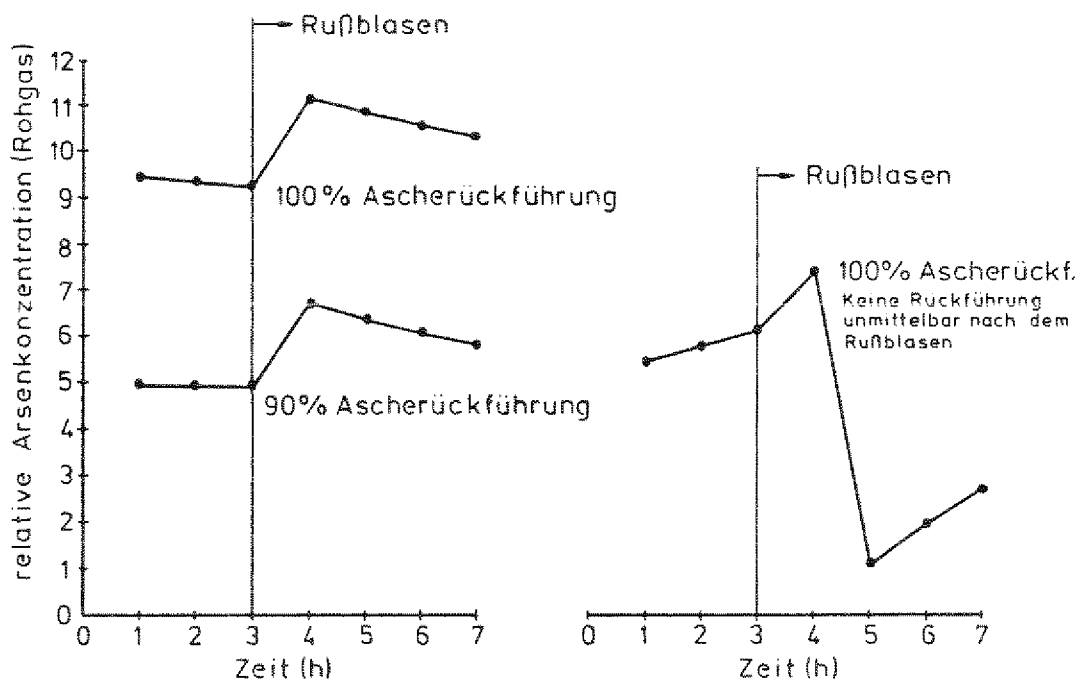


Bild 4.14: Auswirkungen des Rußblasens auf die Arsenkonzentrationen des Rohgases sowie Minderungsmöglichkeiten

Eine Ascherückführung von 90 % bewirkt eine deutliche Absenkung des gesamten Arsenkonzentrationsniveaus, was auch für den Vorgang des Rußblasens gilt. Gegenüber dem Fall ohne Rußblasen (rel. As-Konzentration = 4,8) beträgt der Wert nach dem Rußblasen ca. 6,7. Verglichen mit dem vorherigen Fall, ist der relative Anstieg etwas geringer. Eine Deponierung der Elektrofilterasche führt zu geringeren Ablagerungen, so daß der Zeitraum zwischen den einzelnen Blasvorgängen bei ca. 8,5 Stunden liegt.

Führt man unmittelbar nach dem Rußblasen keine Ascherückführung durch, sondern deponiert den Elektrofilterstaub dieses Umlaufes vollständig, fällt die Arsenkonzentration des Rohgases auf den Wert von 1 ab. Danach nimmt die Konzentration aufgrund der wiederaufgenommenen Ascherückführung bis zu einem Wert von 6 zu und steigt durch den Vorgang des Heizflächenreinigens auf einen Wert von ca. 7,3 an. Es wird deutlich, daß bereits mit einer einmaligen unmittelbar nach dem Rußblasen durchgeführten Aschedeponierung das gesamte Konzentrationsniveau deutlich abgesenkt und der unerwünschte Anstieg der Arsenkonzentrationen durch das Rußblasen in Grenzen gehalten werden kann. Das Zeitintervall zwischen den Rußblasvorgängen liegt bei dieser Minderungsvariante bei ca. 6h.

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang ein Vergleich der kumulierten deponierten Staubfrachten der vorgestellten Minderungsmöglichkeiten. Legt man einen gleichen Zeitraum zugrunde, so beträgt die kumulierte deponierte Staubmenge im Fall der vollständigen Rückführung unmittelbar nach dem Rußblasen ca. 60 % der Staubmenge, die bei einer kontinuierlichen Ascheteilrückführung von 90 % deponiert werden müßte.

Die Auswirkungen des Rußblasens auf den Staubgehalt des Rohgases sind weitaus geringer. Ein Rußblasen bewirkt eine Erhöhung des Rohgasstaubgehaltes um ca. $1,7 \text{ g/m}^3$ (vgl. hierzu /DAVIDS et al.1984/) und stellt somit keine besonderen Anforderungen an das Elektrofilter.

Wie die Berechnungsergebnisse zeigen, ist das Modell geeignet, den Vorgang des Rußblasens zu beschreiben. Im Hinblick auf zukünftige Meßkampagnen wäre es denkbar, das Modell als Hilfsmittel zur Klärung der oftmals zu niedrigen Wiederfindungsraten einzusetzen, für die auch Ablagerungen verantwortlich gemacht werden. Voraussetzung hierbei ist, daß die Modellannahmen auf die speziellen Randbedingungen des Kraftwerks zugeschnitten werden, an dem die Messungen vorgenommen wurden.

5. Rauchgasreinigungssysteme

Die Untersuchungen der vorherigen Kapitel umfassen im wesentlichen Vorgänge, die während der Feuerung bzw. im Dampferzeuger stattfinden. Im folgenden Kapitel wird der Einfluß der nachgeschalteten Rauchgasreinigungskomponenten (Elektrofilter, Rauchgasentschwefelungswäsche) untersucht.

Wie bereits in vielen Meßkampagnen festgestellt, wird der Hauptanteil der im Rohgasstaub befindlichen Spurenelemente mit dem Elektrofilter abgeschieden, das somit die wichtigste Rückhaltekomponente darstellt. Durch die dem Elektrofilter nachgeschaltete Rauchgasentschwefelung werden die Staub- und Schwermetallgehalte des Rauchgases nochmals reduziert. Das Abscheidevermögen dieser beiden Rauchgasreinigungskomponenten hängt hierbei maßgeblich von den Eigenschaften des Rohgasstaubes ab. Wichtigste Einflußgrößen stellen die Kornverteilung und die Schwermetallanreicherungen in den einzelnen Kornfraktionen des Rohgasstaubes dar, sowie die Fraktionsabscheidekennlinien des Elektrofilters und der Rauchgasentschwefelung.

Die modellhafte Beschreibung dieses Komplexes bereitet insofern Probleme, da die Kornverteilung eines Rohgasstaubes analytisch nicht ermittelt werden kann. Ausgehend von den Schwermetallgehalten in Kornfraktionen, die den Meßprotokollen durchgeführter Meßkampagnen entnommen und auf beliebige Kornverteilungen übertragen werden, lassen sich mit Kenntnis der Fraktionsabscheidekennlinien der Rauchgasreinigungssysteme Schwermetallgehalte, Kornverteilungen etc. der jeweiligen Reingasstäube analytisch ermitteln. Bei der Übertragung von Schwermetallanreicherungen einzelner Kornfraktionen auf beliebige Kornverteilungen stellt sich jedoch die Frage, inwieweit die Ergebnisse mit den Anreicherungstheorien (siehe Kpt. 3) in Einklang stehen. Zur Beantwortung dieser Frage wird ein von /SMITH 1980/ vorgeschlagenes Anreicherungsmodell herangezogen. Die Schwermetallanreicherung in den Kornfraktionen bildet einen Schwerpunkt der Betrachtungen, da sie einen großen Einfluß auf die Abscheidung der Rauchgasreinigungssysteme ausübt, jedoch in bisherigen Modellansätzen fast immer vernachlässigt wurde. Erstmals findet eine Rauchgasentschwefelungswäsche bei einer Schwermetallmodellierung Berücksichtigung. Verglichen mit den Ergebnissen bisheriger Modelle, liefert der in diesem Kapitel benutzte Modellansatz neben den Schwermetall- und Staubgehalten, auch die jeweilige Kornverteilung der Reingasstäube.

In einem ersten Schritt werden Basisfälle für die einzelnen Energieträger und Feuerungsarten definiert und rechnerisch analysiert. Hieran schließt sich eine detaillierte Untersuchung der Eigenschaften des Rohgasstaubes, des Elektrofilters und der Rauchgasentschwefelungswäsche an. Die Ergebnisse dieser Rechnungen, werden mit den Ergebnissen der Basisfälle verglichen.

Im Rahmen der Betrachtungen des elektrischen Abscheiders werden erstmalig die Auswirkungen spezieller Kennliniencharakteristika sowie –schwankungen analysiert. Darüber hinaus wird die "gezielte" Ascheteilausschleusung diskutiert, die in einigen Studien als Schwermetallminderungsmaßnahme empfohlen wird.

Der Einfluß der Rauchgasentschwefelung auf Staub– und Schwermetallgehalte bildet den Abschluß der Modellrechnungen. Hieran schließt sich eine Bestandsaufnahme von Meßkampagnen an, die an Kraftwerken durchgeführt wurden, die mit einem Rauchgasentschwefelungsverfahren ausgerüstet sind. Die Meßergebnisse der wichtigsten Kampagnen werden kurz skizziert und diskutiert. Die Bilanzierung und Einordnung dieser Meßkampagnen erfolgt erstmalig und dürfte auch für zukünftige Modellierungsansätze eine brauchbare Basis darstellen.

Über die Auswirkungen sekundärer Entstickungsmaßnahmen auf Staub– und Schwermetallgehalte läßt sich zum momentanen Zeitpunkt nur wenig aussagen, da hierzu mit Ausnahme des Elements Arsen keine Messungen vorliegen. Es kann daher nur eine tendenzielle Einschätzung vorgenommen werden.

5.1 Berechnungsgrundlagen

In einem ersten Schritt werden Staub– und Schwermetallemissionen für ein Steinkohlenkraftwerk, unterschieden nach Feuerungsarten, berechnet. Die Bestimmung der Emissionen aus Braunkohlekraftwerken beschränkt sich zwangsläufig auf Staub, da die für die Schwermetallanalysen notwendigen Annahmen aufgrund fehlender Meßkampagnen nicht getroffen werden können.

Als Rauchgasentschwefelungsverfahren wird eine Kalkwäsche gewählt. Der Rauchgasentschwefelung ist ein trockenes Elektrofilter vorgeschaltet. Das Elektrofilter, wie auch die Rauchgaswäsche, werden durch Trennfunktionen abgebildet, die die Abscheidung der einzelnen Kornfraktionen des Rohgasstaubes sowie des Staubes hinter dem Elektrofilter berücksichtigen.

Die Beurteilung der Abscheideleistung bzw. -wirkung eines Rauchgasreinigungsverfahrens im Feinstaubbereich geschieht mittels sogenannter Fraktionsabscheidegrade, die für die einzelnen Korndurchmesserintervalle angegeben werden. Der Fraktionsabscheidegrad ist das Verhältnis der abgeschiedenen Staubmenge zur Staubmenge des Rohgasstaubes (vor der Rauchgasreinigung). Unter Berücksichtigung des Korngrößenspektrums, das durch den Rückstand R beschrieben wird, gilt:

$$\eta_{(d_{pj})} = \frac{\Delta R_{roh}(d_{pj}) \cdot c_{roh} - \Delta R_{rein}(d_{pj}) \cdot c_{rein}}{\Delta R_{roh}(d_{pj}) \cdot c_{roh}} \quad (5.1)$$

- $\eta_{(d_{pj})}$: Fraktionsabscheidegrad
- d_{pj} : Mittlerer Korndurchmesser des Korndurchmesserintervalls j
- R_{roh} : Rückstand des Rohgasstaubes
- R_{rein} : Rückstand des Reingasstaubes
- c_{roh} : Staubkonzentration vor der Rauchgasreinigung
- c_{rein} : Staubkonzentration nach der Rauchgasreinigung

Der Gesamtabscheidegrad η ist definiert als

$$\eta = 1 - \frac{c_{rein}}{c_{roh}} \quad (5.2)$$

Damit gilt

$$\eta_{(d_{pj})} = 1 - \frac{\Delta R_{rein}(d_{pj})}{\Delta R_{roh}(d_{pj})} \cdot (1 - \eta)$$

Das Verhältnis $\frac{\Delta R_{rein}(d_{pj})}{\Delta R_{roh}(d_{pj})}$ stellt die charakteristische Größe eines Abscheiders dar und wird auch als Trenngrad oder Trennfunktion $T(d_{pj})$ bezeichnet.

$$\eta_{(d_{pj})} = 1 - T(d_{pj}) \cdot (1 - \eta) \quad (5.3)$$

Bei Vorgabe einer Trenngradfunktion, einer beliebigen Rohgaskornverteilung und einem Rohgasstaubgehalt lassen sich die Reingasstaubkornverteilung sowie die Fraktionsabscheidegrade berechnen.

Mit den Fraktionsabscheidegraden der einzelnen Korndurchmesserfraktionen läßt sich der Gesamtabseidegrad für ein Korndurchmesserspektrum $d_{pmax} \geq d_p \geq d_{pmin}$ wie folgt berechnen:

$$\eta = \sum_{d_{pmin}}^{d_{pmax}} \eta(d_{pj}) \cdot R_{roh}(d_{pj}) \quad (5.4)$$

Durch Vorgabe der Anreicherungen von Schwermetallen in den einzelnen Kornbereichen können analog hierzu die Schwermetallgehalte der Reingasstaubkornfraktionen sowie die Schwermetallabscheidegrade ermittelt werden.

Im nachfolgenden werden zuerst drei Basisfälle vorgegeben; Kriterien sind hierbei die Brennstoff- sowie die Feuerungsart. Dies sind im einzelnen:

- Steinkohle, trockener Ascheabzug
- Steinkohle, flüssiger Ascheabzug
- Braunkohle

Den Basisfällen werden zu folgenden Punkten charakteristische Annahmen zugrundegelegt:

- Rohgasstaub- und Schwermetallgehalt
- Rohgasstaubkornverteilungen
- Schwermetallverteilungen auf Kornfraktionen
- Fraktionsabscheidekennlinie (Elektrofilter)
- Fraktionsabscheidekennlinie (Rauchgasentschwefelungswäsche)

In einem weiteren Schritt werden dann die jeweiligen Staub- und Schwermetallgehalte hinter den Rauchgasreinigungskomponenten sowie die Abscheidegrade ermittelt.

Hieran schließt sich eine Analyse der wichtigsten Parameter an, in der die Themenkomplexe Rohgasstaub, Elektrofilter und Rauchgasentschwefelungswäsche gesondert betrachtet werden. Die hierbei gewonnenen Berechnungsergebnisse werden mit den Ergebnissen der Basisfälle verglichen und bewertet.

5.1.1 Annahmen, Basisfälle

Gewählte Schwermetalle

Die Berechnungen werden für die Schwermetalle Cadmium, Blei und Vanadium durchgeführt, weil diese Elemente die einzelnen Gruppen der Klassifizierungsschemata /KLEIN et al. 1975, COLES et al. 1979, MEIJI et al. 1986/ repräsentieren (siehe Kpt. 3.2) und zudem in Meßkampagnen hinreichend genau untersucht wurden.

Vanadium gilt nach /COLES et al. 1979, AHLHEIM et al. 1985/ als ein Element, das im Reingasstaub hinter dem Elektrofilter in nur sehr geringem Maße angereichert vorliegt. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangen /MEIJI et al. 1986/, der Vanadium, gemäß seinem Klassifizierungsschema, der Klasse IIb zurechnet und /KLEIN et al. 1975/, der es zwischen der Klasse I und II ansiedelt. Im Rahmen der Berechnungen repräsentiert Vanadium die Klasse der schwerflüchtigen Elemente.

Cadmium wird von den obengenannten Studien als ein typisches Element angesehen, das sich in Kornfraktionen mit abnehmendem Korndurchmesser anreichert und somit als typischer Vertreter der Klasse II anzusehen ist.

Blei wird von /KLEIN et al. 1975/ der Gruppe II, von /MEIJI et al. 1986/ der Gruppe IIa und von /COLES et al. 1979/ der Gruppe II zugeordnet. Wie das Element Cadmium, gilt es daher als Vertreter der Gruppe von Elementen, die sich in Kornfraktionen mit kleineren Druchmessern anreichern.

Hochflüchtige Schwermetalle, d.h. Elemente, die der Klasse III zugeordnet werden, werden im Rahmen der Berechnungen nicht berücksichtigt, da sie entweder in den bekannten Meß-

kampagnen gar nicht oder nur in unzureichendem Maße untersucht wurden. Die meßtechnische Erfassung der gasförmigen Anteile dieser Elemente ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden.

Rohgasstaubgehalte, Schwermetallgehalte

In Tabelle A9 sind die der Berechnung zugrundegelegten Größen aufgeführt. Die Staub- und Schwermetallgehalte wurden mit dem in Kpt. 4 beschriebenen Modellansatz berechnet. Als mittlere Ascheeinbindungsgrade werden für die Feuerung mit trockenem Ascheabzug (SK-trck.) 20%, für die Feuerung mit flüssigem Ascheabzug (SK-flssg.) 60% und für die Braunkohle (BK) 20% angenommen. Für den Fall der flüssigen Ascheeinbindung wird von einer vollständigen Ascherückführung ausgegangen.

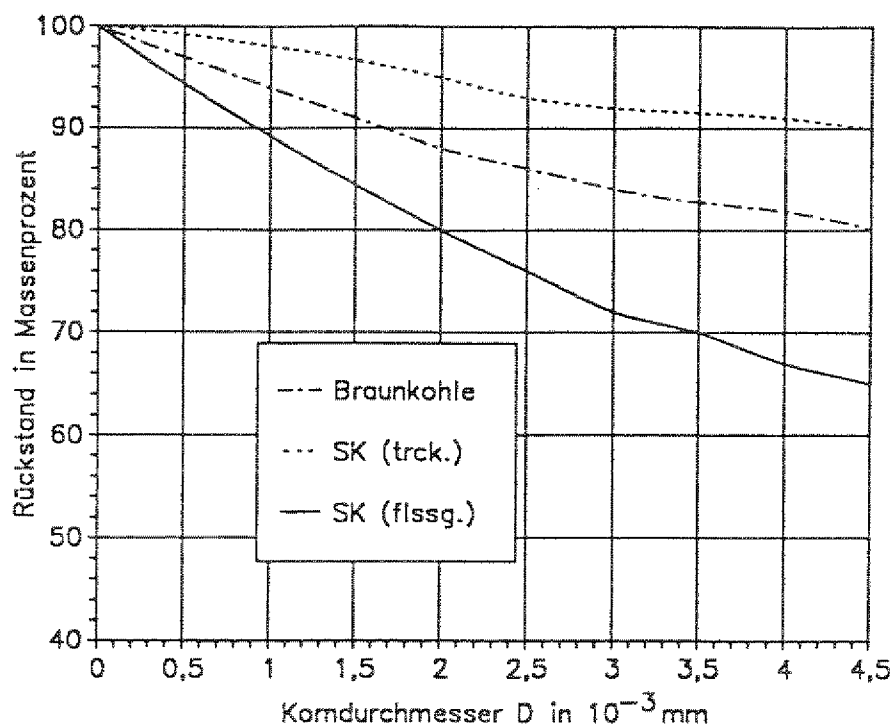


Bild 5.1: Mittlere Korngrößenverteilungen des Rohgasstaubes vor dem Elektrofilter (Basisfall) nach /VDI 1982/

Rohgasstaubkornverteilungen

Die für Sk (flssg.), Sk (trck.) und BK zugrundegelegten Kornverteilungen des Rohgasstaubes vor dem Elektrofilter sind der VDI-Richtlinie 2091 /VDI 1982/ entnommen, in der Kornverteilungsbereiche angegeben sind. Die in Bild 5.1 dargestellten Kornverteilungsverläufe stellen mittlere Verteilungen dar. Die nachfolgenden Betrachtungen beschränken sich auf Korndurchmesserbereiche, deren Partikeldurchmesser kleiner als $4,5 \mu\text{m}$ sind, da einerseits die Schwermetallanreicherungen vorzugsweise in diesen Bereichen stattfinden und andererseits diese Bereiche speziell in einer Meßkampagne /LÜTZKE et al. 1987/ detailliert untersucht wurden.

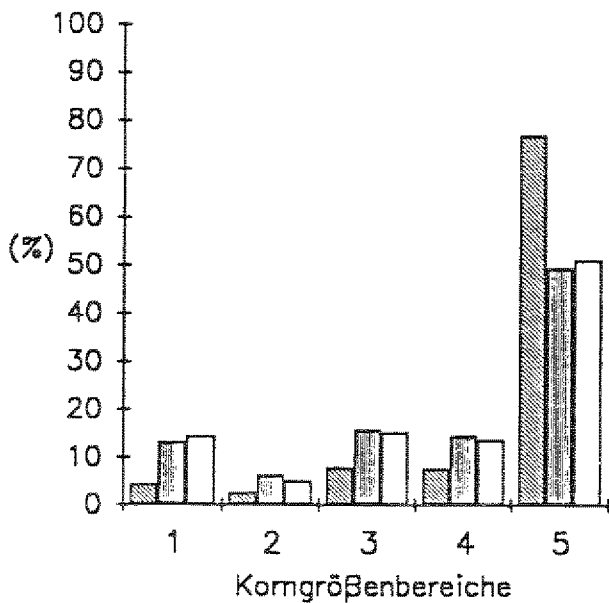
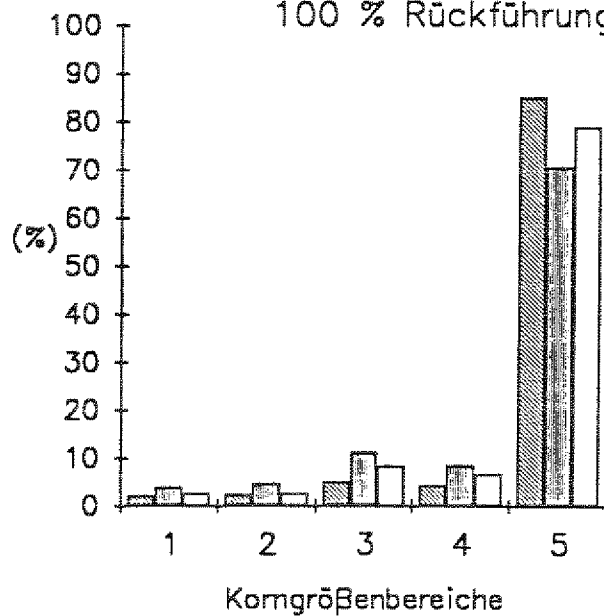
Schwermetallverteilungen

Die Verteilungen der Elementemengen auf einzelne Kornbereiche stammen ebenfalls aus der bereits genannten Studie /LÜTZKE et al. 1987/. Mittels Impaktormessungen wurden dort die Staubgehalte der einzelnen Kornbereiche ermittelt und anschließend die in den einzelnen Kornbereichen befindlichen Schwermetallgehalte festgestellt. Eine Auswertung der Meßergebnisse ist in Bild 5.2 zu sehen, in dem die Elementverteilungen auf die einzelnen Kornbereiche dargestellt sind. Die dort angegebenen prozentualen Werte beziehen sich auf den Elementgehalt des gesamten Rohgasstaubes. Sowohl bei der Trockenfeuerung als auch bei der Schmelzfeuerung liegen die größten Elementanteile im Korngrößenbereich $> 4,5 \mu\text{m}$. Zwischen den Anteilen von Cadmium bzw. Blei und Vanadium zeigen sich Unterschiede. Die Cadmium- und Bleimengen sind in den Korngrößenbereichen 1 bis 4 größer als dies für Vanadium der Fall ist. Vanadium liegt zum überwiegenden Anteil im Korngrößenbereich 5 vor, was auch in Analogie zu den Klassifizierungsschemata steht. Die Unterschiede zwischen den Elementanteilen der Trocken- und Schmelzfeuerung sind erheblich. Aus den Meßergebnissen sowie den angegebenen Randbedingungen lassen sich jedoch keine weiteren Rückschlüsse ziehen.

Filterkennlinie

Die in Bild 5.3 dargestellte und den Berechnungen zugrundegelegte Filterkennlinie stammt aus einer durchgeführten Meßkampagne /LÜTZKE et al. 1987/, in der Staub- und Schwermetallkonzentrationen in drei verschiedenen Kraftwerken gemessen wurden. Die gewählte Filterkennlinie charakterisiert ein trockenes Elektrofilter, das in einem Kraftwerk mit flüssigem Ascheabzug installiert ist. Die gewählte Filterkennlinie bzw. Trennfunktion wird allen drei Fällen, ungeachtet der verschiedenen Rohgasstaubgehalte sowie der Kornverteilungen, zugrun-

Steinkohle (trockener Ascheabzug)

Steinkohle (flüssg. Ascheabzug)
100 % Rückführung

■ Vanadium

■ Cadmium

□ Blei

Bereich 1: $D < 0,55 \mu\text{m}$ Bereich 2: $0,55 \mu\text{m} \leq D < 1,4 \mu\text{m}$ Bereich 3: $1,4 \mu\text{m} \leq D < 2,8 \mu\text{m}$ Bereich 4: $2,8 \mu\text{m} \leq D \leq 4,5 \mu\text{m}$ Bereich 5: $D > 4,5 \mu\text{m}$

Bild 5.2: Mittlere Elementverteilungen in (%) auf einzelne Korngrößenbereiche des Rohgasstaubes (Basisfall) nach /LÜTZKE et al. 1987/

de gelegt. Bei einer solchen Betrachtungsweise wird unterstellt, daß die bei der Auslegung eines Elektrofilters getroffenen Annahmen (Rohgasstaubgehalt, Unverbranntes, CO_2 – Gehalt des Rauchgases etc.), die in der Praxis für jedes Kraftwerk individuell berücksichtigt werden müssen, eingehalten werden. Die gewählte Vorgehensweise besitzt den Vorteil, die Auswirkungen unterschiedlicher Charakteristika (Schwermetallverteilungen auf einzelne Kornfraktionen)

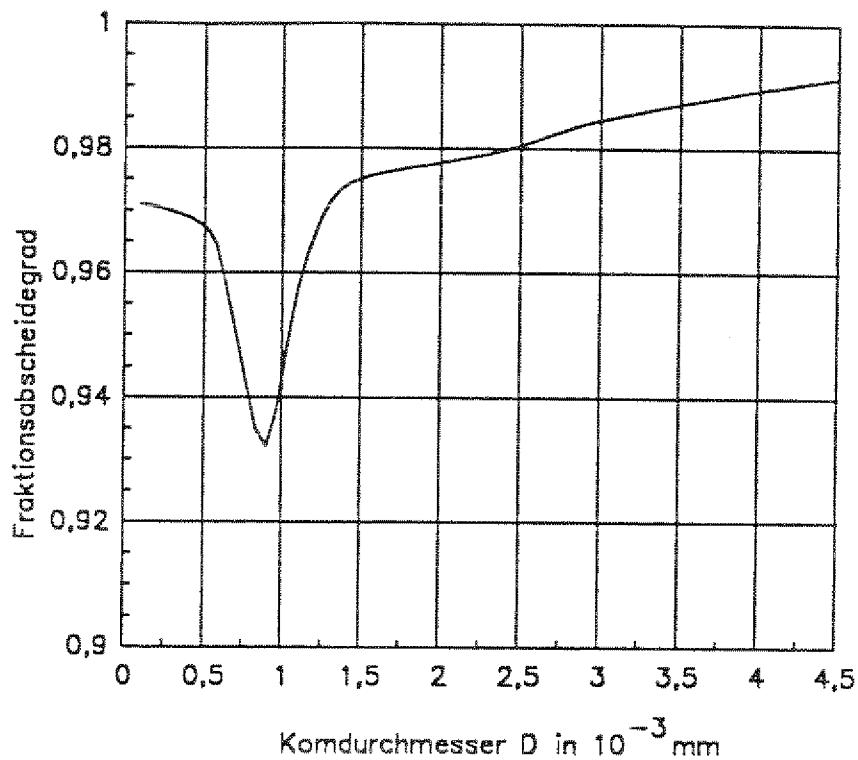


Bild 5.3: Filterabscheidekennlinie (Basisfall) /LÜTZKE et al. 1987/

der einzelnen Kraftwerkstypen herauszuarbeiten, die sonst durch die Annahmen unterschiedlicher für jedes Kraftwerk individuell dimensionierten Filterkennlinien verwischt würden. Für einen Korndurchmesser von $> 4,5 \mu\text{m}$ wird mit einem mittlerem Fraktionsabscheidegrad von 99,8 % gerechnet.

REA-Kennlinie

Die in Bild 5.4 dargestellte Fraktionsabscheidekennlinie stammt aus einer theoretischen Untersuchung von /HÖVELMANN 1987/ und gilt für einen mit insgesamt 6 Sprühebenen dimensionierten Absorberturm. Die Fraktionskennlinie, auf der Basis der Stoßabscheidungs- theorie ermittelt, wurde im oberen Verlauf modifiziert, indem der Kurvenverlauf sich einer vollständigen Abscheidung asymptotisch nähert. Ein vollständige Abscheidung liegt bei einem Korndurchmesser von $1 \mu\text{m}$ vor. Die von /HÖVELMANN 1987/ getroffenen Annahmen sowie die Modifikation des Kurvenverlaufes werden in Kpt. 5.4.1 diskutiert.

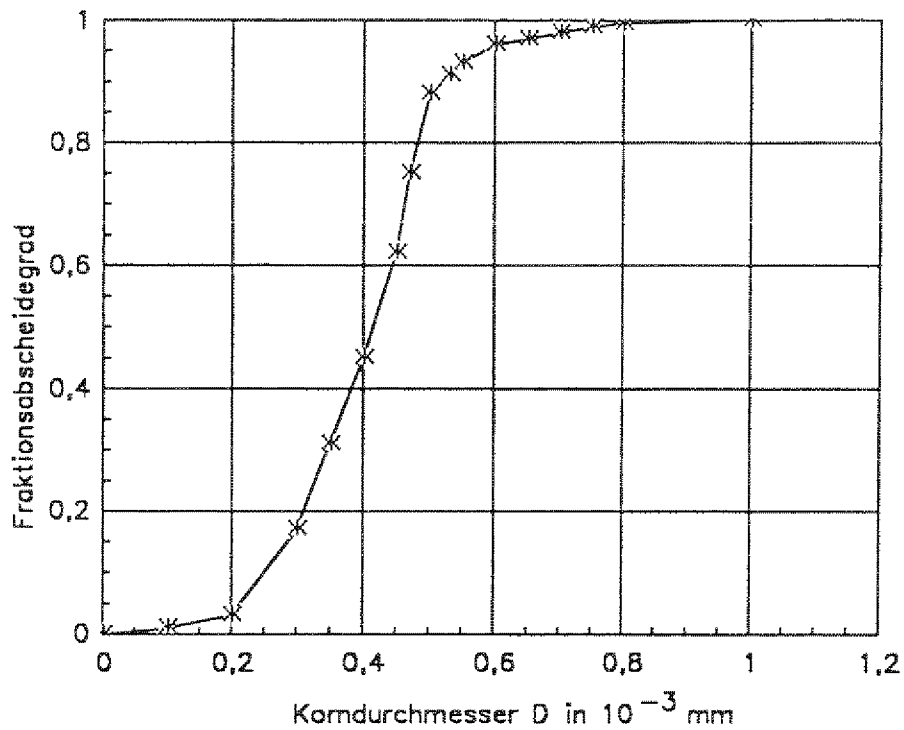


Bild 5.4: REA–Fraktionsabscheidekennlinie (modifiziert) nach /HÖVELMANN 1987/ (Basisfall)

5.1.2 Ergebnisse

Auf der Grundlage der vorgestellten Gleichungen sowie der zuvor beschriebenen Annahmen lassen sich die Zustände des Rauchgasstaubes hinter den Rauchgasreinigungskomponenten berechnen. Ermittelt werden im einzelnen Staub-, Schwermetallgehalte, Kornverteilungen, Abscheidegrade und Schwermetallverteilungen.

Staub

In Bild 5.5 sind die berechneten Gesamtabscheidegrade sowie die Staubbeladung des Rauchgases vor und hinter dem Elektrofilter bzw. der REA dargestellt. Die Staubgehalte hinter dem

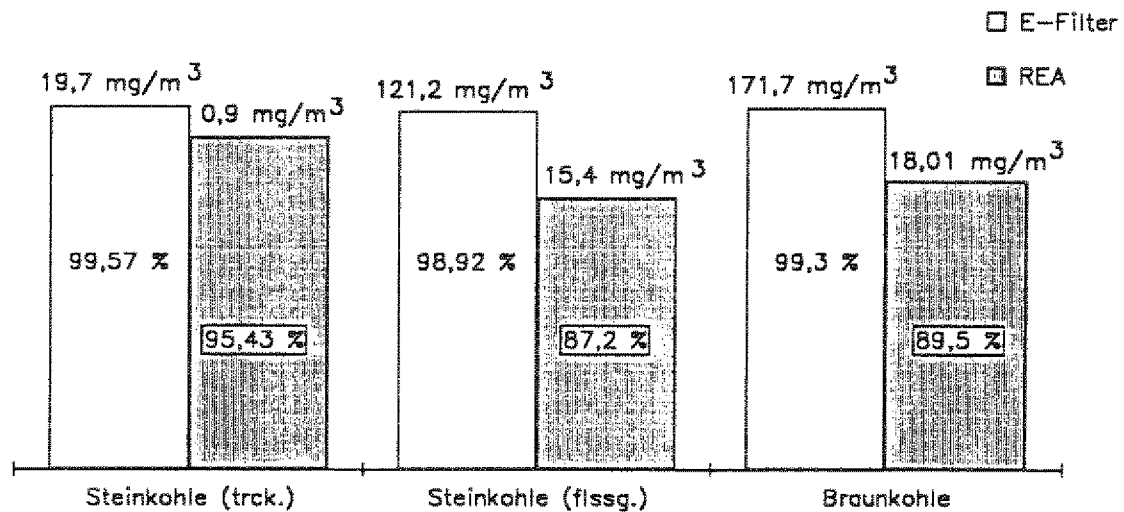


Bild 5.5: Staubgehalte des Reingases sowie Staubabscheidegrade (Elektrofilter, REA) (Basisfälle)

Elektrofilter liegen je nach Feuerungsart in einem Bereich von ca. 20 – 122 mg/m^3 (i.N. trck.). An den Gesamtabseidegraden des Elektrofilters läßt sich die Effizienz dieser Rauchgasreinigungskomponente in Verbindung mit den Kornverteilungen der Rohgasstäube ablesen. Erwartungsgemäß ergibt sich für die Feuerung mit flüssigem Ascheabzug wegen der feinen Kornverteilung des Rohgasstaubes der schlechteste Abscheidegrad. Der Grenzkorndurchmesser des hinter dem E-Filter vorliegenden Staubes beträgt für den Fall des flüssigen Ascheabzugs 1,2 μm , während er für den trockenen Ascheabzug und der Braunkohle bei 2,47 μm bzw. 1,45 μm liegt. Durch die Rauchgasentschwefelungsanlage wird der Staubgehalt nochmals drastisch reduziert, so daß die in der Großfeuerungsanlagenverordnung /GFAVO 1983/ vorgeschriebenen Grenzwerte (siehe Kpt. 1.4) weit unterschritten werden. Die berechneten Staubgehalte liegen in einem Bereich von 0,9 – 15,4 mg/m^3 (i.N. trck.). In Abhängigkeit von den hinter dem E-Filter vorliegenden Kornverteilungen fallen die Gesamtabseidegrade der REA unterschiedlich aus. In allen Fällen liegen sie unterhalb den Gesamtabseidegraden, die für das Elektrofilter ermittelt wurden. Wie beim E-Filter ist der Abscheidegrad für Sk-(flssg.) am schlechtesten und liegt um ca. 10% niedriger als der Gesamtabseidegrad des Elektrofilters. Die Grenzkorndurchmesser der hinter der REA vorliegenden Stäube unterscheiden sich für die drei Fälle kaum voneinander und liegen bei ca. 0,2 μm .

		Steinkohle mit trockenem Ascheabzug	Steinkohle mit flüssigem Ascheabzug	Braunkohle
Staubgehalt nach dem (mg/m ³) Elektrofilter		19,7	121,2	171,7
$\eta_{\text{ges}}(\text{Staub})$ E-Filter in (%)		99,57	98,92	99,3
Elementkonzentrationen nach dem Elektrofilter in (µg/m ³)	Cd	1,4	1,6	—
	Pb	31,0	132,0	—
	V	17,0	37,0	—
$\eta_{\text{ges}}(\text{Element})$ E-Filter in (%)	Cd	98,7	99,1	—
	Pb	98,7	99,3	—
	V	99,3	99,4	—
Staubgehalt nach der REA in (mg/m ³)		0,9	15,4	18,01
$\eta_{\text{ges}}(\text{Staub})$ REA in (%)		95,43	87,20	89,50
$\eta_{\text{ges}}(\text{Element})$ REA in (%)	Cd	79,61	89,2	—
	Pb	76,04	90,3	—
	V	85,9	89,9	—

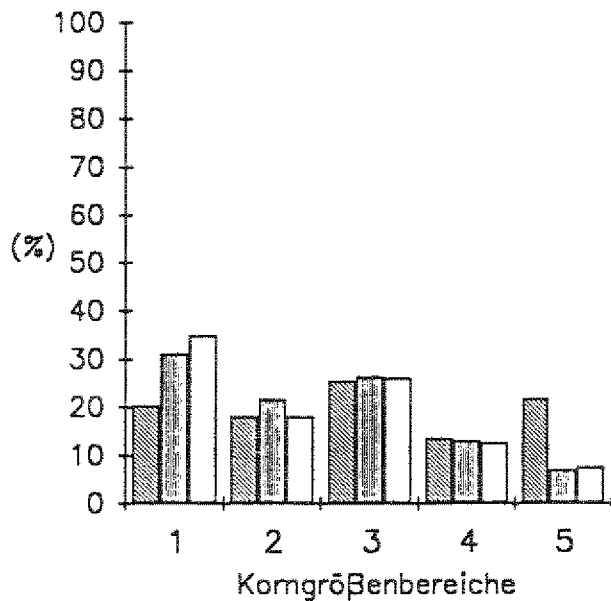
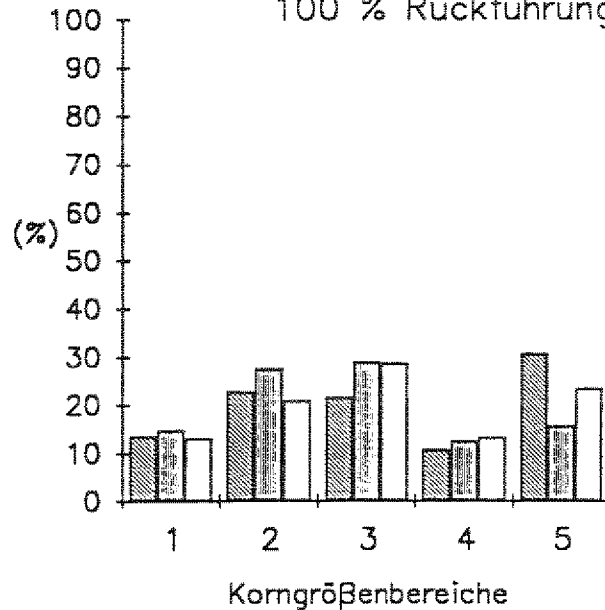
Tabelle 5.1: Elementabscheidegrade und –konzentrationen hinter dem Elektrofilter und der REA (Basisfälle)

Schwermetalle

Die Ergebnisse der Berechnung für die Elemente Cadmium, Blei und Vanadium sind in Tabelle 5.1 festgehalten. Die Schwermetallabscheidegrade liegen für den Fall der Steinkohle mit trockenem Ascheabzug unterhalb des Staubgesamtabscheidegrades. Je größer die Anreicherung in den Fraktionen mit kleinerem Durchmesser, umso niedriger ist der Abscheidegrad der Elemente. Wie in Bild 5.2 zu sehen ist, liegen für SK-flssg. die Hauptanteile der Elementfrachten in den Bereichen größerer Korndurchmesser. Da der Abscheidegrad des Elektrofilters in diesen Bereichen am höchsten ist, liegt auch der Gesamtabscheidegrad entsprechend hoch. In dem vorliegenden Fall liegt er für alle Elemente sogar über dem Staubgesamtabscheidegrad.

Die prozentuale Verteilung der Elemente auf einzelne Kornbereiche hinter dem Elektrofilter ist, verglichen mit der Verteilungsstruktur die vor dem E-Filter vorliegt, stark verändert, wie in Bild 5.6 zu sehen ist. Die drastischen Konzentrationsgefälle hin zu Kornbereichen mit

Steinkohle (trockener Ascheabzug)

Steinkohle (flüssg. Ascheabzug)
100 % Rückführung

■ Vanadium

▨ Cadmium

□ Blei

Bereich 1: $D < 0,55 \mu\text{m}$ Bereich 2: $0,55 \mu\text{m} \leq D < 1,4 \mu\text{m}$ Bereich 3: $1,4 \mu\text{m} \leq D < 2,8 \mu\text{m}$ Bereich 4: $2,8 \mu\text{m} \leq D \leq 4,5 \mu\text{m}$ Bereich 5: $D > 4,5 \mu\text{m}$

Bild 5.6: Elementverteilungen in (%) auf einzelne Korngrößenbereiche des Reingasstaubes hinter dem Elektrofilter (Basisfälle)

größeren Durchmessern bestehen nun nicht mehr. Je nach Element und Feuerungsart sind nunmehr Verschiebungen zu kleineren Kornbereichen zu beobachten (z.B. Pb, Cd) oder eine näherungsweise gleiche Verteilung auf die einzelnen Kornbereiche. Derartige Verteilungskonstellationen besitzen einen großen Einfluß auf die nachfolgende Abscheidung durch die REA-Wäsche.

So liegt der Abscheidegrad der REA für Blei im Fall der Steinkohle mit trockenem Ascheabzug um fast 20% niedriger als der vergleichbare Staubgesamtabscheidegrad. Für die Elemente Cadmium und Vanadium gilt ähnliches. Für die Steinkohlenfeuerung mit flüssigem Ascheabzug sind die Elementabscheidegrade größer als der REA-Staubabscheidegrad. Verantwortlich hierfür sind die unterschiedlichen Elementverteilungsstrukturen des Rohgasstaubes.

5.2 Rohgasstaub

Im folgenden wird zunächst der Einfluß der Rohgasstaubkornverteilung analysiert. Schwerpunkt bilden hierbei die Verteilungsbandbreiten. Für den Fall der Steinkohlenfeuerung mit flüssigem Ascheabzug werden exemplarisch Berechnungen durchgeführt und Auswirkungen auf Staub und Schwermetalle untersucht.

Kombiniert man Kornverteilungen mit Schwermetallverteilungen, wie sie in den Basisfällen zugrundegelegt werden, stellen sich für die Kornfraktionen veränderte Schwermetallgehalte ein. In diesem Fall stellt sich die Frage, inwieweit dies mit der gültigen Anteicherungstheorie vereinbar ist. Nach Diskussion bestehender Ansätze, die die Anreicherung zum Inhalt haben, wird zur Klärung dieser Problematik ein Anreicherungsmodell von /SMITH 1980/ herangezogen. Auch wenn Aussagen aufgrund fehlender Meßkampagnen nur begrenzt möglich sind, stellt diese Vorgehensweise eine Weiterentwicklung dar, da erstmalig ein Anreicherungsmodell als Hilfsmittel zur Emissionsabschätzung eingesetzt wird. Aus den erhaltenen Ergebnissen und Erfahrungen lassen sich auch Schlüsse ziehen, welche Schwerpunkte im Rahmen zukünftiger Schwermetallmeßkampagnen gesetzt werden sollten.

5.2.1 Rohgasstaubkornverteilung

Eine für die im nachfolgenden angestellten Berechnungen wichtige Einflußgröße stellt die Kornverteilung des Rohgasstaubes dar. Sie ist zudem bei der Auslegung eines Elektrofilters ein wichtiges Kriterium, weil sie die Wanderungsgeschwindigkeit des Staubes und damit auch den Abscheidegrad maßgeblich beeinflusst. Durch die Kornverteilung des Rohgasstaubes ist mit Kenntnis der Elektrofilterabscheidekennlinie die Kornverteilung hinter dem Elektrofilter festgelegt, welche wiederum für die Abscheidung des REA-Absorbers von entscheidender Bedeutung ist.

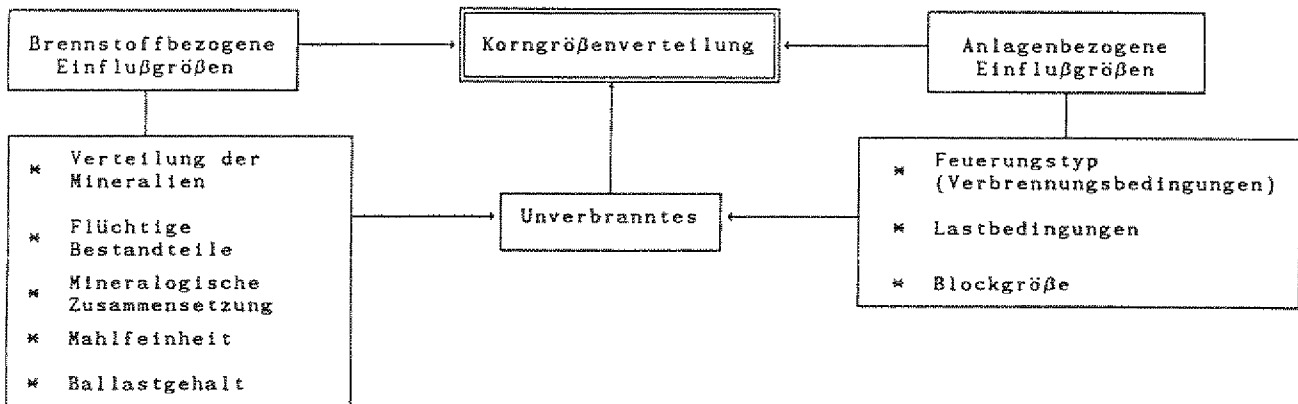


Bild 5.7: Einflußgrößen auf die Kornbildung nach /GUMZ et al. 1955, TAUBER 1988/

Die Einflußgrößen, die auf die Kornverteilungsspektren einwirken, sind in Bild 5.7 dargestellt und werden nach /TAUBER 1988/ in brennstoff- sowie anlagenbezogene Parameter unterteilt. Die unter diesen beiden Oberbegriffen zusammengefaßten Kriterien sind wiederum miteinander verknüpft. Lastbedingungen und Mahlfineinheit beeinflussen den Gehalt an Unverbranntem, der bei der Staubkornbildung während der Verbrennung eine Rolle spielt. (vgl. Kpt. 3)

Die Mahlfineinheit der Kohle ist von der Zündwilligkeit des jeweiligen Kohletyps abhängig; d.h. eine schlechte Zündwilligkeit kann durch eine Vergrößerung der Reaktionsoberflächen, also eine feinere Aufmahlung kompensiert werden.

Weiterhin ist anzumerken, daß bei der Staubfeuerung mit flüssigem Ascheabzug auch der Grad der Ascherückführung einen Einfluß auf die Kornbildung ausübt. /VDI 1975, VGB 1955/.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß die Korngrößenverteilung durch eine Vielzahl von Einflußparametern eingestellt wird, eine Quantifizierung dieser Parameter jedoch kaum möglich ist /TAUBER 1988/.

Eine weiterer Aspekt, der bei der Bestimmung von Staub- und Schwermetallemissionen eine Rolle spielt, sind Schwankungen der Korngrößenverteilung während des Kraftwerkbetriebes.

Messungen /TAUBER 1988/, die an einem Steinkohlekraftwerk mit flüssigem Ascheabzug durchgeführt wurden, lassen den Schluß zu, daß diese gering sind. Es wurden an jeweils 2 Tagen unter vergleichbaren Bedingungen Kornverteilungen des Rohgasstaubes gemessen; der Anteil des Flugstaubes ($\leq 10 \mu\text{m}$) schwankte innerhalb eines Tages nur sehr geringfügig. Die Differenz zwischen den mittleren Kornverteilungen an beiden Meßtagen lag bei ca. 10 %. Während der Meßkampagne wurde eine Kohlesorte verfeuert.

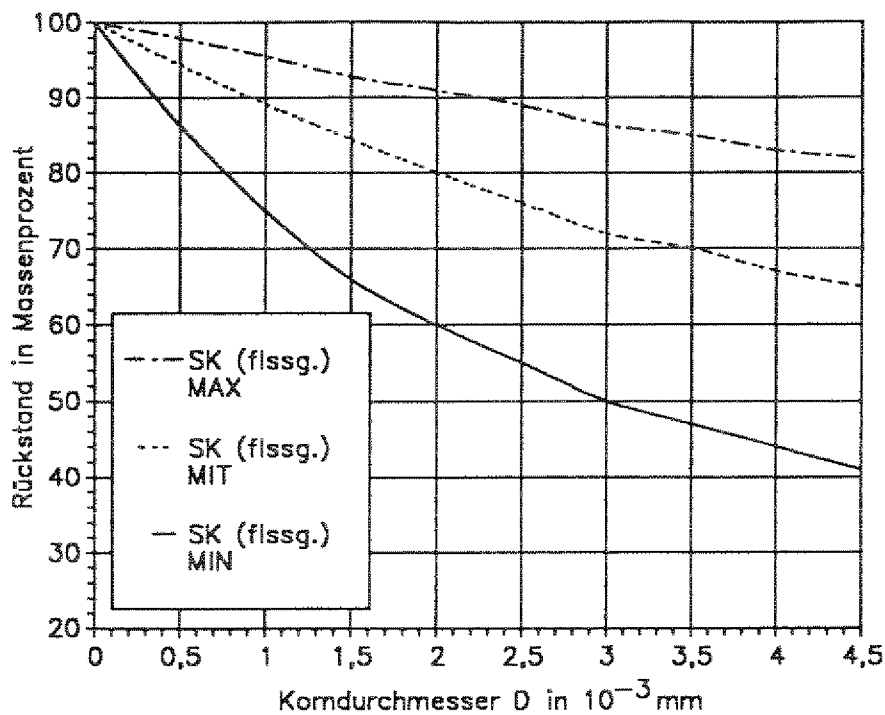


Bild 5.8: Bandbreiten von Korngrößenverteilungen (Rohgasstaub) für SK-Schmelzfeuerungen /VDI 1982/

Variieren der Kornverteilung des Rohgasstaubes

Um den Einfluß der Kornverteilungen des Rohgasstaubes auf die hinter dem Elektrofilter und der Rauchgasentschwefelungsanlage vorliegenden Staubgehalte zu verdeutlichen, werden für den Fall der Steinkohle mit flüssigem Ascheabzug die obere (MAX) und untere Grenzkurve (MIN) des in /VDI 1982/ angegebenen Kornverteilungsbereichs für die Rechnung gewählt. (Bild 5.8) Alle anderen Parameter, wie Staubgehalt, Filter- und REA-Kennlinie werden aus der vorherigen Rechnung (Basisfälle) unverändert übernommen. Bei dieser Vorgehensweise wird unterstellt, daß die bei der Auslegung des Elektrofilters zugrundegelegten Betriebsbe-

dingungen (Staubgehalt, maximal zulässiger Gehalt an Unverbranntem, Rauchgasmenge etc.) eingehalten werden. Für den Staub und die Schwermetalle errechnen sich jeweils hinter den Rauchgasreinigungskomponenten folgende Zustände:

Staub

Für die obere Grenzkurve (Rückstand = 82% bei $D \leq 4,5 \mu\text{m}$) erhält man einen Staubgehalt hinter dem Elektrofilter von 72 mg/m^3 und hinter der REA von $5,4 \text{ mg/m}^3$. Die Gesamtab-scheidegrade des Elektrofilters sowie der REA betragen 99,36 % bzw. 92,44 %. Für den Fall der unteren Grenzkurve (Rückstand = 41% bei $D \leq 4,5 \mu\text{m}$) errechnen sich Staubgehalte von $211,3 \text{ mg/m}^3$ hinter dem Elektrofilter und $37,8 \text{ mg/m}^3$ hinter der REA. Die Gesamtab-scheidegrade betragen 98,13 % (Elektrofilter) bzw. 82,11 % (REA).

Wie bereits diskutiert, sind derartige Schwankungen innerhalb eines Kraftwerkes nicht zu erwarten. Zudem ist das Elektrofilter den innerhalb eines Kraftwerkes vorliegenden Bedingungen angepaßt. Bemerkenswert ist der Staubgehalt hinter der REA, der im Fall der unteren Grenzkurve das sechsfache des Wertes der oberen Grenzkurve beträgt. Die Veränderung des Korngrößenspektrums übt auf die REA einen weitaus größeren Einfluß aus, weil diese in der Regel lediglich für eine SO_2 - Abscheidung und nicht für eine Staubabscheidung ausgelegt ist. (vgl. Kpt. 5.4)

Es wird deutlich, daß die Annahme eines Korngrößenspektrums für einen Brennstoff in Abhängigkeit einer Feuerungsart einen großen Einfluß auf die nachgeschalteten Rauchgasreinigungssysteme und somit auf die den Kamin verlassenden Emissionen ausübt. Im Hinblick auf die Formulierung von Emissionsfaktoren sind diese Einflüsse zu berücksichtigen.

Schwermetalle

Setzt man im Fall der Schwermetalle die gleichen Mengen und Verteilungen wie bei der mittleren Kornverteilung voraus, so stellt sich erwartungsgemäß keine Veränderung ein, weil bei dieser Betrachtungsweise kein direkter Zusammenhang zwischen Schwermetallverteilung und Kornverteilung besteht. Jedoch sind die Schwermetallkonzentrationen des Gesamtstaubes wie auch der einzelnen Kornfraktionen andere. In Bild 5.9 sind die Vanadiumanreicherungsfaktoren der einzelnen Kornbereiche für die 3 Rohgasstaubkornverteilungen dargestellt. Die Anreicherungsfaktoren werden gebildet, indem auf die Konzentration des Kornbereichs 5 ($> 4,5 \mu\text{m}$) bezogen wird. D.h. der Anreicherungsfaktor dieses Kornbereichs ist definitionsge-

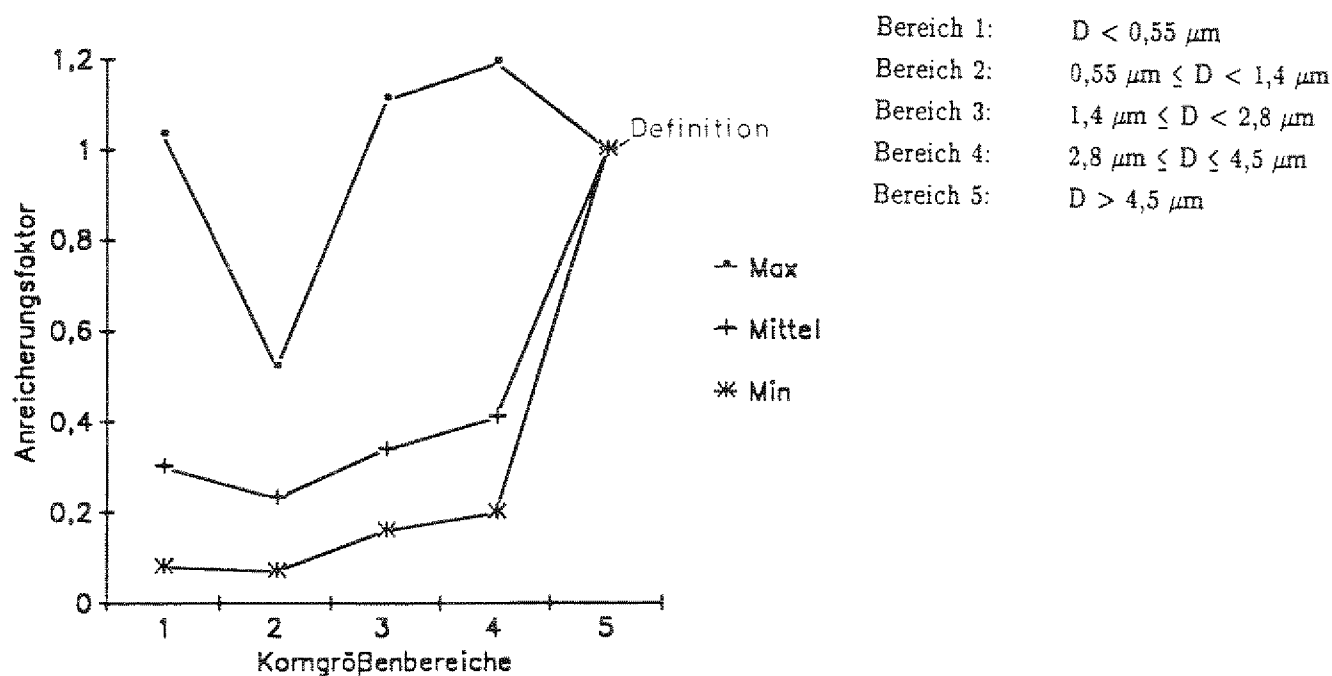


Bild 5.9: Anreicherungs-faktoren (Vanadium) in Kornfraktionen (Rohgasstaub) für unterschiedliche Kornverteilungen (MIN, MIT, MAX)

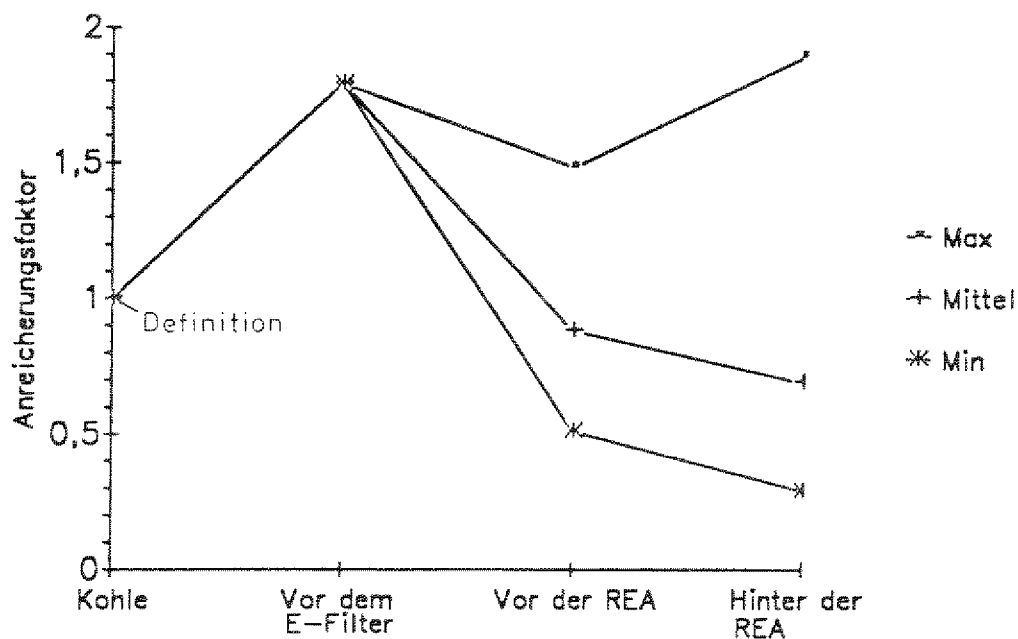


Bild 5.10: Anreicherungs-faktoren (Vanadium) hinter den Rauchgasreinigungs-komponenten in Abhängigkeit von der Kornverteilung (MIN, MIT, MAX)

mäß 1. Im Fall der oberen Grenzkurve (MAX) ist der Absolutgehalt des Kornbereichs 5 sehr groß, dementsprechend niedriger liegt der Vanadiumkonzentrationswert. Die absoluten Staubanteile der anderen Kornfraktionen sind im Vergleich hierzu eher gering, so daß die Elementkonzentrationen dementsprechend größer sind. Im Fall der mittleren und unteren Kornverteilung liegen die Verhältnisse genau umgekehrt vor, da die Massenanteile der Kornbereiche kleinerer Durchmesser größer sind. Verglichen mit dem Kornbereich 5, ist in den Kornbereichen mit kleineren Durchmessern eine "Entreicherung" festzustellen. Inwieweit die Anreicherungen mit der Theorie des Verhaltens der Spurenelemente während der Verbrennung sowie der Staubkornbildung in Einklang steht, wird in den nachfolgenden Abschnitten diskutiert. Es bleibt festzuhalten, daß die Angabe von Konzentrationen für einzelne Kornbereiche ohne Angabe der Rohgaskornverteilung bzw. der Rückstände der einzelnen Kornbereiche, wie in vielen Studien üblich, kein ausreichendes Beurteilungskriterium für die Anreicherungsproblematik darstellen kann.

In Bild 5.10 sind die V-Anreicherungsfaktoren der drei Kornverteilungen nach dem Kessel, dem Elektrofilter und der Rauchgasentschwefelungsanlage dargestellt. Definitionsgemäß werden die Konzentrationen auf den Elementgehalt der in der Rohkohle befindlichen Asche bezogen, so daß die Kohle einen Anreicherungsfaktor von 1 besitzt. Bezogen auf den Gesamtstaubgehalt wird für alle 3 Fälle die gleiche Elementmenge angenommen. Die unterschiedlichen Kornverteilungen beeinflussen die Anreicherungsfaktoren in beträchtlichem Maße und verdeutlichen den Einfluß der Rauchgasreinigungskomponenten und der Korngrößenverteilungen. Hinter dem Elektrofilter liegt für den Fall der oberen Grenzkurve eine Anreicherung von ca. 1,5 vor, während sie für die untere Grenzkurve 0,51 beträgt. Hinter der REA ist die Differenz der beiden Faktoren noch größer. Jedoch müssen die Anreicherungsfaktoren hinter der REA auch in Zusammenhang mit den Absolutmengen des Elements beurteilt werden, die nur sehr gering sind. Dementsprechend dürfen diese Anreicherungsfaktoren nicht überinterpretiert werden.

5.2.2 Schwermetallanreicherungen in Kornfraktionen

Wie bereits in Kpt. 3 diskutiert, ist das Verhalten von Spurenelementen während und nach der Verbrennung von vielen Einflußfaktoren abhängig und muß zudem in Zusammenhang mit den Staubkornbildungsmechanismen gesehen werden. Eine geschlossene und alle Parameter berücksichtigende theoretische Beschreibung der Anreicherung ist nicht möglich. In der Ver-

gangenheit sind zur Beschreibung der Anreicherung einige Ansätze vorgeschlagen worden, die jedoch nicht den Gesamtzusammenhang sondern nur Einzelaspekte (z.B. Verdampfung von Schwermetallen und -verbindungen) berücksichtigen. Zur Beschreibung bieten sich prinzipiell zwei Möglichkeiten an; zum einen die theoretische Beschreibung der einzelnen Mechanismen und zum anderen die Auswertung durchgeführter Meßkampagnen, deren Ergebnisse zur Formulierung eines allgemeingültigen Anreicherungsmechanismus in Abhängigkeit der wichtigsten Parameter genutzt werden können.

Im nachfolgenden werden theoretische Ansätze zur Beschreibung des Verhaltens von Spurenelementen während des Verbrennungsprozesses kurz skizziert, die in einigen Studien verwendet wurden. In einem weiteren Schritt wird die Möglichkeit der Herleitung von allgemeinen Zusammenhängen mit Hilfe von Meßergebnissen beschrieben und die damit verbundenen Probleme diskutiert.

5.2.2.1 Theoretische Ansätze

Siedepunkt

Viele der Schwermetalle bzw. deren Verbindungen besitzen einen Siedepunkt, der unterhalb des in Staubfeuerungen vorliegenden Temperaturbereichs liegt. (Bild 5.11) Nimmt man lediglich den Siedepunkt als Kriterium einer möglichen Verdampfung, so müßten derartige Schwermetalle vollständig in den dampfförmigen Zustand übergehen. Andere Elemente besitzen einen Siedepunkt, der oberhalb dieses Temperaturbereichs liegt und können demzufolge nicht verdampfen. Geht man von der Annahme aus, daß der Verdampfungs-/Kondensationsmechanismus Voraussetzung für die Anreicherung ist, dürften letztere Elemente nicht angereichert in den verschiedenen Kornfraktionen vorliegen. Messungen /AHLHEIM et al. 1985/ belegen jedoch, daß dies nicht der Praxis entspricht und somit der Siedepunkt nicht als alleiniges Kriterium für den Übergang in die dampfförmige Phase angeführt werden kann. /SMITH 1980/ führt die Widersprüche auf eine reduzierende Rauchgasatmosphäre zurück, die zu Beginn der Verbrennung vorliegt. Desweiteren sind die Zusammensetzungen der vorliegenden Schwermetallverbindungen unbekannt, deren Siedepunkte sich von denen der eigentlichen Elemente sehr unterscheiden können. Darüber hinaus stellt die Angabe einer Verbrennungstemperatur nur einen mittleren Wert dar und Schwankungen sowohl oberhalb als auch unterhalb dieses Wertes sind nicht auszuschließen.

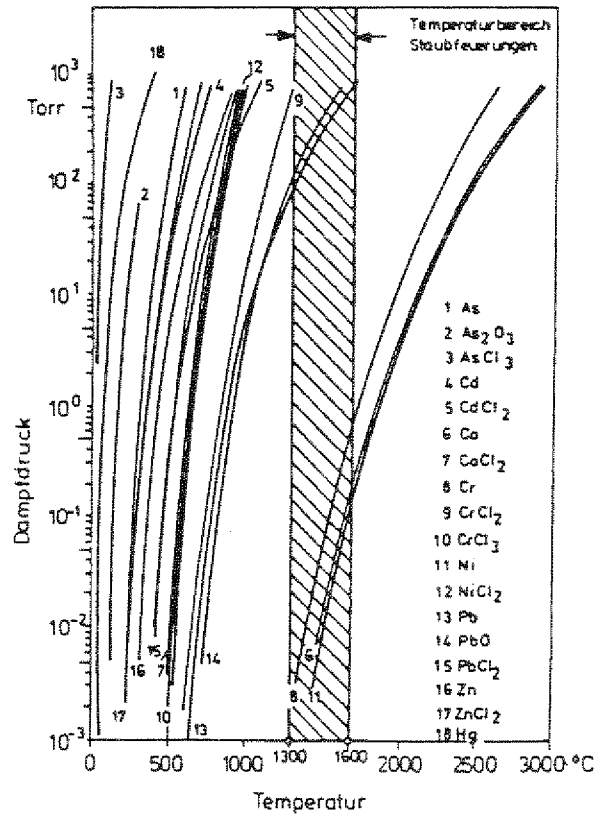


Bild 5.11: Dampfdruckkurven von Spurenelementen und deren Verbindungen
/TAUBER 1988/

In einer Untersuchung von /KAMM 1988/ wird das Verhalten von Thallium bei der Zementherstellung untersucht. Das im Rohstoff enthaltene Thallium gelangt in den Ofen und verdampft. Das Rauchgas wird anschließend zur Vorwärmung des Rohmehls benutzt, wobei es zur Kondensation des Thalliums kommt und sich ein innerer Thalliumkreislauf bildet. Für die Beschreibung des Kondensationsvorganges wird ein Modell vorgeschlagen, mit dem es möglich ist, mit Hilfe der Sättigungskonzentration als Funktion der Temperatur sowie der Clausius-Clapeyronschen Gleichung eine Beziehung aufzustellen, die den Zusammenhang zwischen der Taupunkttemperatur des Schwermetалldampfes und der Schwermetallkonzentration beschreibt. Aus dem theoretischen Verlauf der Taupunkttemperatur wird dann mit einer Funktion, die den Zusammenhang zwischen Sättigungskonzentration und Temperatur beschreibt, für jede Temperatur bei vorgebenem Thalliummassenstrom das Verhältnis der kondensierten bzw. dampfförmigen Thalliummasse berechnet. Über die Art und Weise der Anreicherung in einzelnen Kornbereichen wird keine Aussage getroffen.

Mathematische Beschreibung von Konzentrationen in Abhängigkeit vom Korndurchmesser

Erste theoretische Ansätze wurden von /FLAGAN et al. 1976/ und /NATUSCH et al. 1974/ entwickelt, die, wie durch Messungen /SMITH 1980/ gezeigt wurde, nur eine unzureichende Abbildungsmöglichkeit darstellen.

/SMITH 1980/ erstellte ein weiterführendes Modell, das nicht nur den Verdampfungs-/Kondensationsmechanismus sondern auch den Vorgang der Kornbildung der feinen Kornfraktionen (Ballooning) berücksichtigt. Diesem Modell liegt die Annahme zugrunde, daß die Elementgesamtkonzentration sich aus der Konzentration des Kerninnern (Matrix) c_m sowie der Oberfläche (Surface) c_s zusammensetzt. Ausgehend von einem kugelförmigen Korn, errechnet sich die Gesamtkonzentration c_i eines Korns zu

$$c_i = \frac{c_{im} \cdot \rho_{im} \cdot (d - 2L)^3 + c_{is} \cdot \rho_{is} \cdot d^3 - c_{is} \cdot \rho_{is} \cdot (d - 2L)^3}{\rho_{im} \cdot (d - 2L)^3 + \rho_{is} \cdot d^3 - \rho_{is} \cdot (d - 2L)^3} \quad (5.6)$$

- c_i : Gesamtkonzentration des Elements i eines Korns
- c_{im} : Konzentration des Kerninnern (Matrix)
- c_{is} : Konzentration der Oberfläche (Surface)
- L : Grenzschichtdicke
- ρ_{im} : Dichte der Matrix
- ρ_{is} : Dichte der Oberfläche
- d : Partikeldurchmesser

Die obige Gleichung gilt für $d > 2L$.

Für den Fall, daß $d = 2L$ ist, wird $c_i = c_{is}$ angenommen. Die Konzentration dieses Kornspektrums verläuft konstant. In diesem Punkt unterscheidet sich das SMITH – Modell von den zuerst entwickelten Modellen /FLAGAN et al. 1976, NATUSCH et al. 1974/, die mit kleiner werdenden Korndurchmesser eine nach dem Verdampfungs-/Kondensationsmechanismus ständig steigende Konzentration angegeben. Messungen von /SMITH 1980/ zeigten jedoch, daß die Konzentrationen im Feinstkornbereich nahezu konstant sind, wofür der Ballooning-Mechanismus (Kpt. 3.1) verantwortlich ist.

Ist die Gesamtkonzentration c_i gleich der Oberflächenkonzentration c_{is} liegt kein Elementgehalt innerhalb des Korns bzw. der Matrix mehr vor. Das in der Kohle befindliche Element ist vollkommen verdampft und anschließend kondensiert. Für den Fall großer Korndurchmesser, kann die Konzentration der Schale vernachlässigt werden, so daß die Elementkonzentration sich ausschließlich im Kerninnern befindet und es gilt $c_i \approx c_{im}$.

Nimmt man an, daß $\rho_m = \rho_s$ gilt, vereinfacht sich die Gleichung zu

$$c_i = \frac{c_{is} \cdot d^3 + (c_{im} - c_{is}) \cdot (d - 2L)^3}{d^3} \quad (5.7)$$

Der vereinfachten Gleichung liegt zugrunde, daß die Schalendicke unabhängig vom Korndurchmesser ist. Smith formulierte eine Beziehung, in der diese Abhängigkeit berücksichtigt wird, indem die Schalendicke als umgekehrt proportional zum Korndurchmesser angenommen wird (Bild 5.12). Messungen zeigten jedoch, daß mit diesem Ansatz der Anreicherungseffekt in den kleinen Kornfraktionen unterschätzt wird.

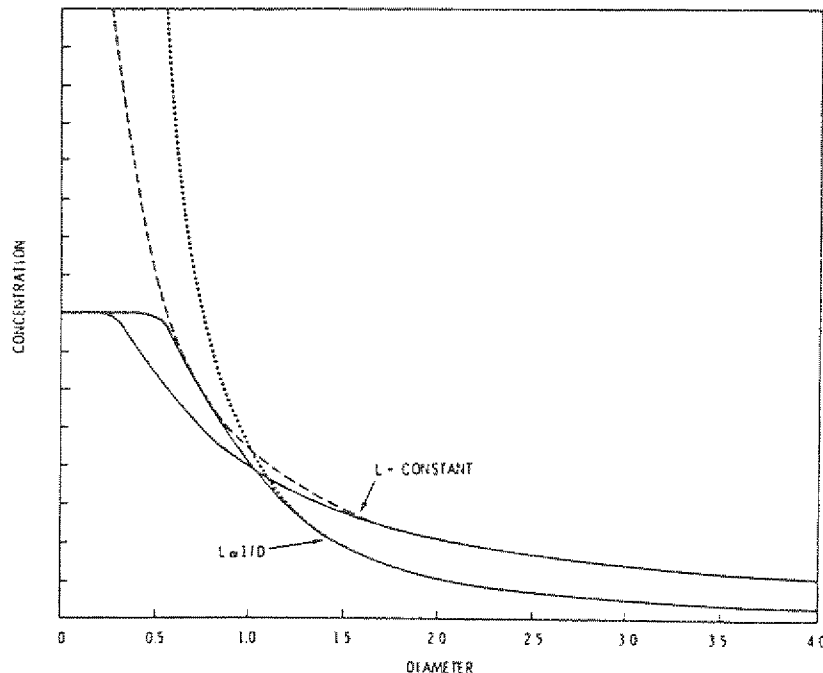


Bild 5.12: Qualitative Konzentrationsprofile in Abhängigkeit vom Korndurchmesser nach Modellen von /NATUSCH et al. 1974 (— — —), FLAGAN et al. 1976 (· · ·), SMITH et al. 1980 (—) / nach /SMITH et al. 1980/

Die qualitativen Konzentrationsverläufe der Modelle nach /FLAGAN et al. 1976/, /NATUSCH et al. 1974/ sowie /SMITH et al. 1980/ sind in Bild 5.12 dargestellt.

Das c_s/c_m - Verhältnis liefert eine Aussage darüber, inwieweit ein Element verdampft und kondensiert ist. Ein kleines c_s/c_m - Verhältnis sagt aus, daß nur ein kleiner Anteil der gesamten Elementkonzentration verdampft und kondensiert ist und der überwiegende Anteil des Elementes im Kerninnern bzw. in der Matrix vorliegt. Ein großes c_s/c_m - Verhältnis hingegen deutet auf eine fast vollständige Verdampfung und Kondensation hin.

Die Grenzschichtdicke L ist meßtechnisch nur sehr schwer zu erfassen. Messungen /SMITH 1980, NATUSCH et al. 1974, FLAGAN et al. 1976/ ergaben Werte, die stark voneinander abweichen. Zur theoretischen Beschreibung gemessener Konzentrationsverläufe nahm Smith Grenzschichtdicken von ca. $0,32 \mu\text{m}$ an, mit denen die Meßergebnisse sehr gut abgebildet werden konnten. In einem anderen Modell, in dem eine korngrößenabhängige Grenzschicht angenommen wird, wird die Grenzschichtdicke mit $L = 1,5/D$ angegeben.

Prinzipiell kann mit einer vorgegebenen bzw. gemessenen Kornverteilung sowie den oben beschriebenen Gleichungen der Konzentrationsgehalt eines Rohgasstaubes in Abhängigkeit vom Korndurchmesser angegeben werden. Dies setzt natürlich die meßtechnische Erfassung der Matrix- und Grenzschichtkonzentration sowie der Grenzschichtdicke für voraus, die jedoch äußerst aufwendig ist und immer nur für das Kraftwerk gilt, an dem die Meßkampagne durchgeführt wurde. In anderen Kraftwerken liegen andere Randbedingungen vor und eine Übertragbarkeit von Meßergebnissen führt oftmals zu falschen Ergebnissen /SMITH 1980/.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß eine theoretische Beschreibung der Verdampfung, Kondensation und der Anreicherung wegen der vielen Einflußparameter, ungeklärter Fragestellungen sowie der Schwierigkeiten bei der meßtechnischen Erfassung bestimmter Größen nicht möglich ist. Die beschriebenen Ansätze und dies gilt insbesondere für den von Smith vorgeschlagenen Anreicherungsansatz, können lediglich als Orientierungshilfen dienen, um Einzelaspekte abzuschätzen, wie in Kapitel 5.2.2.3 gezeigt wird. Eine allgemeingültige Beschreibung, die den Verlauf und das Verhalten der Schwermetalle während der Verbrennung und des Passierens der Rauchgasstrecke berücksichtigen, ist derzeit nicht möglich.

5.2.2.2 Auswertung von Meßkampagnen

Die Auswertung von Meßkampagnen, wie in den Basisfällen geschehen, sowie die Ableitung allgemeingültiger Gesetzmäßigkeiten aus Meßergebnissen stellt zu den analytischen Ansätzen eine andere Alternative dar. Jedoch ergeben sich bei der Auswertung und oftmals notwendigen Umrechnung von Meßergebnissen Schwierigkeiten, die im nachfolgenden kurz skizziert werden.

– In vielen Studien werden Spurenelementkonzentrationen von Rohgasstaubfraktionen ohne die dazugehörige Kornverteilung angegeben. Ein Rückschluß auf die gesamte Spurenelementmenge des Rohgasstaubes ist in diesen Fällen nicht möglich. Eine hohe Spurenelementkonzentration innerhalb einer Staubfraktion muß nicht zwingend eine hohe absolute Spurenelementmenge bedeuten sondern kann auch durch einen geringen Staubfraktionsanteil begründet sein. Eine Einschätzung derartiger Aspekte ist nur mit Kenntnis der Kornverteilungskurve möglich.

– Bei der Anreicherung von Schwermetallen muß prinzipiell zwischen 2 Arten unterschieden werden. Zum einen der Anreicherung durch den Verbrennungsprozeß und zum anderen der Anreicherung, die durch Rauchgasreinigungskomponenten bedingt sind. Während die Anreicherung während des Verbrennungsprozesses von sehr vielen Einflußgrößen (siehe Kpt. 3) und zudem auch von den Kornbildungsmechanismen abhängt, ist die Anreicherung der Rauchgasreinigungskomponenten von den Filterkennlinien bzw. den Trenngradfunktionen abhängig und lediglich auf Mischeffekte zurückzuführen. Da die Staubabscheidegrade von Rauchgasreinigungskomponenten nicht für alle Kornfraktionen gleich groß sind, kann es zu Anreicherungen aber auch zu "Entreicherungen" kommen. Dies hängt ausschließlich von dem Verlauf der Filterkennlinie und der Schwermetallverteilung auf einzelne Kornfraktionen des vor der Rauchgasreinigungskomponente vorliegenden Staubes ab.

– Mit Hilfe der Konzentrationen von Kornfraktionen des Staubes hinter dem Elektrofilter bzw. der Elektrofilterasche werden in vielen Untersuchungen Rückschlüsse auf die Anreicherungsmechanismen im Kessel gezogen ohne dabei die Charakteristika des Elektrofilters in die Betrachtung miteinzubeziehen. Eine klare Trennung zwischen Anreicherung im Kessel und Veränderungen durch das Elektrofilter ist jedoch grundlegende Voraussetzung, um derartige Betrachtungen anstellen zu können. Durch die Filterkennlinie wird das Korngrößenspektrum des Rohgases verändert, so daß es ohne genaue Kenntnis der Filtercharakteristika kaum möglich ist, Anreicherungsmechanismen während der Verbrennung zu beurteilen.

– Eine Übertragung von gemessenen Schwermetallkonzentrationen einzelner Kornfraktionen auf beliebige Kornverteilungen setzt voraus, daß annähernd gleiche Randbedingungen (Kesselart, Feuerungsart, Lastfahrweise etc.) vorliegen. In vielen Untersuchungen werden diese Randbedingungen nur unzureichend angegeben, so daß eine Übertragbarkeit oftmals nicht möglich ist.

5.2.2.3 Modellierung der Schwermetallanreicherung

Bei der in den Basisfällen gewählten Vorgehensweise wird die durch die Verbrennung bedingte Anreicherung simuliert, indem prozentuale Anteile der gesamten Schwermetallmasse auf die definierten Kornbereiche einer vorgegebenen Kornverteilung verteilt werden. Die absoluten Massenanteile stammen hierbei aus Meßkampagnen und sind strenggenommen nur den gemessenen Kornverteilungen zuordnungsbar. Da die Kornverteilungskurven jedoch nicht analytisch hergeleitet bzw. in Abhängigkeit der wichtigsten Einflußparameter berechnet werden können, werden diese im Rahmen einer allgemeinen Emissionsabschätzung als mittlere Verteilungen vorgegeben. (vgl. Kpt. 5.1.1) Eine Übertragung der aus Meßkampagnen stammenden prozentualen Massenanteile auf mittlere Kornverteilungen kann beispielsweise zu hohen oder auch zu niedrigen Konzentrationswerten für einzelne Kornbereiche führen. Hierbei stellt sich die Frage, ob die berechneten Konzentrationswerte bzw. Schwermetallmengen realistisch sind, d.h. ob sie mit der Schwermetallanreicherungs- bzw. Kornbildungstheorie in Einklang stehen.

Aus diesem Grund bietet sich an, eine Vergleichsrechnung mit dem von /SMITH 1980/ vorgeschlagenen Ansatz durchzuführen, in der ausgehend von einer vorgegebenen mittleren Kornverteilung auf ein Anreicherungsprofil geschlossen wird. Hierbei ergeben sich jedoch Schwierigkeiten, da die Oberflächen- und Matrixkonzentrationen der Körner für die einzelnen Elemente nicht bekannt sind. Es können daher keine Aussagen über den Gesamtelementgehalt des Rohgasstaubes sowie Betrachtungen für einzelne Schwermetalle getroffen werden. Unter Vorgabe eines c_s/c_m - Verhältnis sowie der Grenzschichtdicke kann jedoch ein spezifisches korndurchmesserabhängiges Konzentrationsprofil berechnet werden, mit dem anschließend für eine mittlere Kornverteilung eine prozentuale Verteilung der Elemente auf einzelne Kornbereiche bestimmt werden kann. Die Eingangsgrößen c_s/c_m sowie L werden so vorgegeben, daß Aussagen gemäß den Klassifizierungsschemata, für flüchtige (Klasse II) und weniger flüchtige (Klasse I, I-II) Elemente getroffen werden können. Bei der Vorgabe dient die Studie von /SMITH 1980/ als Orientierungshilfe.

Einfluß des c_s/c_m – Verhältnis und der Grenzschichtdicke L

Nachfolgend werden in einem ersten Schritt einige grundsätzliche Zusammenhänge aufgezeigt. Hieran schließen sich detaillierte Berechnungen zu konkreten Beispielen an. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse werden mit denen der Basisfälle verglichen und beurteilt.

Um den Einfluß des c_s/c_m – Verhältnis und der Grenzschichtdicke L zu verdeutlichen, werden für den Fall der Steinkohlenfeuerung mit flüssigem Ascheabzug (SK-flssg.) für drei verschiedene Kornverteilungskurven (siehe Kpt. 5.2.1, Bild 5.8) die Schwermetallanteile bestimmt. In Bild 5.13 sind für die minimale, mittlere und maximale Kornverteilung die Schwermetallanteile in Abhängigkeit des c_s/c_m – Verhältnis für die einzelnen Kornbereiche dargestellt. Bei den Berechnungen der drei Fälle wird eine Grenzschichtdicke von $0,2 \mu\text{m}$ vorgegeben. In einem Bereich von $c_s/c_m = 5$ bis 20 sind signifikante Änderungen festzustellen, indem die prozentualen Anteile des Kornbereichs 5 mit abnehmendem c_s/c_m – Verhältnis zunehmen und die der Bereiche mit kleineren Korndurchmesser abnehmen, was mit der erhöhten Matrixkonzentration zu erklären ist. Für c_s/c_m – Werte > 20 stellt sich eine nahezu konstante Verteilung ein. Vergleicht man die Schwermetallanteile der einzelnen Kornbereiche der drei Verteilungskurven, stellt man große Unterschiede fest, obwohl allen Verteilungen der gleiche Anreicherungs Vorgang unterstellt wird. Bei der feinen Kornverteilung (Min) ist eine Verschiebung der Elementanteile hin zu Kornbereichen mit kleineren Korndurchmessern zu beobachten, während bei der groben Kornverteilung (Max) der Elementanteil des Kornbereichs 5 dominierend ist. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der Einfluß des c_s/c_m – Verhältnis nur bei kleinen Werten eine Rolle spielt und das die vorgegebene Kornverteilung die Haupteinflußgröße bei der Bestimmung der Elementverteilungen darstellt.

Um die Auswirkungen der Grenzschichtdicke L zu analysieren, werden für eine Feuerung mit flüssigem Ascheabzug Elementanteile der einzelnen Kornbereiche berechnet, wobei eine mittlere Kornverteilung (Basisfall) zugrundegelegt wird. Die Berechnung wurde für $c_s/c_m = 5$ und $c_s/c_m = 100$ durchgeführt; die Ergebnisse sind in den Bildern 5.14 dargestellt. In beiden Fällen nehmen die Schwermetallanteile des Bereichs 5 mit zunehmender Grenzschichtdicke zu, während die Anteile des Bereichs 1 parallel dazu abnehmen. Dies ist dadurch bedingt, daß die Grenzschichtdicke unabhängig vom Korndurchmesser vorgegeben wurde und die Anteile in den Kornbereichen großer Korndurchmesser dementsprechend hoch sind. Desweiteren ist festzustellen, daß eine Veränderung der Grenzschichtdicke bei einem großen c_s/c_m – Verhältnis

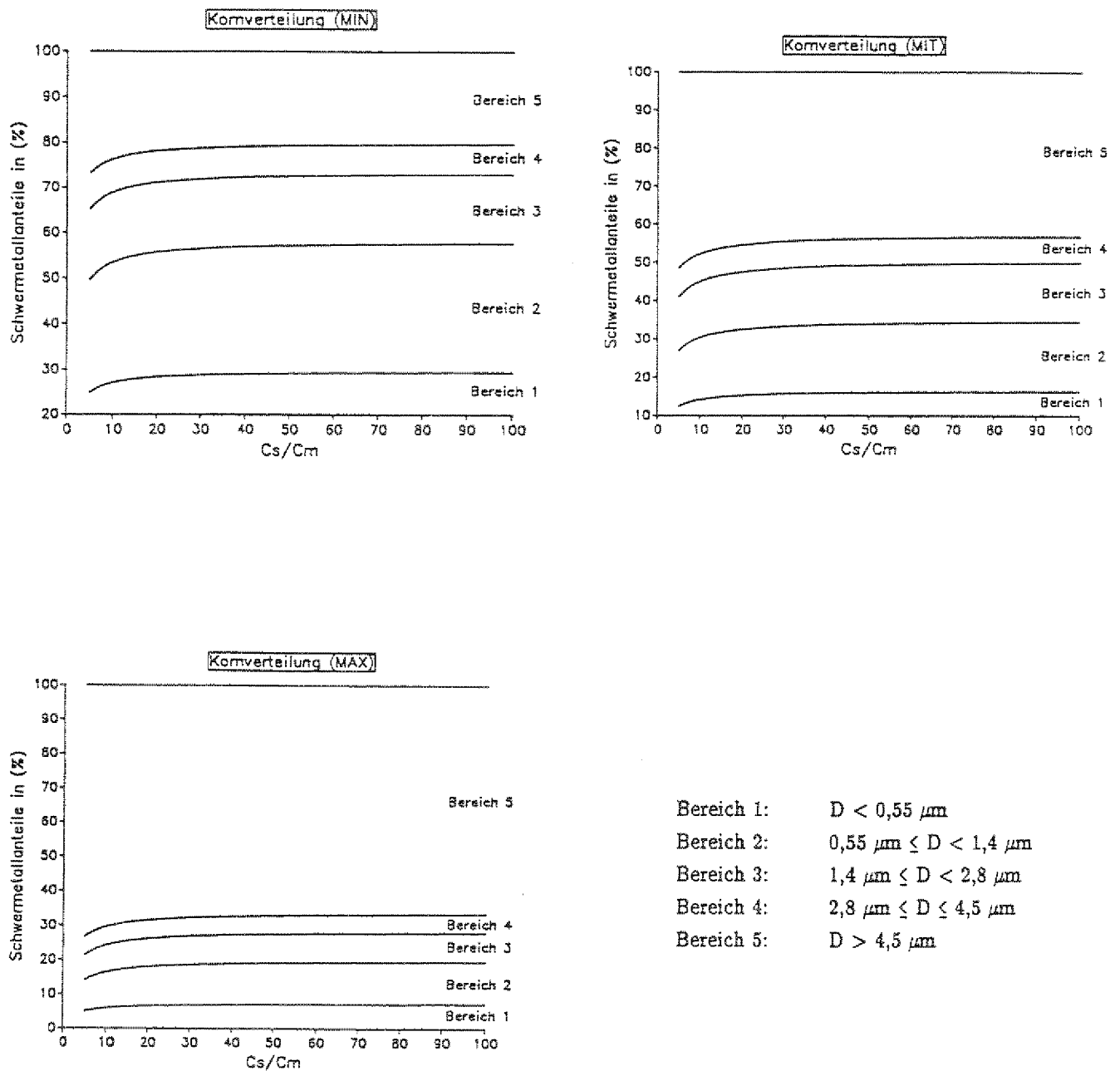


Bild 5.13: Elementverteilungen auf einzelne Korngrößenbereiche in Abhängigkeit vom c_s/c_m -Verhältnis und der Kornverteilung (Steinkohle-Schmelzfeuerung)
 Grenzschichtdicke $L = 0,2 \mu\text{m}$

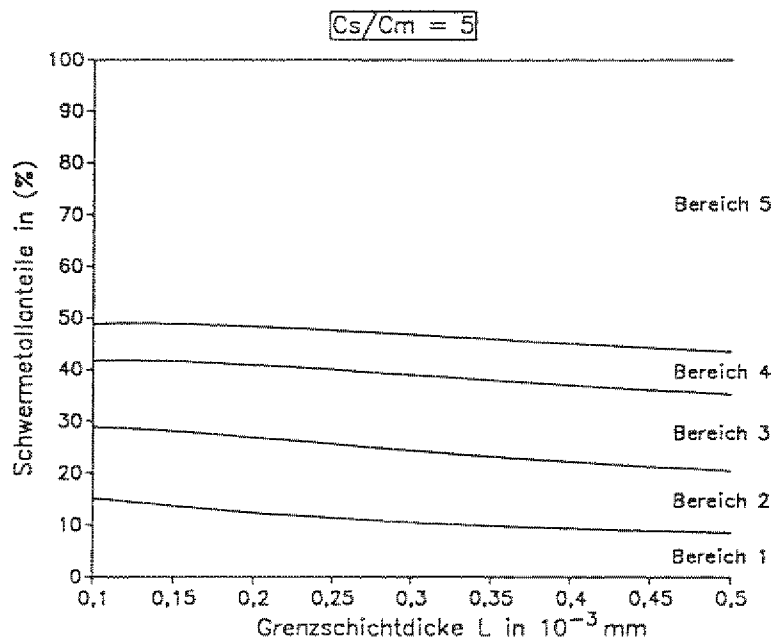
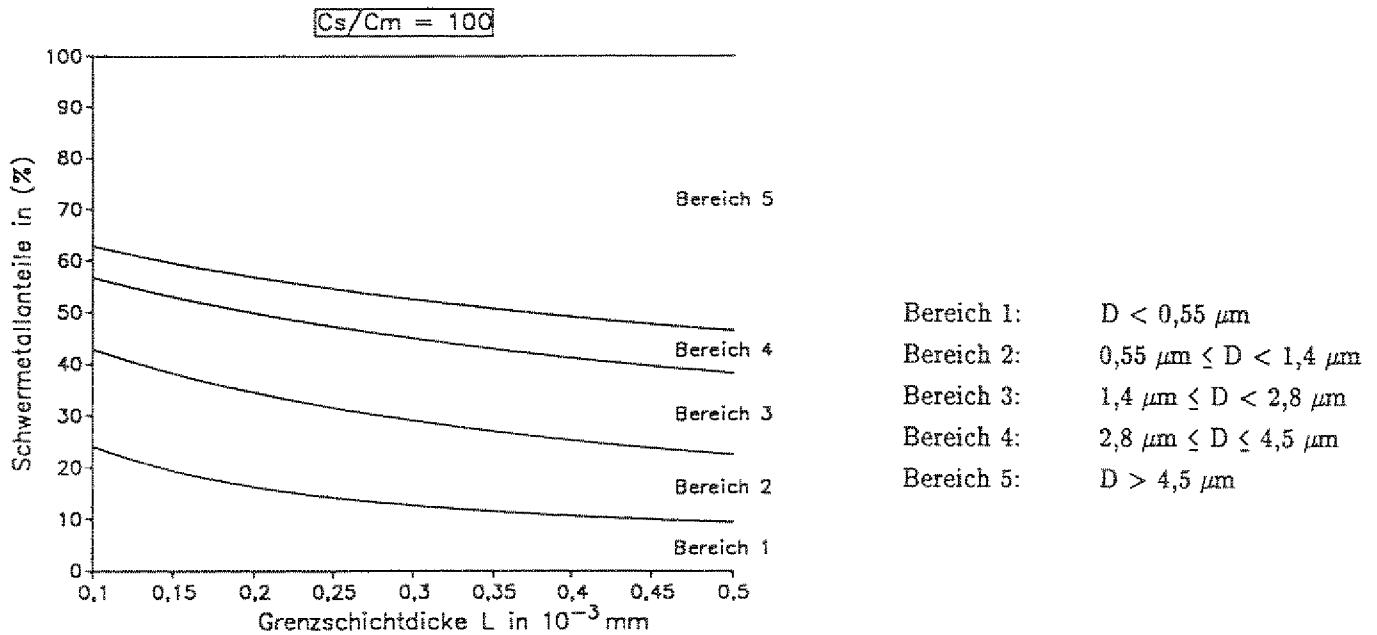


Bild 5.14: Elementverteilungen auf einzelne Korngrößenbereiche in Abhängigkeit von der Grenzsichtdicke L für eine mittlere (MIT) Kornverteilung (Steinkohle-Schmelzfeuerung)

eine weitaus stärkere Änderung der Elementanteile zur Folge hat, als dies bei einem kleinen c_s/c_m – Verhältnis der Fall ist.

Das c_s/c_m – Verhältnis liefert eine Aussage darüber ob ein Element der Klasse I oder II vorliegt. Ein hoher Wert deutet auf eine vollständige Verdampfung, ein niedriger Wert auf ein schwerflüchtiges Element hin. Für die nachfolgenden Betrachtungen wird den Elementen der Klasse I ein c_s/c_m – Verhältnis von 5 zugeordnet. Bei den Elementen der Klasse II wird ein Wert von 100 angenommen.

Die Grenzschichtdicke berücksichtigt, wie bereits diskutiert, den Ballooning–Mechanismus, der erst bei hohen Verbrennungstemperaturen auftritt. Je nach Feuerungsart bzw. Ascheabzug werden die Grenzschichtdicken wie folgt angenommen:

SK – Feuerung mit flüssigem Ascheabzug und Ascherückführung $L = 0,5 \mu\text{m}$

SK – Feuerung mit trockenem Ascheabzug $L = 0,05 \mu\text{m}$

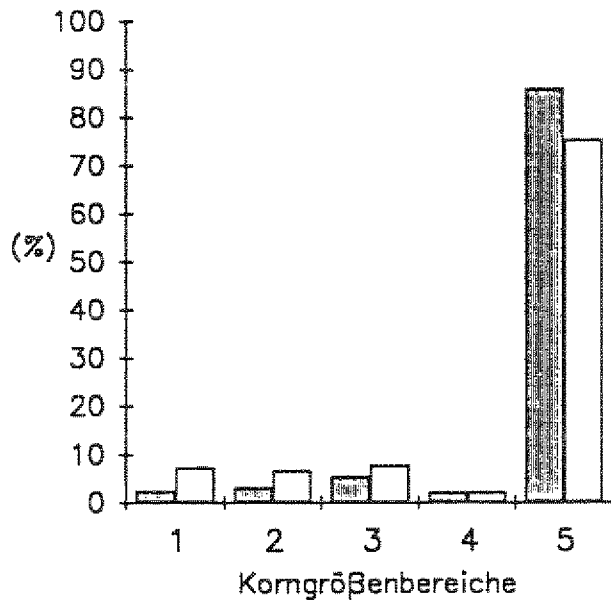
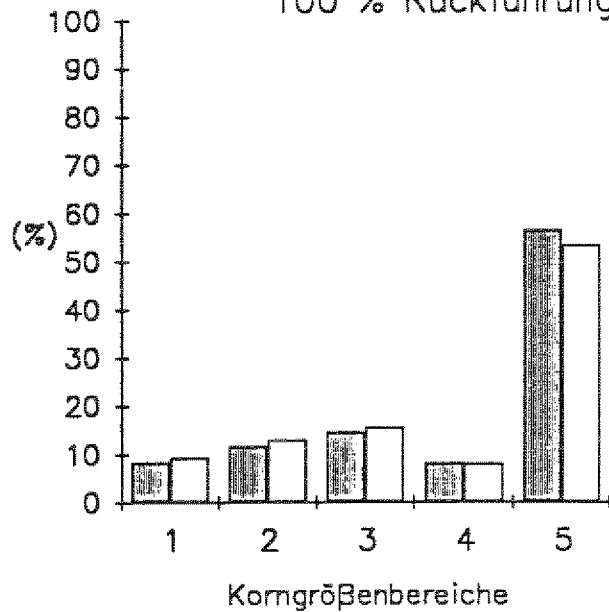
Bei den angenommenen Werten handelt es sich um grobe Schätzungen, wobei die Smith–Studie /SMITH 1980/ als Orientierung diene.

Eine explizite Betrachtung einzelner Elemente ist nur mit Hilfe von Meßreihen möglich, die jedoch momentan nicht vorliegen.

Berechnung

Die mit dem Smith–Ansatz berechneten Elementeverteilungen auf einzelne Kornbereiche sind in Bild 5.15 dargestellt. Die Verteilungen wurden in Abhängigkeit von der Feuerungsart für die jeweiligen mittleren Kornverteilungen (Basisfälle) erhoben, wobei für die Feuerung mit flüssigem Ascheabzug eine vollständige Ascherückführung berücksichtigt wird. Für den Fall des trockenen Ascheabzugs sind die Verteilungen der Elemente beider Klassen annähernd gleich. Beim flüssigem Ascheabzug ist eine deutliche Verschiebung zu Kornbereichen mit kleineren Durchmessern für die Elemente beider Klassen festzustellen. Ein Vergleich mit den angenommenen Verteilungen der Basisfälle, die aus Meßkampagnen stammen, macht deutlich, daß die nach Smith berechneten Verteilungen für den Fall des flüssigen Ascheabzugs in Kornbereiche mit kleineren Durchmessern verschoben sind. Demgegenüber konzentrieren sich die Verteilungen im Fall des trockenen Ascheabzugs auf den Kornbereich 5.

Steinkohle (trockener Ascheabzug)

Steinkohle (flüssg. Ascheabzug)
100 % Rückführung

■ Klasse I

□ Klasse II

Bereich 1: $D < 0,55 \mu\text{m}$
 Bereich 2: $0,55 \mu\text{m} \leq D < 1,4 \mu\text{m}$
 Bereich 3: $1,4 \mu\text{m} \leq D < 2,8 \mu\text{m}$
 Bereich 4: $2,8 \mu\text{m} \leq D \leq 4,5 \mu\text{m}$
 Bereich 5: $D > 4,5 \mu\text{m}$

Bild 5.15: Prozentuale Elementverteilungen (berechnet nach Smith) für mittlere Kornverteilungen in Abhängigkeit von der Feuerungsart

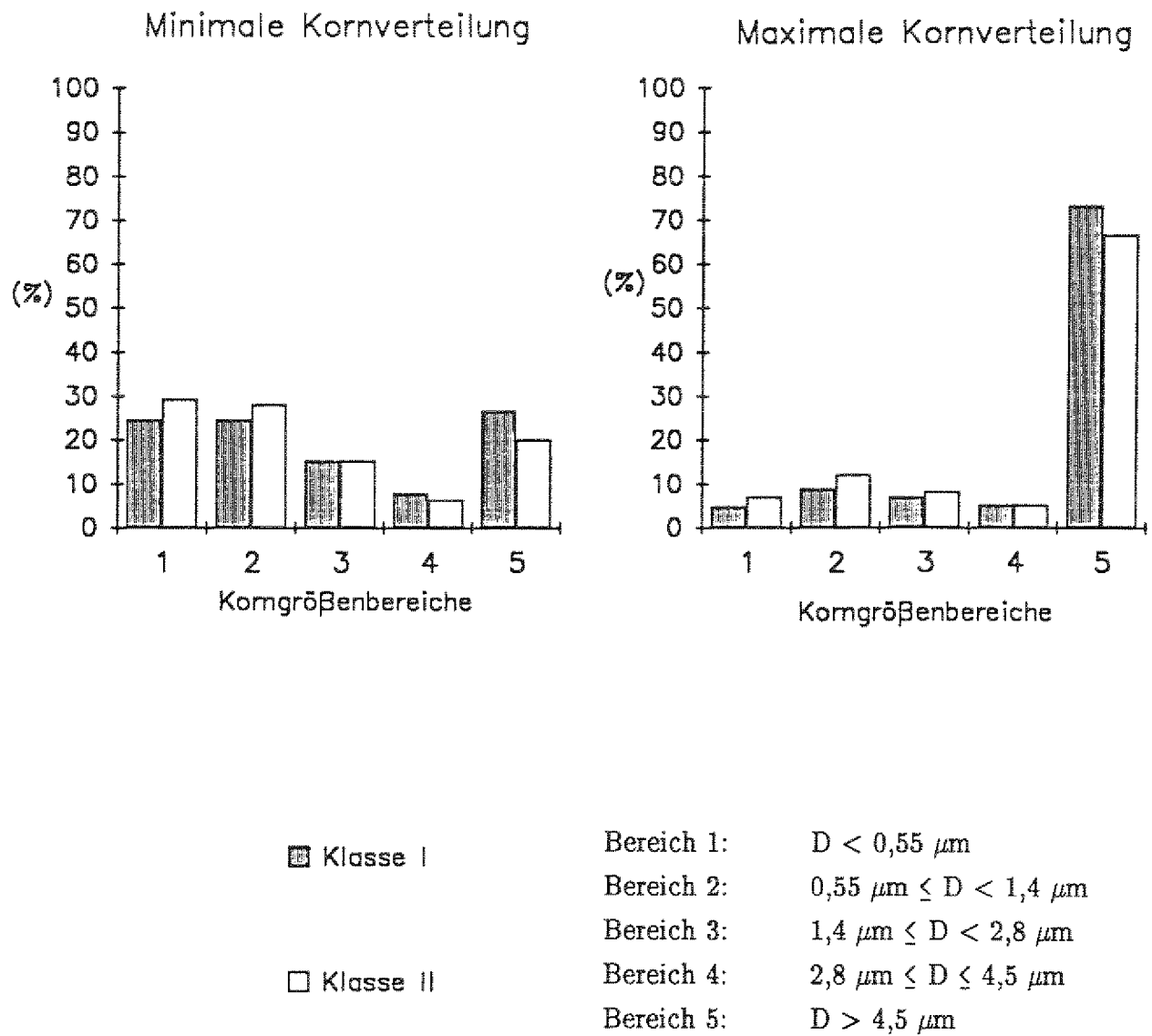


Bild 5.16: Prozentuale Elementverteilungen (berechnet nach Smith) für unterschiedliche Kornverteilungen (Steinkohle-Schmelzfeuerung)

Um den Einfluß der Kornverteilungsbandbreiten zu verdeutlichen, werden für die Steinkohlenfeuerung mit flüssigem Ascheabzug die Verteilungen der Elemente für eine maximale und minimale Kornverteilung (siehe Kpt. 5.2.1) berechnet. Wie in Bild 5.16 zu erkennen ist, unterscheiden sich die Elementeverteilungen, die aus den beiden Kornverteilungen abgeleitet wurden, erheblich voneinander. Bei der minimalen Verteilung, d.h. die Staubkornanteile mit großem Durchmesser sind kleiner als bei der mittleren Verteilung, sind die Anteile für Elemente der Klasse I fast gleich, während die Anteile der der Klasse II zuzurechnenden Elemente in den Kornbereichen mit kleineren Durchmessern zunehmen. Für den oberen Grenzfall, d.h. der maximalen Kornverteilung, liegen Verteilungen vor, die im Kornbereich 5 ($> 4,5 \mu\text{m}$) mit ca. 73 % (Klasse I) und ca. 66 % (Klasse II) ihre größten Anteile besitzen.

Einfluß veränderter Elementverteilungen auf nachgeschaltete Rauchgasreinigungssysteme

Die im Vergleich zu den Basisfällen stark veränderte Elementeverteilung hat eine Änderung der Elementabscheidegrade des Elektrofilters und der Rauchgasentschwefelungsanlage zur Folge. Um diesen Einfluß abschätzen zu können, werden Berechnungen mit den gleichen Annahmen, wie sie bei den Basisfällen vorliegen, durchgeführt. Die Abscheidekennlinien des Elektrofilters und des REA-Absorbers sind dieselben, lediglich die Schwermetallverteilung ist eine andere. Als Kornverteilungen werden die in den Basisfällen zugrundegelegten Verteilungen gewählt.

Da Vanadium die weniger flüchtigen und Cadmium die flüchtigen Elemente repräsentieren, lassen sich Vergleiche mit denen durch die Smith-Rechnung erhaltenen Ergebnisse der Klassen I und II durchführen.

Für den Fall der Feuerung mit flüssigem Ascheabzug liegen die Abscheidegrade sowohl des Elektrofilters als auch der REA für Elemente der Klasse I und II unterhalb denen, die für die Basisfälle berechnet wurden (Bild 5.17). Grund hierfür sind die höheren Elementanteile in Kornbereichen mit kleineren Durchmessern, in denen die Abscheidegrade der Rauchgasreinigungssysteme niedriger liegen, als in Bereichen mit größeren Durchmessern. Während die Differenz der Abscheidegrade für den Elektrofilter ca. 1 % beträgt, ist diese bei dem REA-Absorber größer und liegt bei ca. 4 %. Die Abscheidegrade liefern jedoch noch keine Aussage über die nach der REA vorliegenden absoluten Elementgehalte. Legt man die

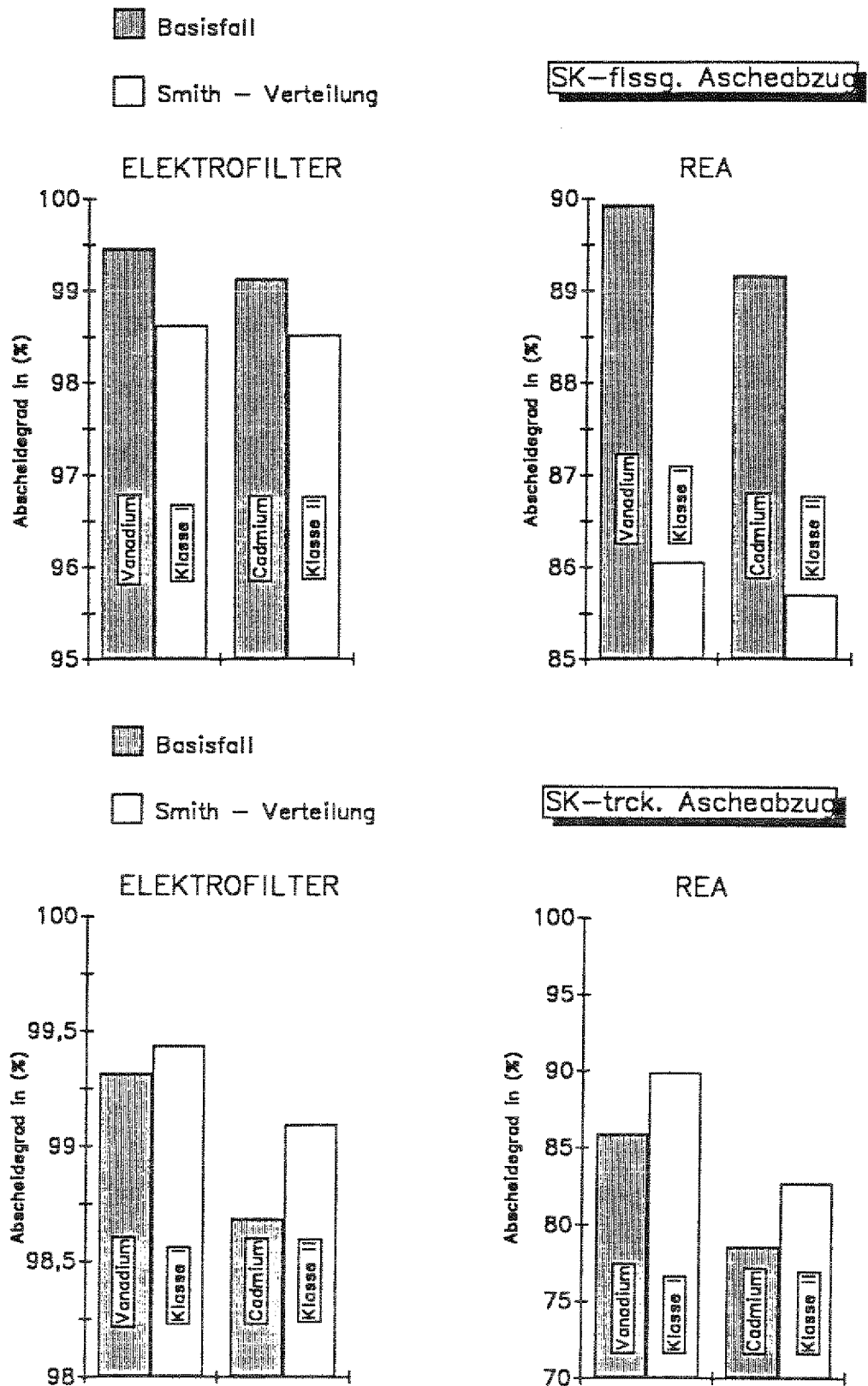


Bild 5.17: Vergleich der Elementabscheidegrade von E-Filter und REA für unterschiedliche Elementverteilungen (Basisfall, Smith) für Sk-Schmelzfeuerung und Sk-Trockenfeuerung

gleichen Rohgaselementgehalte wie im Basisfall zugrunde, errechnet sich ein Vanadium – Gehalt von ca. $13,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, was dem vierfachen des im Basisfall vorliegenden Vanadiumgehalt entspricht.

Andere Ergebnisse ergeben sich für die Steinkohlenfeuerung mit trockenem Ascheabzug. (siehe Bild 5.17) Die auf der Grundlage der Smith–Verteilung berechneten Abscheidegrade des Elektrofilters und REA sind größer als die für den Basisfall berechneten Werte. Dies ist mit den größeren Elementanteilen in Kornbereichen mit größeren Korndurchmessern zu begründen. Die hinter der Rauchgasentschwefelungsanlage vorliegenden Schwermetallemissionen betragen für Vanadium und Cadmium $1,4$ bzw. $0,175 \mu\text{g}/\text{m}^3$ während sie im Basisfall bei $2,4$ bzw. $0,317 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen.

Fazit der Betrachtungen

Ein Vergleich beider Vorgehensweisen dokumentiert den großen Einfluß der in den jeweiligen Kornbereichen vorliegenden Elementanteile auf die den Kamin verlassenden Emissionen. Die Ergebnisse beider Vorgehensmöglichkeiten weichen zum Teil um ein Vielfaches voneinander ab.

Die in der SMITH–Gleichung zugrundegelegten Annahmen sind sehr grob; eine Aussage läßt sich nicht für individuelle Elemente sondern nur für flüchtige und weniger flüchtige Elemente treffen. Ein Vergleich mit den im Basisfall berechneten Abscheidegraden und Emissionen kann daher nur Aussagen liefern, die allenfalls einen tendenziellen Charakter aufzeigen können. Demgegenüber muß betont werden, daß die aus Meßkampagnen stammenden und für die Übertragung auf beliebige Kornverteilungen vorgesehenen Elementverteilungen ebenfalls mit Unsicherheitsfaktoren behaftet sind, was durch die niedrigen Wiederfindungsraten in vielen Meßkampagnen dokumentiert wird.

Vergleicht man die Elementverteilungen der Steinkohlenfeuerung mit flüssigem Ascheabzug, die nach Smith berechnet wurden, mit der im Basisfall zugrundegelegten Verteilung, zeigen sich bereits erhebliche Unterschiede. Dies gilt sowohl für Vanadium als auch für Cadmium bzw. Elemente der Klasse I und II. Im Fall des trockenen Ascheabzugs stimmen die Verteilungen für Vanadium und Elemente der Klasse I in etwa überein, während bei den Elementen der

Klasse II wiederum große Unterschiede bestehen. Legt man die obere und untere Grenzkurve eines Kornverteilungsspektrums zugrunde, wie für die Schmelzfeuerung geschehen, und berechnet nach Smith mit diesen Kornverteilungen die Konzentrationsverläufe, zeigt sich, daß die in den Basisfällen vorgegebene Elementverteilung nicht auf die Grenzkurven übertragen werden kann. Eine Übertragung würde Verhältnisse widerspiegeln, die nicht mit der gültigen Anreicherungstheorie im Einklang stehen.

Für die Grenzbereiche der Kornverteilungsbandbreiten lassen sich auf der Basis heute zur Verfügung stehender Meßkampagnen keine für die Modellierung hinreichend genauen Annahmen formulieren. Weitergehende Emissionsabschätzungen können nur auf der Basis zukünftiger Meßkampagnen erfolgen. Die Überlegungen zur Anreicherungsproblematik machen deutlich, daß der von /SMITH 1980/ vorgeschlagene Ansatz ein nützliches Hilfsmittel darstellt. Zukünftige Meßprogramme sollten sich hieran orientieren. Durch die Vorgabe unterschiedlicher Kohlen, der Messung der Kornverteilung sowie der Grenzsichtdicken, der Grenzsicht- und Matrixkonzentrationen könnten durch ein systematisches Vorgehen, z.B. in Form von Ringversuchen, verlässlichere Annahmen formuliert werden. Desweiteren müßten die Messungen auf eine größere Anzahl von Elementen ausgedehnt werden. Gegenüber Meßkampagnen der vergangenen Jahre, die zumeist unabhängig voneinander durchgeführt wurden und lediglich partielle Schwerpunkte zum Inhalt hatten, sollten zukünftige Meßreihen koordiniert sein sowie die gültige Anreicherungstheorie stärker berücksichtigen. Ein solches Vorgehen hätte den Vorteil, daß viele Fragestellungen durch Modellrechnungen beantwortet werden könnten, was sonst nur mit aufwendigen und kostspieligen Messungen möglich wäre.

5.3 Elektrische Abscheider

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, werden in einem Kraftwerk die größten Schwermetallfrachten durch den elektrischen Abscheider zurückgehalten. Es wird daher auf spezifische Charakteristika (z.B. Fraktionskennlinien) dieser Komponente eingegangen. Bevor eine Untersuchung der Auswirkungen von Kennlinienschwankungen und typischer Kennlinienverläufe erfolgt, werden die bereits existierenden Modelle diskutiert, die zur Beschreibung der Schwermetallrückhaltung konzipiert wurden. Die im Rahmen dieses Kapitels durchgeführten Berechnungen berücksichtigen auch das zuvor diskutierte Anreicherungsmodell von /SMITH 1980/. Abschluß des Kapitels bildet eine qualitative Analyse der in einigen Studien vorgeschlagenen Emissionsminderungsmaßnahme einer "gezielten" Ascheteilausschleusung. Diese erfolgt anhand von Meßprotokollen durchgeführter Meßkampagnen.

Aufgrund des Verhaltens der Schwermetalle während der Verbrennung sowie der verschiedenen Anreicherungsmechanismen (siehe Kpt. 3), ist die Abscheidung einer Vielzahl von Schwermetallen eng verknüpft mit der Rückhaltung von Feinstaub. Feinstaub wird in der Regel durch einen Grenzkorndurchmesser charakterisiert, der jedoch in der Literatur uneinheitlich angegeben wird. Als Korndurchmesser werden $7\text{ }\mu\text{m}$ /MAARTMANN 1974/ bis $10\text{ }\mu\text{m}$ /LASKUS et al. 1977, DAVIDS et al. 1984/ angegeben. In der TA-Luft von 1983 /TA-LUFT 1983/ wird noch zwischen Grenzwerte für Stäube unterschieden, die oberhalb bzw. unterhalb von $10\text{ }\mu\text{m}$ liegen. Partikel, deren Durchmesser kleiner sind, werden als lungen-gängig eingeschätzt; von ihnen geht daher ein besonderes Gefährdungspotential aus. Die TA-Luft in der Fassung von 1986 trifft diese Unterscheidung nicht mehr.

Die drastische Reduzierung der Staubemissionsgrenzwerte in den letzten Jahren führte zu einer Staubabscheidegüte, die in den Feinstaubbereich hineinreicht, was insbesondere für Großfeuerungsanlagen (Kraftwerke) gilt. Von den vielen existierenden Staubabscheideverfahren sind lediglich filternde und elektrische Abscheider sowohl in technischer als auch in wirtschaftlicher Hinsicht geeignet, zufriedenstellend im Feinstaubbereich abzuscheiden /NATO CCMS 1983/. Bild 5.18 enthält charakteristische Abscheidekennlinien verschiedener Entstaubungssysteme sowie einer REA (Naßwäsche).

Mit einigen Waschverfahren lassen sich zwar auch hohe Abscheidegrade erzielen, jedoch ist eine Erhöhung des Abscheidegrades mit einem hohen Energieaufwand verbunden, der für großtechnische Anlagen unwirtschaftlich ist. Darüber hinaus ist das Rückstandsgemisch,

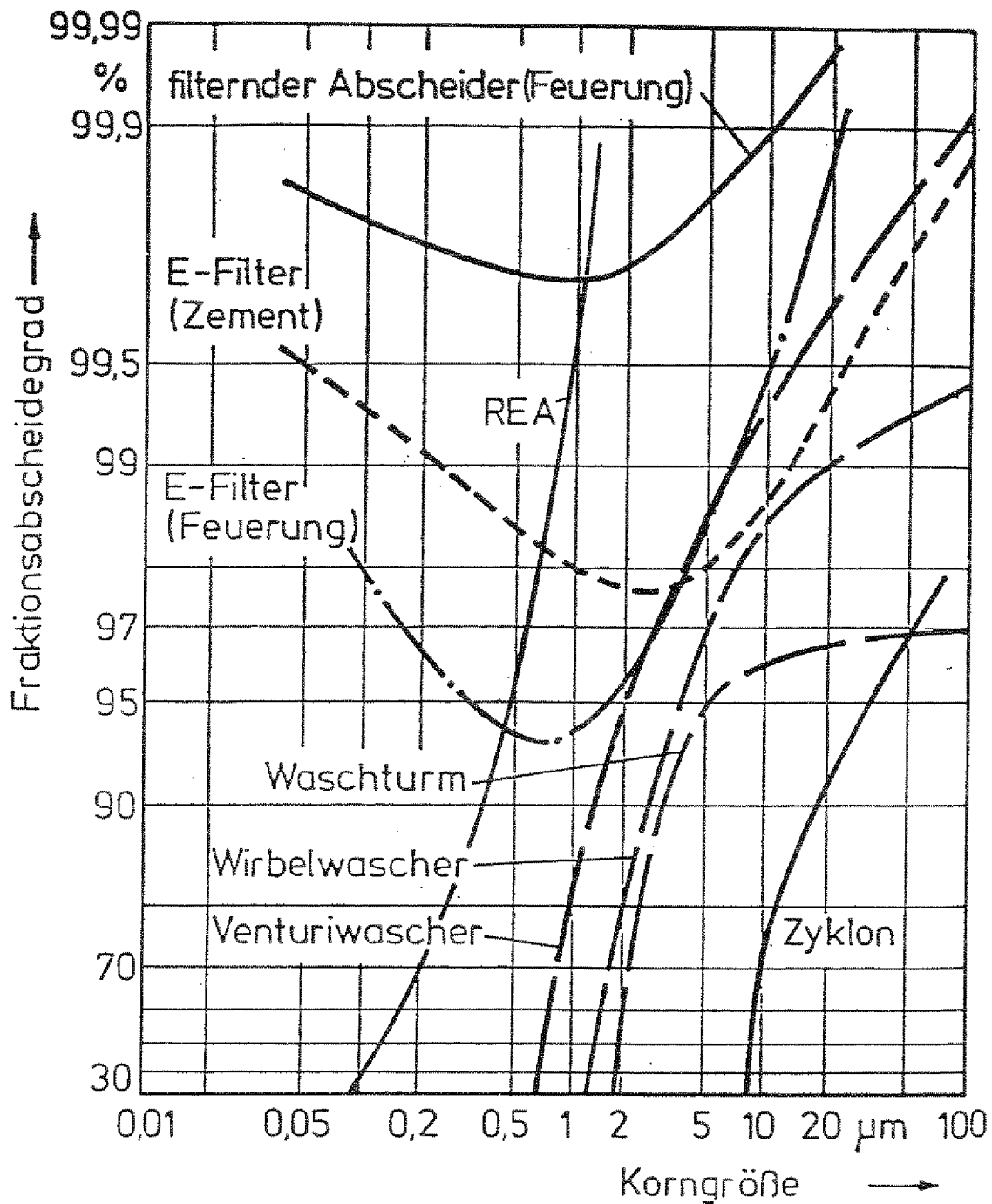


Bild 5.18: Abscheidekennlinien verschiedener Rauchgasreinigungssysteme
/SPORENBERG 1985, HÖVELMANN 1988/

bestehend aus Flugstaub und den aus Schwefel- bzw. Halogenverbindungen resultierenden Salzen zu entsorgen /DAVIDS et al. 1984/. (vgl. hierzu Kpt. 5.4) Filternde Abscheider, z.B. Gewebefilter, finden in bundesdeutschen Kraftwerken momentan nur vereinzelt Anwendung.

Als Grund hierfür sind Probleme beim An- und Abfahren anzuführen, die u.U. eine Taupunktunterschreitung zur Folge haben können, wodurch das Filtermaterial in Mitleidenschaft gezogen wird /HEER 1984/.

Die in Kraftwerken der Bundesrepublik Deutschland dominierende Filtertechnik ist der trockene elektrische Abscheider. Dieser zeichnet sich gegenüber anderen Abscheidern insbesondere durch eine hohe Abscheidewirksamkeit, niedrige Energiekosten sowie einen geringen Wartungs- und Pflegeaufwand aus.

5.3.1 Fraktionsabscheidekennlinien

In vielen Untersuchungen werden Verläufe von Fraktionskennlinien angegeben, die zumeist aus den gemessenen Korngrößenspektren sowie Staubgehalten des Roh- und Reingases berechnet wurden. In Bild 5.19 sind einige typische Kennlinienverläufe elektrischer Abscheider in Abhängigkeit von der spezifischen Abscheidefläche dargestellt.

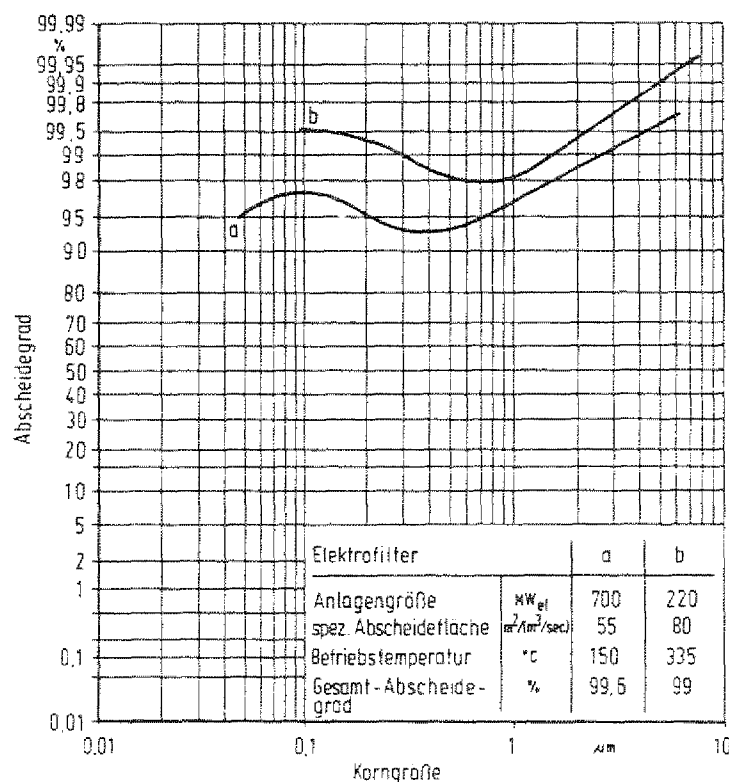


Bild 5.19: Typische Fraktionsabscheidekennlinien elektrischer Abscheider /DAVIDS et al. 1984/

Vergleicht man Elektrofilterkennlinien, die an verschiedenen Anlagen aufgenommen bzw. berechnet wurden, erkennt man trotz der unterschiedlichen Randbedingungen Parallelen bei den Kennlinienverläufen. Innerhalb eines Kornspektrums von $0,5\ \mu\text{m}$ bis $3\ \mu\text{m}$ ist immer ein Minimum des Kennlinienverlaufes zu beobachten /LÜTZKE 1982/. Als Grund hierfür werden unterschiedliche Abscheidemechanismen verantwortlich gemacht. In einem Korndurchmesserbereich von kleiner $0,2\ \mu\text{m}$ überwiegt die Aufladung durch Ionendiffusion, während in einem Bereich größer $0,5\ \mu\text{m}$ die Aufladung durch den Mechanismus der Stoßaufladung wirkt /SPORENBERG 1985/. Mit abnehmendem Korndurchmesser steigt der Abscheidegrad wiederum an. Als Grund vermutet man eine Änderung der Leitfähigkeit, bedingt durch unterschiedliche Gehalte an Unverbranntem /SPORENBERG 1985/.

Das zuvor angesprochene Minimum kann jedoch in Abhängigkeit von der Filterauslegung und den jeweiligen Betriebsbedingungen (Feldstärke, Staubwiderstand etc.) zu größeren oder kleineren Werten verschoben werden /MAYER-SCHWINNING 1985/. Die von /TAUBER 1988/ an einem Elektrofilter durchgeführten Messungen lassen dies deutlich erkennen. Die Auswirkungen dieser Schwankungen im Hinblick auf die Schwermetallemissionen werden in Kpt. 5.3.1.2 behandelt.

Strenggenommen sind die aus Korngrößenspektren und Staubgehalte ermittelten Fraktionsabscheidegrade nur für die zum Zeitpunkt der Messungen vorliegenden Bedingungen gültig. Bei veränderten Randbedingungen (z.B. Schwefelgehaltschwankungen) ist davon auszugehen, daß ein veränderter Kurvenverlauf vorliegt /ONDOV et al. 1979/. Die in Untersuchungen ermittelten Kurvenverläufe sind somit nur mit Kenntnis der herrschenden Randbedingungen zu beurteilen. Oftmals handelt es sich bei den angegebenen Fraktionsabscheidegraden um Kennlinien, die sich auf den Auslegungszustand beziehen.

Die Gesamtabscheidegrade liegen für Elektrofilter, die hinter steinkohlengefeuerten großen Kesseln angeordnet sind, in einem Bereich von ca. 99,5 % und größer /DAVIDS et al. 1984/.

Änderungsmöglichkeiten des Fraktionsabscheidegrades

Eine Verbesserung der Abscheidung ist durch mehrere Maßnahmen zu erreichen. Besonders interessant sind diese für einige Altanlagen, deren Elektrofilter aus Platzgründen nicht erweitert werden kann. Neuanlagen werden in der Regel so großzügig ausgelegt, daß zusätzliche

Maßnahmen nicht notwendig sind. Darüber hinaus werden derartige Minderungsmöglichkeiten aus wirtschaftlichen Gründen nur bei Betriebszuständen angewandt, bei denen mit einer stark erhöhten Staubkonzentration zu rechnen ist. Neben den vielen konstruktiven Änderungsmöglichkeiten /LÜTZKE et al. 1978/, auf die hier nicht näher eingegangen wird, existieren zur Verbesserung der Abscheidung folgende Möglichkeiten:

– Rauchgaskonditionierung

Mischt man dem Rauchgasstrom eine bestimmte Menge SO_3 unter so hohen Temperaturen bei, daß eine Bindung an den im Rauchgasstrom befindlichen Wasserdampf noch nicht stattfindet, so liegt das SO_3 als Gas und somit elektrisch neutral vor. Auf diese Weise gelingt es SO_3 auch an feinste Staubpartikel heranzubringen, wo es von der bereits adsorbierten Wasserdampfhülle aufgenommen wird und zu Schwefelsäure reagiert. Der Schwefelsäurefilm auf dem Staubkorn erhöht die Oberflächenleitfähigkeit, was letztendlich zu einer verbesserten Abscheidung führt. /GOMOLL 1984/ Das SO_3 wird in so geringen Mengen dem Rauchgas beigegeben, daß nicht mit einer nennenswerten Erhöhung der Schwefeloxidemissionen zu rechnen ist. /GOMOLL 1984, KANOWSKI 1978/

Betriebserfahrungen, die im Kraftwerk Aschaffenburg mit einer Konditionierungsanlage gemacht wurden, belegen, daß in Abhängigkeit von der SO_3 -Dosierungsmenge der Reingasstaubgehalt bis um das 24fache reduziert werden kann /BIEBER 1983/. Über die Veränderung des Korngrößenspektrums oder die Reduzierung von Spurenelementgehalten liegen zum momentanen Zeitpunkt leider keine Informationen vor.

Der Vollständigkeit halber seien auch noch die Möglichkeiten der Wassereindüsung und der NH_3 -Konditionierung genannt, die ebenfalls den elektrischen Staubwiderstand absenken und somit die Abscheidung verbessern /LÜTZKE et al. 1978/.

– Verändern des Aschegehaltes

Ein breites Ascheband, das wohlmöglich starken Schwankungen unterworfen ist, stellt besondere Anforderungen an einen elektrischen Abscheider. Durch Mischen mehrerer Kohlenarten kann ein enges Ascheband erzielt werden, was sich günstig auf die Abscheideleistung des Elektrofilters auswirkt /LÜTZKE et al. 1978/. Bei dieser Möglichkeit sind jedoch auch andere Randbedingungen, wie beispielsweise der Heizwert, die Verbrennungsbedingungen etc. zu beachten.

– Teilrückführung von Elektrofilterstaub in den Kessel

Die Einschränkung der Rückführung von Elektrofilterstaub in den Kessel führt zu einem Rückgang der Rohgasstaubgehalte, was sich wiederum positiv auf die Abscheideleistung der Filteranlage auswirkt. Versuche ergaben, daß im Falle ohne Staubrückführung die Staubemissionen, verglichen mit denen bei vollständiger Rückführung, um bis zu 35 % reduziert werden konnten /LÜTZKE et al. 1978/. (vgl. Kpt. 4.3.2)

Mit Ausnahme der letztgenannten Möglichkeit, ist über den Einfluß der obengenannten Verbesserungsmaßnahmen im Hinblick auf Spurenelementemissionen nichts bekannt. In Meßkampagnen müßte detailliert untersucht werden, inwiefern die einzelnen Minderungsmöglichkeiten die Abscheidung der einzelnen Kornfraktionen beeinflussen. Erst dann ließe sich eine Aussage über die im Reingasstaub befindlichen Schwermetalle treffen.

5.3.1.1 Modelle zur Beschreibung der Schwermetallabscheidung

Während in einer Vielzahl von Meßkampagnen die Rückhaltung von Feinstaub und Schwermetallen bzw. -verbindungen in elektrischen Abscheidern untersucht wurde, existieren nur wenige theoretische Arbeiten /KEINHORST 1981, HEINRICHS et al. 1984, KAMM 1985/, in denen versucht wird, diesen Vorgang modellmäßig zu erfassen.

In der Untersuchung von /KEINHORST 1981/, die sich erstmalig mit dieser Problematik beschäftigte, wird der Abscheider in Form eines mehrfeldrigen Elektrofilters berücksichtigt, dessen drei Felder in Reihe geschaltet sind. Jedem Feld wird ein Gesamtentstaubungsgrad unterstellt, der unabhängig von den Betriebsbedingungen angenommen wird. Die Elementabscheidegrade werden den Gesamtentstaubungsgraden der einzelnen Felder gleichgesetzt. Die Elementkonzentrationen und -massenströme hängen daher nur noch von den Konzentrationen in der Asche und vom Aschemassenstrom ab. Die eigentliche Filtercharakteristik, die Filterkennlinie, die Korngrößenverteilungen des Rohgases sowie die Anreicherungen in den einzelnen Kornfraktionen, gehen in das Berechnungsmodell nicht ein. Das Rechenmodell wurde nicht auf einen fundierten Basisfall für einen bestimmten Elementtyp angewendet und, eine Verifizierung anhand von Meßreihen wurde nicht vorgenommen. Die Vorgaben der den Berechnungen zugrundegelegten elementspezifischen Annahmen sind rein willkürlicher Art. Bei dem Modell

wird das Hauptaugenmerk auf die Zeitabhängigkeiten der einzelnen Massenflüsse gelegt, während die Theorie des Verhaltens der Schwermetalle in Feuerungen und die für die Abscheidung daraus resultierenden wichtigen Folgen unberücksichtigt bleiben.

In einer Arbeit von /HEINRICHS et al. 1984/, in der ein dynamisches Modell entwickelt wurde, wird das Elektrofilter nicht in mehrere Felder unterteilt, sondern als eine Einheit betrachtet, für die ein Gesamtentstaubungsgrad angegeben bzw. angenommen wird. Die teilchengrößenabhängige und somit elementspezifische Anreicherung im elektrischen Abscheider wird durch sogenannte Verteilungsfaktoren berücksichtigt, die auf der Grundlage zahlreicher Meßkampagnen festgelegt werden (vgl. Kpt. 4.1). Mit diesen Faktoren werden in Abhängigkeit des Gesamtentstaubungsgrades elementspezifische Abscheidegrade ermittelt, mit denen letztendlich die Schwermetallgehalte des Reingasstaubes abgeschätzt werden. Hierbei ist von Nachteil, daß aus der Untersuchung nicht hervorgeht, nach welchen Kriterien die Verteilungsfaktoren gebildet wurden und wie groß diese für die einzelnen Brennstoffe in Abhängigkeit von der Feuerungsart und dem Gesamtabscheidegrad im Detail sind. Darüber hinaus werden auch keine Aussagen über die Genauigkeit derartiger Faktoren gemacht. Auffällig ist, daß bei der Bildung der Annahmen auf eine Vielzahl von Meßkampagnen zurückgegriffen wird, die in USA befindlichen Kraftwerken durchgeführt wurden. Inwieweit diese Verhältnisse auf bundesdeutsche Kraftwerke übertragbar sind, wird nicht diskutiert. Es ist aber bekannt, daß eine Übertragung amerikanischer Verhältnisse auf europäische Bedingungen problematisch ist /MEIJ et al. 1984/.

In einer weiteren Studie /KAMM 1985/ wird der Einfluß der Elektrofilterabscheidung auf die Schwermetallanreicherung des Reingasstaubes einer Zementofenanlage mit Schwebegasvorwärmetauscher untersucht. Die Elektrofilteranlage wird nicht in mehrere Felder aufgeteilt sondern als eine Einheit betrachtet. Ausgehend von einem vorgegebenen Rohgasstaubkorngrößenspektrum wird mit Hilfe von Fraktionsabscheidegraden, die mit halbempirischen Beziehungen ermittelt werden, eine korngrößenabhängige Schwermetallanreicherungsfunktion berechnet. Der Berechnung liegt die Annahme zugrunde, daß der Schwermetallabscheidegrad in jedem Fall kleiner oder gleich dem Gesamtabscheidegrad ist. Diese Annahme trifft auch für die meisten Schwermetalle zu, jedoch kommt es auch vor, daß die Abscheidegrade bestimmter Elemente (Klasse I) über dem Gesamtabscheidegrad liegen, wie durch Messungen von /TAUBER 1988/, die an Elektrofiltern von Kraftwerken durchgeführt wurden, belegt wird. Die mit den theoretischen Ansätzen für Blei und Thallium durchgeführten Berechnungen wurden mit gemessenen Werten überprüft und verglichen, wobei sich eine erstaunlich gute Übereinstimmung ergab.

Die Ausführungen von /KAMM 1985/ sind von den drei obengenannten Studien, die detailliertesten. Einschränkend muß erwähnt werden, daß die in den vorgestellten halbempirischen Ansätzen vorhandenen Konstanten nicht näher erläutert werden, so daß zum einen nicht bekannt ist, welche Abhängigkeiten durch diese Größen berücksichtigt und zum anderen die in der Berechnung gewählten Werte nicht explizit aufgeführt werden. Dies gilt insbesondere für den Ansatz, der die Abhängigkeit eines schwermetallspezifischen Fraktionsabscheidegrades vom Partikeldurchmesser beschreibt.

5.3.1.2 Kennlinienschwankungen

Durch den elektrischen Abscheider werden die Hauptfrachten der im Rohgasstaub befindlichen Spurenelemente und Schwermetalle zurückgehalten. Umso erstaunlicher ist es, daß nur wenige Untersuchungen vorliegen, die sich mit dieser Problematik detailliert auseinandersetzen.

Der Formulierung theoretischer Ansätze zur Abschätzung von filterbedingten Auswirkungen auf die Schwermetall- und Spurenelementgehalte sind enge Grenzen gesetzt, da die zu treffenden Annahmen nur auf der Basis von Meßergebnissen durchgeführter Meßkampagnen abgeleitet werden können. So ist beispielsweise die Verbesserung der Abscheidung durch SO_3 -Konditionierung eine seit langem eingesetzte und bewährte Maßnahme. Über den Minderungsgrad des Gesamtstaubgehaltes in Abhängigkeit unterschiedlichster Parameter liegen eine Vielzahl von Informationen vor. Weitergehende Detailinformationen, wie die Art und den Grad des Einflusses auf die Fraktionskennlinie, die für die Abschätzung der im Reingasstaub befindlichen Schwermetallgehalte von fundamentaler Bedeutung sind, werden leider nicht angegeben.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die Auswirkungen von Schwankungen der Fraktionskennlinie auf die Schwermetallemissionen mit dem bereits bekannten Rechenmodell abgeschätzt. Anschließend wird die in einigen Studien diskutierte gezielte Ascheteilausschleusung aus Elektrofilterbunkern analysiert, mit der eine Minderung der Schwermetallemissionen erzielt werden soll. Hierbei wird insbesondere auf die Bedeutung der einzelnen Felder eines Elektrofilters eingegangen. Die Ausführungen müssen jedoch zwangsläufig qualitativer Art sein, da die wenigen durchgeführten Meßreihen nicht ausreichen, um die Annahmen einer Berechnung formulieren zu können.

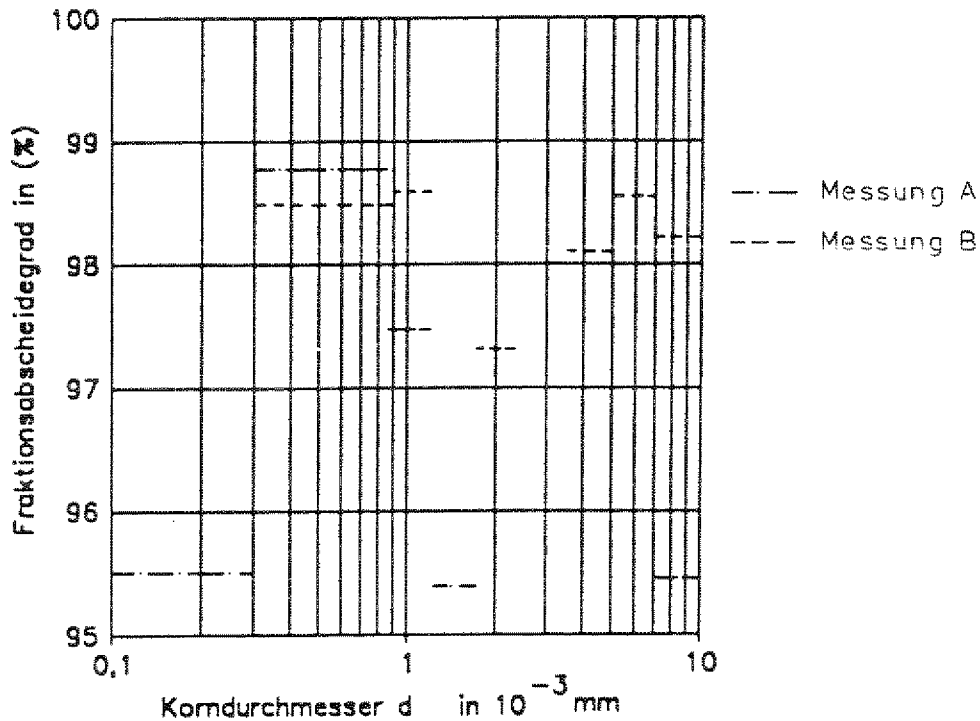


Bild 5.20: Abscheidekennlinien eines elektrischen Abscheiders /TAUBER 1988/

Die Fraktionskennlinie eines elektrischen Abscheiders gibt die Abscheidegüte unter bestimmten Randbedingungen an. D.h. die Angabe von nur einer Fraktionskennlinie kennzeichnet nicht das Abscheideverhalten aller denkbaren Betriebszustände sondern nur eines Betriebszustandes. Dies sei anhand von Fraktionsabscheidekennlinien verdeutlicht, die mit an unterschiedlichen Tagen gemessenen Staubkornverteilungen an einem Elektrofilter von /TAUBER 1988/ berechnet wurden. Wie aus Bild 5.20 hervorgeht, sind die relativen Minima der Fraktionskennlinien leicht verschoben. Während das Minimum am 1. Meßtag bei einem Korndurchmesser von ca. $3 \mu\text{m}$ und 95,6 % liegt, beträgt es am 2. Meßtag 97,3 % und liegt bei ca. $2 \mu\text{m}$. Während der Messungen wurde darauf geachtet, daß annähernd gleiche Betriebszustände vorlagen. Der Roh- und Reingasstaubgehalt unterscheidet sich an beiden Meßtagen nur unwesentlich voneinander.

Wie Messungen von /LÜTZKE et al. 1987/ belegen, besitzen starken Schwankungen des Rohgasstaubes keine großen Auswirkungen auf die Reingasstaubgehalte hinter dem Elektrofilter. Dies läßt sich damit erklären, daß die einzelnen Felder des elektrischen Abscheiders durch Einstellen bestimmter Steuergrößen den jeweils vorliegenden Randbedingungen angepaßt

werden. Dennoch schwanken die Reingasstaubgehalte in engen Grenzen. Messungen /RWE 1989/ zeigen, daß bei einem Braunkohlenkraftwerksblock die Reingasstaubgehalte hinter dem Elektrofilter zwischen 31 und 56 mg/m³ (angegeben als Tagesmittelwerte) schwanken. Gründe für derartige Abweichungen lassen sich aus den vorliegenden Emissionsprotokollen nicht ableiten, jedoch kann davon ausgegangen werden, daß Ursachen, wie die Änderung des Betriebszustandes, Sonderbetriebszustände (z.B. Heizflächenreinigung) und Betriebsstörungen hierfür verantwortlich sind.

Berechnung

Im nachfolgenden wird der Einfluß von unterschiedlichen Filterkennlinienverläufen auf die Schwermetallkonzentrationen des hinter dem Elektrofilter vorliegenden Reingasstaubes abgeschätzt. Ausgehend von zwei Filterkennlinien, die mit Meßreihen einer Meßkampagne /LÜTZKE et al. 1987/ bestimmt wurden, werden für eine Steinkohlenfeuerung mit flüssigem Ascheabzug die hinter dem Elektrofilter im Reingasstaub befindlichen Schwermetallgehalte berechnet. Die beiden Meßreihen wurden an unterschiedlichen Tagen aufgenommen. Mit Ausnahme der Filterkennlinie (2. Messung) werden alle anderen zugrundegelegten Annahmen aus den Basisfällen übernommen. Die Berechnung wird sowohl für die im Basisfall unterlegte Elementverteilung als auch für die nach SMITH bestimmte Verteilung durchgeführt.

In Bild 5.21 sind die der Berechnung zugrundegelegten Filterkennlinien dargestellt, wobei der Kennlinienverlauf der 1. Messung bereits in den Basisfällen verwendet wurde. Für den Kornbereich $> 4,5 \mu\text{m}$ wird ein mittlerer Abscheidegrad von 99,8 % vorgegeben. Die Darstellung verdeutlicht, wie groß die Unterschiede der Verläufe, insbesondere im Bereich sehr kleiner Kornfraktionen sein können.

Staub

Die Differenz der sich hinter dem Elektrofilter einstellenden Reingasstaubgehalte beträgt ca. 20 mg/m³, wobei der niedrigere Wert (ca. 102 mg/m³) sich für den Fall der 2. Messung einstellt. Die Staubgehalte hinter der REA liegen bei ca. 15,5 mg/m³ (1. Messung) bzw. bei ca. 7 mg/m³ (2. Messung), wobei die Kennlinie des Basisfalls als REA-Abscheidekennlinie gewählt wurde.

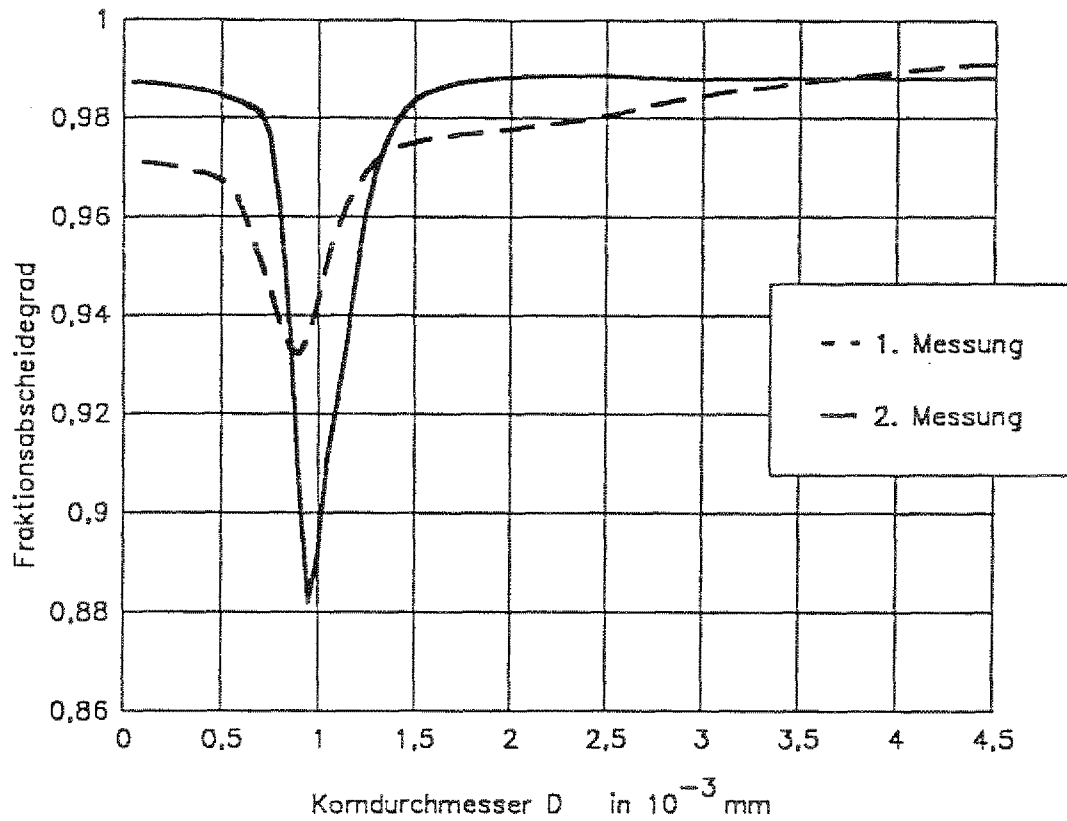


Bild 5.21: Abscheidekennlinien eines Elektrofilters ermittelt an 2 verschiedenen Meßtagen /LÜTZKE et al. 1987/

Schwermetalle

Bild 5.22 enthält die Pb-, Cd- und V-Konzentrationen hinter dem Elektrofilter. Der Berechnung wurden die in den Basisfällen angenommenen Verteilungen des Rohgasstaubes zugrundegelegt. Zum Vergleich sind auch die Staubkonzentrationen aufgetragen. Vergleicht man die Schwermetallgehalte beider Filterkennlinien, stellt man eine Abnahme für den Fall der 2. Messung fest. Die prozentualen Anteile, um die die Schwermetallkonzentrationen verringert werden, sind etwa gleich mit dem reduzierten Anteil des Staubes (ca. 17%). Für Cadmium liegt dieser Anteil bei ca. 14,7 %, für Blei bei ca. 18% und für Vanadium bei ca. 15,5 %.

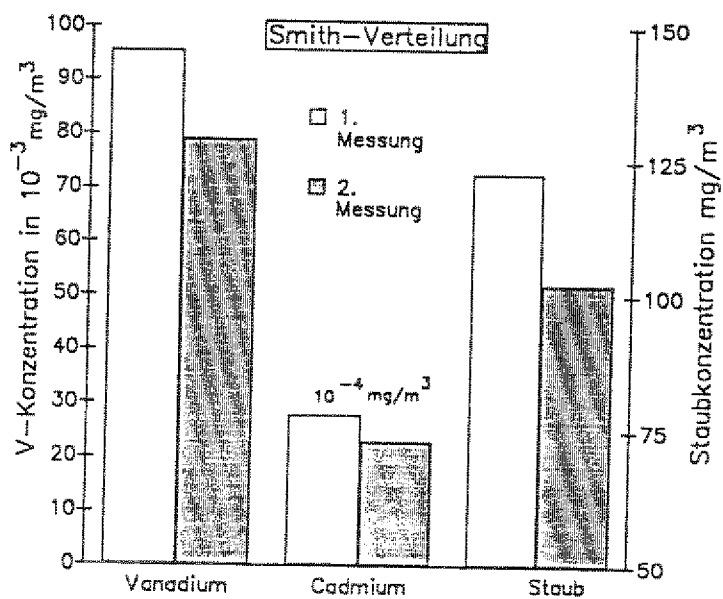
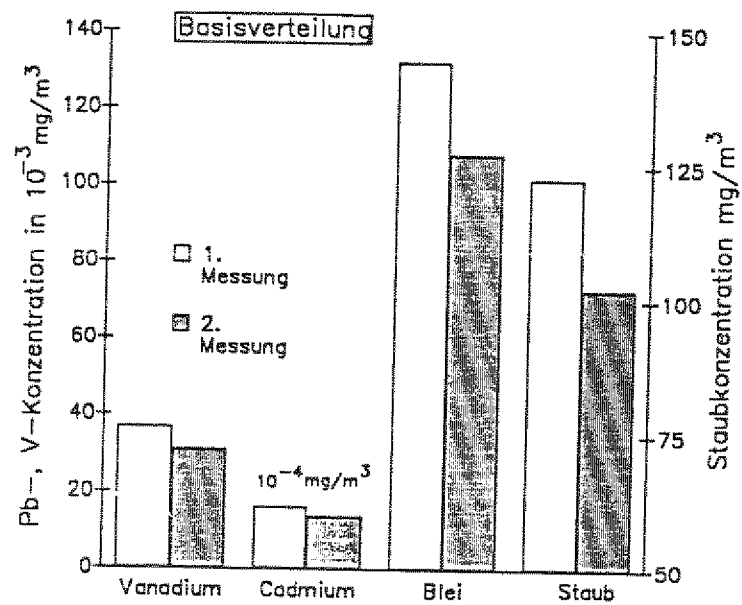


Bild 5.22: Element- und Staubkonzentrationen hinter dem Elektrofilter für 2 verschiedene Abscheidekennlinien (Basisverteilung, Smithverteilung) Steinkohle-Schmelzfeuerung

Ähnliche Verhältnisse stellen sich ein, legt man die nach SMITH berechnete Verteilung zugrunde. (Bild 5.22) Vanadium repräsentiert hierbei wiederum die Elemente der Klasse I, Cadmium die Elemente der Klasse II. Die reduzierten Anteile der Staub-, V- und Cd-Gehalte sind ungefähr gleich groß. Die Absolutgehalte der Elemente sind, verglichen mit denen der Basisverteilung, sehr viel größer. Hierfür sind jedoch nicht die Filterkennlinien verantwortlich, sondern lediglich die unterschiedlichen elementspezifischen Verteilungsprofile auf die Kornfraktionen des Rohgasstaubes.

Ein anderer Aspekt, den es zu untersuchen gilt, ist die Elementverteilung auf einzelne Kornfraktionen des Reingasstaubes (hinter dem Elektrofilter) sowie deren Auswirkungen auf die REA-bedingte Abscheidung. Dies gilt insbesondere für den Kornbereich, in dem das Minimum der Abscheidekennlinie fällt. Die Minima beider Kennlinien liegen in einem Bereich von ca. $0,5 - 1,5 \mu\text{m}$, der in etwa dem Bereich 2 ($0,55 - 1,4 \mu\text{m}$, siehe Kpt. 5.1) bei der Elementverteilung entspricht. Für den Fall der Basisverteilung erhöht sich der Anteil des Kornbereichs für alle untersuchten Elemente um bis zu 10 %, während er für die Smith-Verteilung fast 15 % betragen kann. Inwiefern dieser Anstieg einen Einfluß auf die Abscheidung der REA ausübt, sei am Beispiel von Vanadium verdeutlicht (Bild 5.23). Die prozentualen Anteile der durch die REA bedingten Abscheidung liegen sowohl für die Basisverteilung als auch für die Smith-Verteilung bei ungefähr 50 %. Eine Erhöhung des Vanadiumgehalts durch einen erhöhten Vanadium-Gehalt im Kornbereich 2 aufgrund unterschiedlicher Anreicherungsprofile besitzt fast keinen Einfluß auf die Elementgehalte des Reingasstaubes hinter der REA. Dies ist nicht zuletzt mit der vorgegebenen REA-Abscheidekennlinie zu begründen, die auch in Bereichen sehr kleiner Korndurchmesser ein hohes Abscheidungsvermögen besitzt.

Bei den zuvor durchgeführten Berechnungen wurden zwei Filterkennlinien zugrundegelegt, deren Verläufe sich grundlegend voneinander unterscheiden. Es wird daher nicht deutlich, welchen Einfluß das im Feinststaubbereich vorliegende relative Minimum einer Fraktionsabscheidekennlinie auf die im Reingasstaub hinter dem Elektrofilter befindlichen Schwermetallmengen ausübt. Um diese Auswirkungen quantifizieren zu können, wird der Verlauf einer Filterkennlinie (1. Messung) modifiziert, indem anstelle des Minimums ein schwach steigender Kennlinienverlauf mit zunehmendem Korndurchmesser angenommen wird. (siehe Bild 5.24) Die Annahme dieses fiktiven Kennlinienverlaufs ist willkürlich und es ist nicht bekannt, ob ein derartiger Verlauf mit den bereits diskutierten Möglichkeiten zur Verbesserung der Abscheideleistung zu erreichen ist.

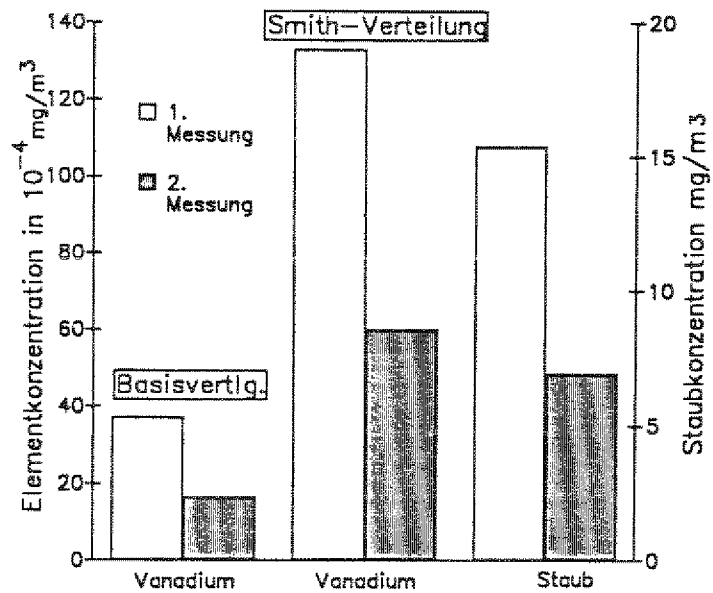


Bild 5.23: Staub- und Vanadiumgehalte hinter der REA in Abhängigkeit unterschiedlicher Abscheidekennlinien (1.Messung, 2.Messung) und Elementverteilungen (Basisverteilung, Smithverteilung)

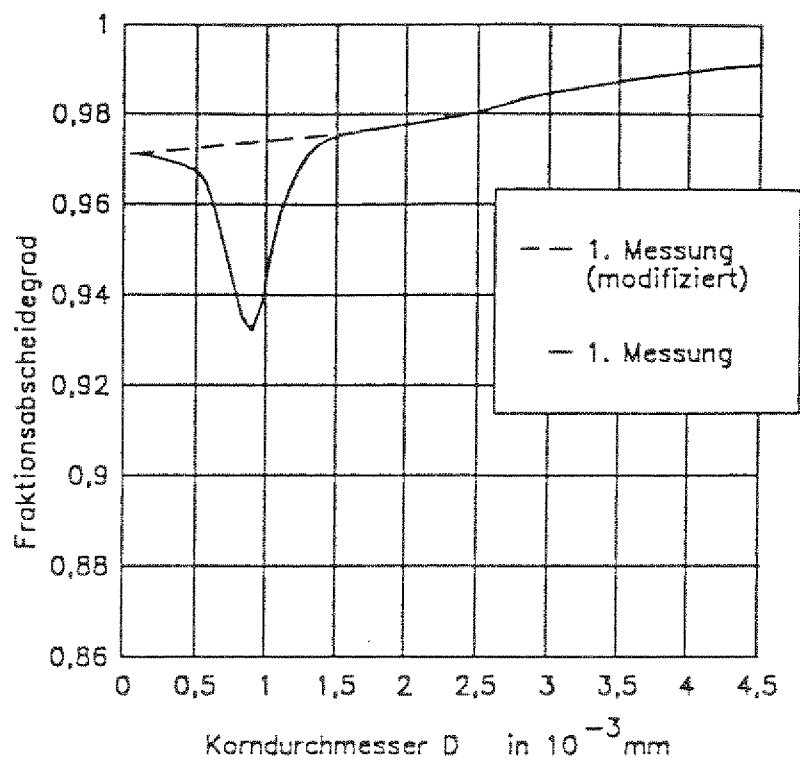


Bild 5.24: Modifizierter Abscheidekennlinienverlauf (1.Messung (modif.), 1.Messung)

Die Berechnungen werden für das Element Vanadium durchgeführt, wobei wiederum die mittlere Kornverteilung für eine Steinkohlenfeuerung mit flüssigem Ascheabzug sowie alle anderen Annahmen, analog dem Basisfall zugrundegelegt werden. Die Berechnung wird sowohl für die Basisverteilung als auch für die nach Smith berechnete Verteilung durchgeführt. In einem weiteren Schritt wird die gleiche Berechnung für den Fall einer feinen Rohgasstaubkornverteilung (minimale Verteilung) durchgeführt.

Staub

Bezogen auf den Reingasstaubgehalt (vor der REA) der unveränderten Kennlinie (1. Messung) bewirkt die Modifizierung eine Verringerung des Staubgehaltes um ca. 19 %. von 122 mg/m^3 auf ca. 100 mg/m^3 . Die Auswirkungen auf den hinter der REA vorliegenden Staubgehalt machen sich durch eine Reduzierung um ca. 1 mg/m^3 auf $14,5 \text{ mg/m}^3$ nur geringfügig bemerkbar. Der geringe Einfluß auf den hinter der REA vorliegenden Staubgehalt läßt sich mit der wirksamen Abscheidung durch die REA (vgl. Bild 5.4) erklären.

Vanadium

Im Fall der Basisverteilung bedeutet die Modifizierung eine Reduzierung um ca. 11 % und ist somit weitaus geringer als der prozentuale Staubreduzierungsanteil. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Vanadium sich vorwiegend in Kornbereichen größerer Korndurchmesser befindet und der Einfluß des relativen Minimums gering ist. Führt man die Rechnung mit der nach Smith berechneten Verteilung durch, die sich –wie bereits diskutiert– durch eine Verteilung hin zu kleineren Korndurchmessern unterscheidet, liegt der reduzierte Anteil bei ca. 21 %, was in etwa dem prozentualen Reduzierungsanteil des Staubes entspricht. Die Ergebnisse der berechneten Fälle sind in Bild 5.25 dargestellt. Der Einfluß auf den Vanadiumgehalt des hinter der REA vorliegenden Staubes macht sich durch einen reduzierten Anteil von ca. 6% (bez. auf den V–Gehalt der unveränderten Kennlinie) sowohl für die Basisverteilung als auch für die Smith–Verteilung bemerkbar.

Legt man eine andere Rohgasstaubkornverteilung (Kpt. 5.2.1, Bild 5.8) zugrunde, deren Spektrum hin zu feineren Korndurchmessern (MIN) verschoben ist, stellt man ähnliche Auswirkungen wie bei der zuvor angenommenen Kornverteilung fest (siehe Bild 5.25). Lediglich die Reduzierungsanteile des Staubs und des Vanadiums sind größer als bei der vorherigen Betrachtung. Während die Reduzierung des Staubgehalts ca. 23 % beträgt, errechnet sich für

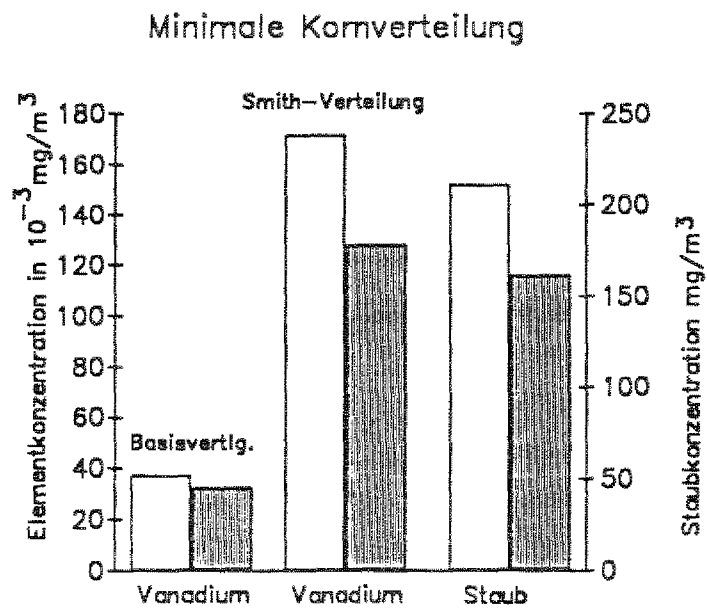
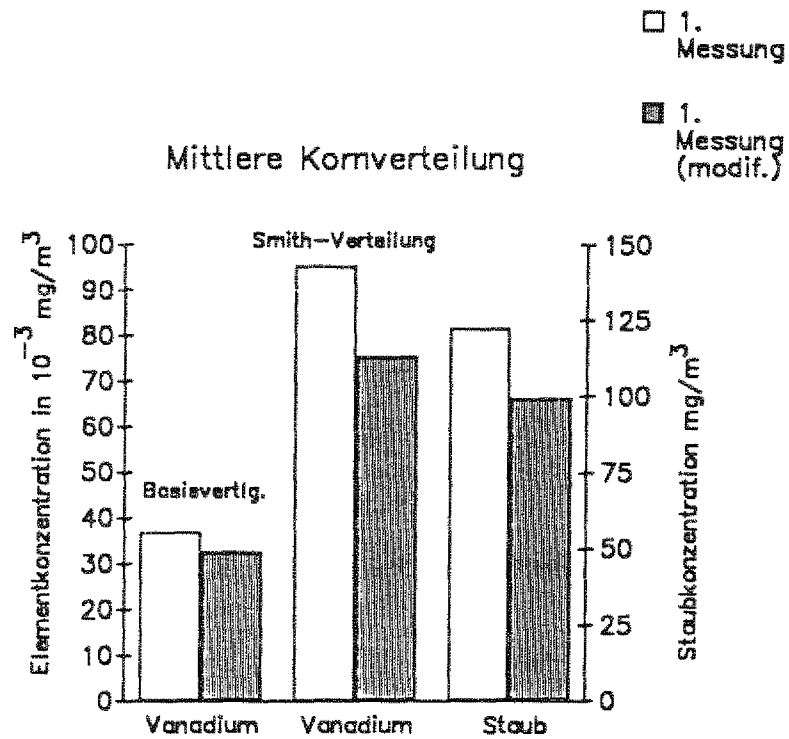


Bild 5.25: Vanadium- und Staubgehalt hinter dem Elektrofilter in Abhängigkeit von der Kornverteilung (Steinkohle-Schmelzfeuerung)

Vanadium, legt man die Basisverteilung zugrunde, eine Verringerung um ca. 13 %. Für den Fall der Smith-Verteilung beträgt die Reduzierung, bedingt durch die Modifizierung der Kennlinie, ca. 25 %, bezogen auf den Vanadiumgehalt des Reingasstaubes für den Fall der unveränderten Kennlinie. Die prozentualen Reduzierungsanteile durch die dem Elektrofilter nachgeschaltete REA betragen sowohl für Staub als auch für Vanadium ca. 5 %, rechnet man mit der Basisverteilung. Legt man die Smith-Verteilung zugrunde, beträgt die Verringerung ebenfalls ca. 5 %, bezogen auf den Vergleichswert der unveränderten Kennlinie (1. Messung).

Fazit der Berechnungen

Die Berechnungsergebnisse dokumentieren, daß Kennlinienschwankungen einen nicht zu vernachlässigbaren Einfluß auf die Staub- und Schwermetallemissionen besitzen. Dies gilt insbesondere für die Schwermetall- und Staubgehalte, die sich hinter dem Elektrofilter einstellen. Wird ein mittleres Korngrößenspektrum des Rohgasstaubes angenommen, ist der Einfluß der Kennlinienschwankungen auf die Vanadiumgehalte hinter der REA in etwa der gleiche wie der auf den Staubgehalt. Dies gilt unabhängig davon, in welcher Art die Elementverteilung auf die einzelnen Kornfraktionen vorgenommen wird. Bei feinen Kornverteilungen sind die unterschiedlichen Elementverteilungen zu berücksichtigen, wie die Berechnungen mit der modifizierten Kennlinie zeigen. Desweiteren lassen die Ergebnisse den Schluß zu, daß ein Wegfall des Minimums der Fraktionskennlinie zu deutlichen Absenkungen der Staub- und Schwermetallgehalte hinter dem Elektrofilter führt.

Die Auswirkungen der Kennlinienschwankungen auf die Staub- und Elementgehalte hinter der REA sind weitaus geringer als bei den Werten hinter dem Elektrofilter. Die Ursachen hierfür liegen in der sehr wirksamen Abscheidung durch die REA. Vergleicht man die Auswirkungen der Kennlinienschwankungen mit den zuvor analysierten Einflüssen (z.B. Elementverteilungen, Kornverteilungen) fallen diese sowohl für Staub als auch für Schwermetalle gering aus.

Im Hinblick auf die Bildung von Emissionsfaktoren, zum Zweck der Abschätzung von jährlichen Emissionen, sind derartige Schwankungen nur von geringem Einfluß. Sollen jedoch die Emissionen in zeitlich höherer Auflösung angegeben werden, beispielsweise in Form von Tagesgangprofilen (Stundenwerte), müssen Einflüsse dieser Art berücksichtigt werden.

5.3.2 Gezielte Teilausschleusung von Elektrofilterasche bzw. Schwermetallen

Wie bereits in Kpt. 4.3 gezeigt und diskutiert wurde, liegen die Schwermetallemissionen bei Steinkohlenfeuerungen mit flüssigem Ascheabzug aufgrund der Staubrückführung, verglichen mit denen des trockenen Ascheabzugs, höher. In einigen Untersuchungen /KEINHORST 1981, HEINRICHS et al. 1984, GUTBERLET 1988/ wird daher vorgeschlagen, nur einen Teil der Elektrofilterasche und somit der Schwermetalle in den Feuerungsraum zurückzuführen. Über die Art der Rückführung wird oftmals nichts ausgesagt. /KEINHORST 1981/ untersuchte ein dreifeldriges Elektrofilter und schlägt vor, die Ascherückführung auf die beiden ersten Elektrofilterfelder zu beschränken und die Asche des 3. Feldes zu deponieren. KEINHORST errechnet eine Reduzierung der Schwermetallemissionen um ca. 90 % und geht von der Annahme aus, daß die Schwermetallabscheidegrade der einzelnen Felder gleich groß sind.

Eine "gezielte" Rückführung bzw. Teilausschleusung /DAVIDS et al. 1986/ von Asche setzt jedoch genaue Kenntnisse über den Grad der Abscheidung einzelner Elemente in den einzelnen Elektrofilterfeldern sowie die Beschaffenheit des Staubes (z.B. Korngrößenspektrum) hinter jedem Feld voraus. Darüber hinaus ist die Art der Staubbunkerung sowie der Staubrückführung von Einfluß. Es besteht die Möglichkeit den Staub aller Felder in einem Bunker zu lagern oder für jedes Feld einen Bunker anzulegen. Die Art der Rückführung kann kontinuierlich oder auch diskontinuierlich sein. (vgl. Kpt. 4.3.2)

In nur wenigen Studien /LÜTZKE et al. 1987, MEIJ et al. 1984/ werden derartige Aspekte behandelt, so daß es nicht möglich ist, genauere Aussagen über die Abscheidung der Schwermetalle treffen zu können.

In der Meßkampagne von /LÜTZKE et al. 1987/ wurden u.a. die Felder eines Elektrofilters eines Steinkohlenkraftwerks (trck. Ascheabzug) untersucht. Aus den Meßergebnissen lassen sich für das aus fünf Feldern bestehende Elektrofilter die Verteilungen der abgeschiedenen Schwermetallfrachten und Stäube auf die einzelnen Felder berechnen. In Bild 5.26 sind die Staub- und Bleimengenverteilungen dargestellt, wie sie in Form von Grobasche und als Staub bzw. in Stäuben der einzelnen Felder anfallen. Bei den dargestellten Werten handelt es sich um Ergebnisse einer Meßreihe, die stellvertretend ausgewählt wurde. Als Element wurde Blei gewählt, da dessen Wiederfindungsrate mit ca. 97,6 % relativ hoch liegt.

Während ein großer Anteil von Staub bereits als Grobasche abgeschieden wird, ist dieser Anteil beim Blei relativ gering. Die größten Mengen werden sowohl für Staub als auch für Blei

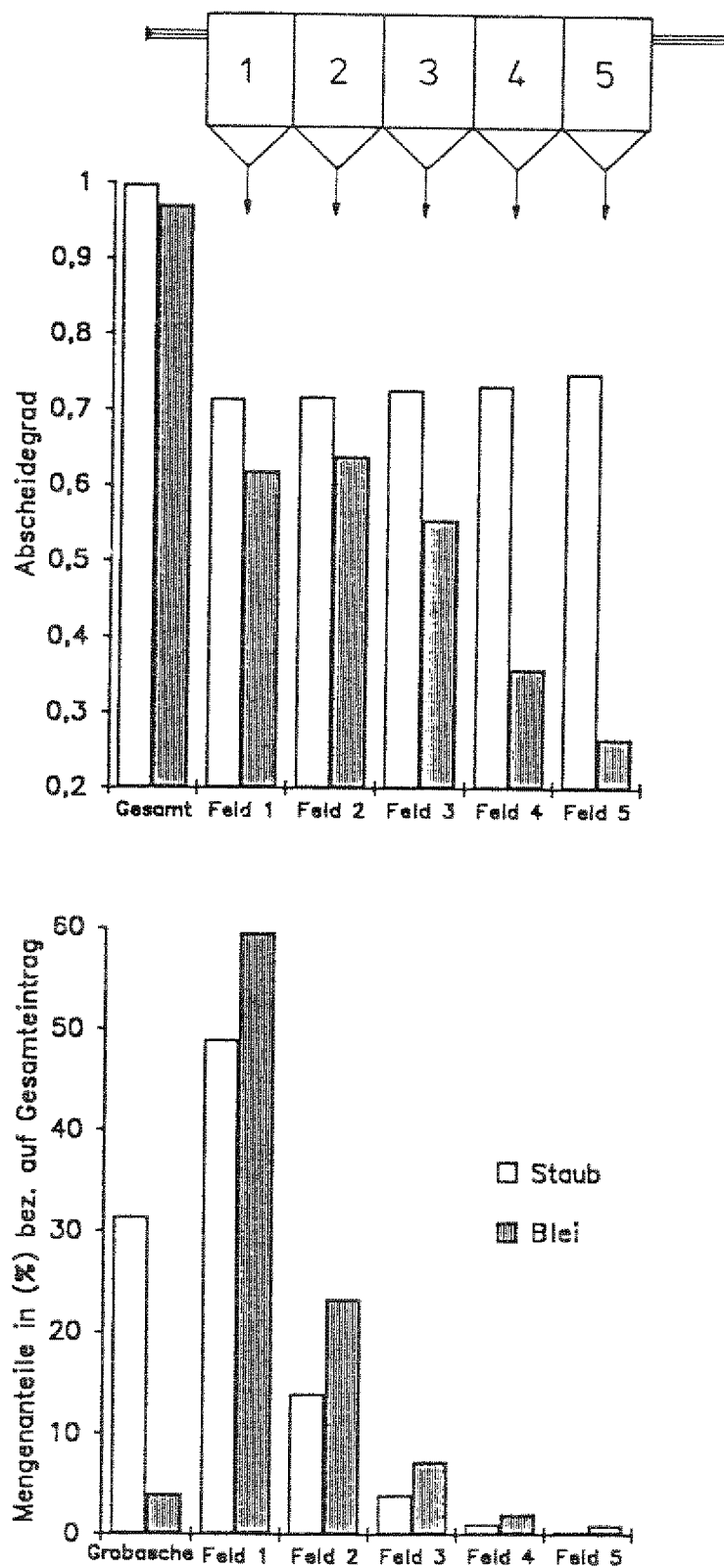


Bild 5.26: Abgeschiedene Staub- und Bleimengenanteile (bezogen auf den Gesamteintrag) sowie Abscheidegrade einzelner Elektrofilterfelder nach /LÜTZKE et al. 1987/

bereits im ersten Elektrofilterfeld abgeschieden. Die in den nachgeschalteten Feldern abgeschiedenen Mengen Staub und Blei sind sehr viel geringer. Die Staub- und Bleiabscheidegrade der einzelnen Felder wurden jeweils mit den vor und hinter den Feldern vorliegenden Staub- und Bleibeladungen errechnet. Während bei Staub die Abscheidegrade der einzelnen Felder ungefähr gleich groß sind, nehmen die Bleiabscheidegrade der hinteren Felder stark ab. Es ist offensichtlich, daß zwischen der Abscheidung von Staub und Blei gravierende Unterschiede bestehen. Eine nähere Aufschlüsselung der Gründe ist leider nicht möglich, da die Kornverteilungen der abgeschiedenen Stäube sowie der im Rauchgas befindlichen Stäube hinter den einzelnen Elektrofilterfeldern nicht bekannt sind. Jedes Elektrofilterfeld besitzt eine eigene nicht bekannte Fraktionsabscheidelinie und die Hintereinanderschaltung dieser Kennlinien hat eine mittlere Kennlinie zur Folge, wie sie in den vorherigen Betrachtungen verwendet wurde.

In einer Studie von /MEIJ et al. 1984/ wurden die Elementgehalte in den einzelnen Feldern gemessen. In den Stäuben der hinteren Filterkammern wurden starke Anreicherungen von Elementen der Klasse II festgestellt. Das Partikelgrößenspektrum des untersuchten Elektrofilters, das aus vier in Reihe geschalteten Feldern besteht, verteilt sich auf die einzelnen Felder wie folgt:

Feld	1:	1 – 30 μm	(Mittelwert $\approx$ 10 μm)
Feld	2:	1 – 20 μm	(Mittelwert $\approx$ 6 μm)
Feld	3:	1 – 24 μm	(Mittelwert $\approx$ 4 μm)
Feld	4:	1 – 15 μm	(Mittelwert $\approx$ 2 μm)

Bei den abgeschiedenen Stäuben der beiden letzten Felder handelt es sich um sehr feine Stäube, in denen einige Elemente der Klasse II stark angereichert vorliegen. Aus den Untersuchungen von /LÜTZKE et al. 1987/ ist jedoch bekannt, daß die abgeschiedenen Absolutmengen des Staubes und der Elemente sehr klein sind.

Prinzipiell stellt die Asche- und somit auch Schwermetallausschleusung eine Maßnahme zur Reduzierung von Schwermetallemissionen dar, wie in Kpt. 4.3.2 gezeigt wurde. Der Grad der Reduzierung hängt jedoch auch von der Einbindung der Asche bzw. Schlacke sowie den Anreicherungsmechanismen ab und bestimmt somit auch die auszuschleusende Menge eines

Elements bzw. den Grad der Emissionsminderung. Am Beispiel des von /LÜTZKE et al. 1987/ untersuchten Elektrofilters wird deutlich, daß es bei einigen Elementen nicht ausreicht, lediglich die Stäube der beiden letzten Filterfelder auszuschleusen, wie dies in der Tendenz von /KEINHORST 1981/ gefordert wird.

Eine weitergehende theoretische Behandlung in Form einer Modellierung ist derzeit nicht möglich, da nicht genügend detaillierte Meßreihen vorliegen, die eine realistische und verlässliche Formulierung der Annahmen erlauben. Die Diskussion bestehender Meßreihen zeigt jedoch, daß der von /KEINHORST 1981/ vorgeschlagene Lösungsansatz in einigen Punkten geändert und weitaus detaillierter betrachtet werden muß. So kann beispielsweise der Staubabscheidegrad der einzelnen Felder nicht mit dem dazugehörigen Elementabscheidegrad gleichgesetzt werden. Eine hinreichend genaue Abschätzung setzt die Kenntnis der Fraktionskennlinien der einzelnen Felder des elektrischen Abscheiders voraus, mit denen bei gegebener Elementeverteilung des Rohgasstaubes auf einzelne Kornfraktionen die Elementmengen in den Staubbunkern bestimmt und somit gezielt ausgeschleust werden könnten. Desweiteren muß die Art der Staubbunkerung sowie der Rückführung genau bekannt sein.

5.4 Rauchgasentschwefelung

Mit dem Inkrafttreten der Großfeuerungsanlagenverordnung wurde in der BRD die Nachrüstung von Altanlagen mit Rauchgasentschwefelungsanlagen erforderlich, um die geforderten SO_2 -Grenzwerte einhalten zu können. Nach Beendigung der Übergangsfrist, die den Betreibern für die Nachrüstung zugestanden wurde, läßt sich feststellen, daß aus einer Vielzahl von Rauchgasentschwefelungsverfahren nur eine relativ geringe Anzahl vorzugsweise in bundesdeutschen Kraftwerken zur Anwendung kommen.

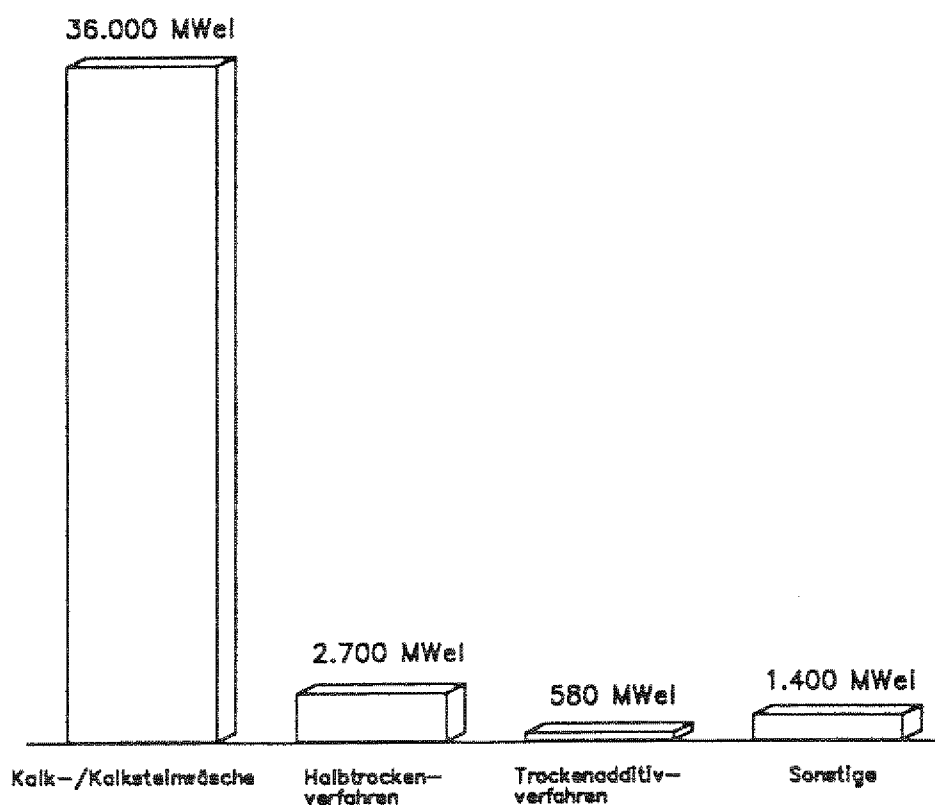


Bild 5.27: Eingesetzte Rauchgasentschwefelungsverfahren in öffentlichen Kraftwerken der BRD (Stand 1989)

Wie aus Bild 5.27 hervorgeht, ist die Naßwäsche mit den Sorptionsmitteln CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3 das am häufigsten eingesetzte Rauchgasentschwefelungsverfahren in bundesdeutschen Kraftwerken. Insgesamt werden ca. 40.700 MWel (Stand 1989) des öffentlichen Kraftwerk-parks entschwefelt; der Anteil der Kalk-/Kalksteinwäsche beträgt 88,4%. Demgegenüber

besitzen das Halbtrockenverfahren sowie das Trockenadditivverfahren mit 6,6% bzw. 1,4% nur relativ geringe Anteile. Unter dem Begriff "Sonstige" sind Naß- und Trockenverfahren (Wellmann-Lord-Verfahren, Aktivkoksverfahren etc.) zusammengefaßt, die nur vereinzelt in einigen Kraftwerken eingesetzt werden.

Die in den vorherigen Kapiteln für die Basifälle durchgeführten Untersuchungen sowie die im nachfolgenden angestellten Berechnungen beziehen sich daher auf die Naßwäsche. Im ersten Teil der folgenden Betrachtungen werden die Fraktionsabscheidekennlinien diskutiert sowie deren Auswirkungen auf die Schwermetallemissionen rechnerisch abgeschätzt. Im zweiten Teil erfolgt erstmalig eine Bestandsaufnahme aller bisher an Kraftwerken durchgeführten Schwermetallmeßkampagnen, die mit einem Rauchgasentschwefelungsverfahren ausgerüstet sind. Hierbei werden die wichtigsten Meßkampagnen kurz skizziert sowie deren Resultate diskutiert.

5.4.1 Trennfunktionen eines REA-Absorbers

Die in Bild 5.4 dargestellte Fraktionsabscheidekennlinie wurde aus einer Arbeit von /HÖVELMANN 1987/ entnommen, in der u.a. Staubfraktionskennlinien eines REA-Absorberturms unter Berücksichtigung verschiedenster Einflußgrößen theoretisch ermittelt wurden. Grundlage der von Hövelmann angestellten Berechnungen bildete die sogenannte Stoßabscheidungstheorie. Effekte, wie die Diffusion, elektrische Kräfte und Kondensation werden hierbei nicht berücksichtigt.

Das Prinzip der Stoßabscheidungstheorie beruht darauf, daß die im Rauchgas befindlichen Staubpartikel sich auf Stromlinienbahnen im Gegenstrom auf die Tropfen hinzubewegen. Nähert sich ein Partikel einem Tropfen so kann es unter bestimmten Bedingungen aufgrund seiner Masse bzw. Trägheit die Stromlinie verlassen. Ein Partikel gilt als abgeschieden, wenn es mit einem Tropfen zusammentrifft.

Neben der Verweilzeit der Tropfen sowie der Relativgeschwindigkeit zwischen Staubteilchen und Wassertropfen kommt den Durchmessern der eingesprühten Tropfen eine besondere Bedeutung zu. /HÖVELMANN 1987/ berechnet für drei unterschiedliche Tropfengrößenspektren Staubfraktionskennlinien. Die Anzahl der Sprühebenen sowie die erforderliche Wasserbeladung hängt von der SO_2 -Beladung des Rauchgases ab, die mit 2000 mg/m^3 festgelegt wurde. In Bild 5.28 ist eine Prinzipskizze des Absorberturms dargestellt sowie die der nachfolgenden Berechnung zugrundegelegten Abscheidekennlinien. Je nach Tropfengrößen-

spektrum beträgt der Grenzkorndurchmesser der Fraktionskennlinien für das Spektrum A $0,41 \mu\text{m}$ bzw. für das Spektrum B $0,57 \mu\text{m}$.

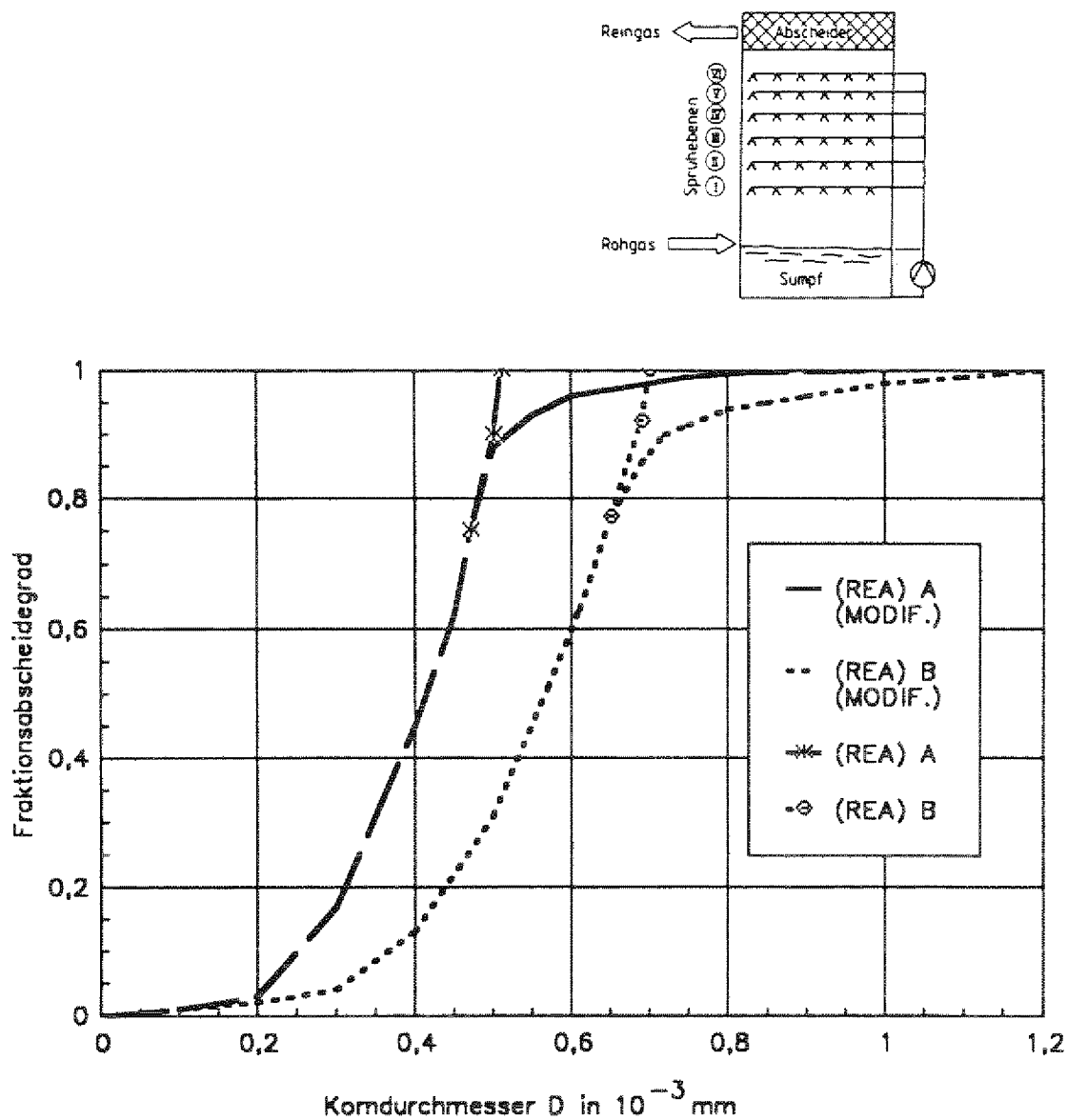


Bild 5.28: Fraktionsabscheidekennlinien einer Rauchgasentschwefelungswäsche (modifiziert) /HÖVELMANN 1987/

Modifikation der Kennlinien

Ein Vergleich mit Kennlinien anderer Naßentstaubertypen, die aus Messungen /MUSCHEL-KNAUTZ et al. 1983/ hergeleitet wurden, zeigt, daß die von /HÖVELMANN 1987/

berechneten Kennlinien mit zunehmendem Korndurchmesser relativ schnell die 100 % Abscheidekennlinie erreichen, während die Kennlinien anderer Wäscher sich asymptotisch dieser Grenze nähern. (siehe Bild 5.29). Partikelgrößenverteilungen, die hinter Rauchgasentschwefelungswäschern verschiedener Kraftwerke gemessen wurden /CONRADS et al. 1986/, verlaufen im Bereich der vollständigen Abscheidung ebenfalls asymptotisch.

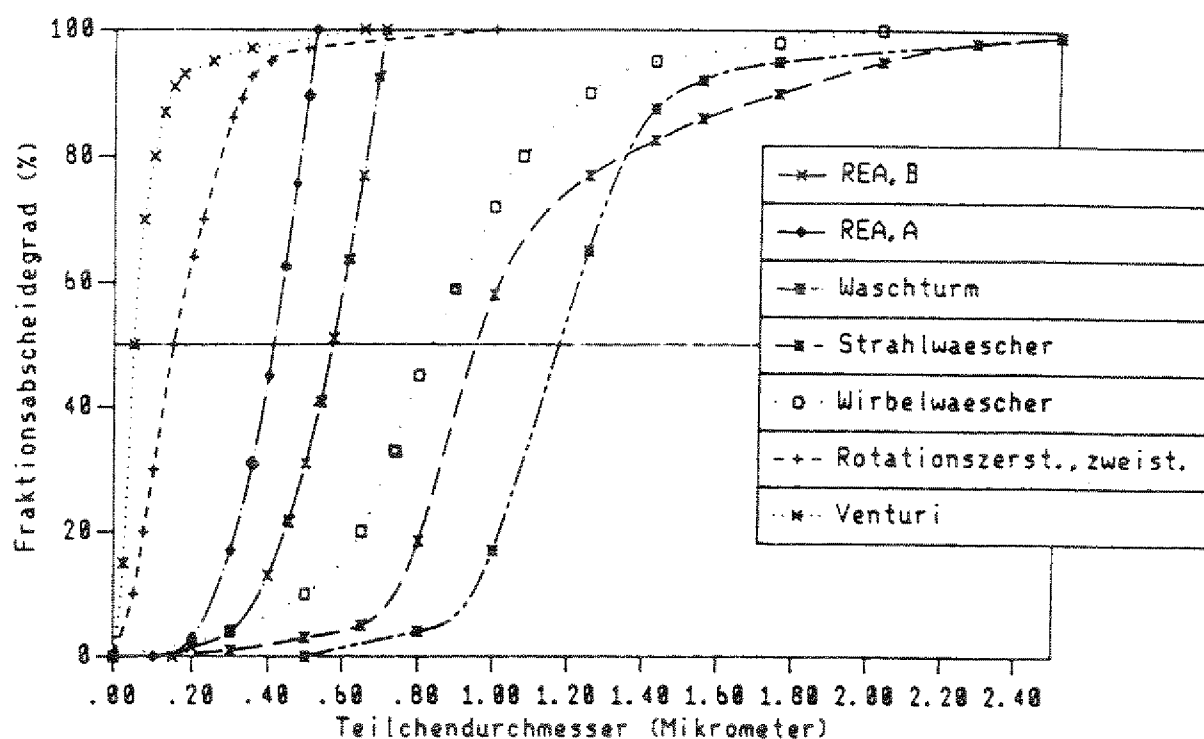


Bild 5.29: Fraktionsabscheidekennlinien für unterschiedliche Wäschertypen nach /HÖVELMANN 1987/

Der Stoßabscheidungstheorie liegt die Vorstellung zugrunde, daß die Teilchen mit der größten Masse am ehesten die Stromlinienbahnen verlassen und mit einem Tropfen zusammenstoßen. Die Abscheidung wird daher mit wachsendem Durchmesser und steigender Anzahl der Sprühebenen besser und der reale mittels Messungen ermittelte Verlauf kann nicht widerspiegelt werden.

In den nachfolgenden Betrachtungen werden zuerst die von /HÖVELMANN 1987/ ermittelten Kennlinien zugrundegelegt. In einem weiteren Schritt werden diese Kennlinien modifiziert, indem der obere Verlauf der Kornverteilungskurve asymptotisch angenommen wird. Als

Abschätzungshilfen dienten hierzu die Studien von /MUSCHELKNAUTZ et al. 1983/ und /CONRADS et al. 1986/. Alle angesprochenen Kennlinien sind in Bild 5.28 dargestellt.

Berechnung

Um den Einfluß der Rauchgasentschwefelung auf die Staub- und Schwermetallemissionen zu verdeutlichen, werden entsprechende Berechnungen am Beispiel eines Steinkohlenkraftwerks mit flüssigem Ascheabzug durchgeführt. Mit Ausnahme der Fraktionsabscheidekennlinie der REA sind alle anderen Annahmen identisch mit denen, die in den Basisfällen zugrundegelegt wurden.

Staub

Für die Berechnung mit der Fraktionsabscheidekennlinie des Tropfenspektrums A ergibt sich ein Gesamtabseidegrad von 87,77 %; für das Spektrum B ein Wert von ca. 82,9 %. Die Staubbelaugung des Reingases hinter der REA beträgt 14,9 mg/m³ (Spektrum A) bzw. 21,02 mg/m³ (Spektrum B). Vergleiche mit Meßergebnissen von Meßreihen /RWE 1989/, die an Kraftwerken mit einer REA durchgeführt wurden, zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten, die weit unterhalb des gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwertes liegen.

Die Modifizierung der Kennlinien, d.h. die Vorgabe eines asymptotischen Verlaufs hat sowohl auf den Abscheidegrad wie auch auf die Staubbelaugung nur einen vernachlässigbaren Einfluß. Der Abscheidegrad der modifizierten Kennlinie des Spektrums A liegt mit 87,2 % nur geringfügig unterhalb des Wertes der ursprünglichen Kennlinie. Die Staubbelaugung beträgt 15,4 mg/m³ und ist somit fast unverändert.

Es zeigt sich, daß ein verändertes Tropfenspektrum erhebliche Auswirkungen auf den hinter der REA vorliegenden Staubgehalt des Rauchgases ausübt und bei der Formulierung von Emissionsfaktoren nicht außer acht gelassen werden darf. Der Einfluß der Modifikation ist dagegen vernachlässigbar klein.

Schwermetalle

In Tabelle 5.2 sind die Abscheidegrade und Konzentrationen der Elemente Cadmium, Blei und Vanadium aufgelistet. Sowohl für die Kennlinie des Spektrums A wie auch für das

	Cd	Pb	V
Gesamtabscheidegrad (Kennlinie A) in (%)	89,49	90,71	90,35
Konzentration nach Rea (Kennlinie A) in ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0,171	12,39	3,6
Gesamtabscheidegrad (Kennlinie B) in (%)	85,4	87,21	86,67
Konzentration nach Rea (Kennlinie B) in ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0,238	17,06	5,0

Tabelle 5.2: Berechnete Spurenelementkonzentrationen hinter der REA sowie Abscheidegrade

Spektrum B liegen die Abscheidegrade oberhalb der Werte des Staubes. Dies ist damit zu erklären, daß ein Großteil der Schwermetalle in den Kornbereichen 2,3,4 und 5 liegen, die vollständig durch die REA abgeschieden werden. Die Unterschiede zwischen den Abscheidegraden der einzelnen Elemente sind nur gering. Die Abscheidegrade der Kennlinie A liegen erwartungsgemäß über den Werten des Spektrums B; dementsprechend liegen die Elementkonzentrationen niedriger.

Die Modifizierung der Kennlinien hat, wie bereits für Staub festgestellt, nur einen sehr geringen Einfluß auf die Abscheidegrade und Konzentrationen der einzelnen Elemente.

In einem weiteren Schritt wird die Kornverteilung des vor der REA vorliegenden Staubes variiert. Legt man die obere (MAX) und untere (MIN) Grenzkurve (Bild 5.8) zugrunde, ergeben sich Staubbelaadungen hinter der REA von 5,4 bzw. 37,8 mg/m^3 . Die Staubabscheidegrade betragen 92,44 bzw. 82,11 %, wobei mit der modifizierten Fraktionsabscheidekennlinie des Tropfenspektrums A gerechnet wurde. Der Einfluß auf die Schwermetallemissionen sei am Beispiel des Elements Vanadium verdeutlicht. Für den Fall der groben Kornverteilung (obere Grenzkurve) beträgt die Elementbeladung 1,29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ und der Abscheidegrad 95,25 %. Für

die untere Grenzkurve errechnet sich eine Beladung von $9,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und ein Abscheidegrad von nur 83,15 %. Die Ergebnisse unterstreichen den großen Einfluß, den die Kornverteilung auf die Staub- und Schwermetallabscheidung innerhalb des REA-Absorbers ausübt.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Rauchgasentschwefelungsabsorber hinsichtlich der Staub- und Schwermetallfrachten ausgezeichnete Abscheider sind. Der Grad der Abscheidung wird zum einen durch REA-interne Einflußgrößen (z.B. Tropfenspektrum) und zum anderen durch externe Parameter (z.B. Kornverteilung des Staubes vor der REA, Schwermetallverteilung etc.) maßgeblich festgelegt. Die Berechnung der Staub- und Schwermetallemissionen eines mit einer Rauchgasentschwefelungswäsche ausgestatteten Kraftwerkes erfordert daher ein detailliertes Vorgehen sowie insbesondere die Berücksichtigung der Feuerungsarten (Korngrößen- und Elementeverteilungen) sowie die der REA vorgeschalteten Rauchgasreinigungskomponenten. Die globale Angabe eines REA-bedingten Abscheidegrades für alle Schwermetalle, wie sie in einigen Studien erfolgt, ist unzulässig und führt bei der Abschätzung von Emissionen zu falschen Ergebnissen.

5.4.2 Schwermetallmeßkampagnen in Kraftwerken

In Tabelle 5.3 sind Spurenelementmeßkampagnen aufgelistet, die an Kraftwerken durchgeführt wurden und mit einer Rauchgasentschwefelungsanlage ausgerüstet sind. Die meisten Meßreihen wurden in Kraftwerken vorgenommen, die mit einer Kalk-/Kalksteinwäsche ausgerüstet sind. Mit Ausnahme der Untersuchung von /MAIER et al. 1989/, die an einem braunkohlegefeuerten Kraftwerk durchgeführt wurde, handelt es sich bei allen anderen Meßkampagnen um Untersuchungen, die an steinkohlegefeuerten Kraftwerken vorgenommen wurden. Eine Vielzahl der Spurenelementmeßkampagnen wurde durchgeführt, um die End- und Abfallprodukte eines Rauchgasentschwefelungsverfahrens bezüglich Weiterverwendung oder Deponierung einordnen zu können. Atmosphärische Schwermetallemissionen waren hierbei nur von untergeordnetem Interesse. Zu einer detaillierten Analyse bestand für die Kraftwerksbetreiber auch keine Notwendigkeit, da die Großfeuerungsanlagenverordnung für kohlegefeuerte Kraftwerke keine Spurenelementemissionsgrenzwerte vorschreibt.

Im nachfolgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der umfangreichsten Meßkampagnen skizziert, wobei nach den Rauchgasentschwefelungsverfahren unterschieden wird.

REA-Verfahren	Brennstoff Leistung Feuerung	Quelle	Untersuchte Elemente	Gasförmige/ feste Phase	Anmerkungen
Kalk-/Kalkstein- wäsche	Steinkohle 740 MWel trocken BRD	/Gutberlet et al. 1984/	As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Te, Tl, U, V, Zn	Gasförmig Fest	
Kalksteinwäsche	Braunkohle 330 MWel trocken Österreich	/Maier et al. 1989/	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, V, Zn	Fest	
Kalksteinwäsche	Steinkohle 747 MWel trocken BRD	/Lützke et al. 1987/	As, Cr, Mn, Ni, Pb, Se, Tl, V, Zn	Fest	- Nur 20% des Rauch- gasstromes werden entschwefelt - Wiederaufheizung mit Ölfuerung
Kalksteinwäsche	Steinkohle 820 MWel flüssig USA	/NATO CCMS 1983/	Al, As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, V, Zn	Fest	- Wäschertyp: 8 zweistufige Venturiwäscher
Sprühabsorption	Steinkohle 55 MWel Keine Angabe Schweden	/KARLSSON et al. 1986/	As, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, V, Zn	Fest	- vorgeschalteter E-Filter und nach- geschalteter Gewebefilter
Aktivkoksverfahren	Steinkohle KW Kellermann BRD	/GERHARD et al. 1985/ /ERATH 1985/ /DAVIDS et al. 1984/	As, Ba, Be, Pb, Cd, Co, Cu, Mb, Ni, Hg, V, Zn	Fest	- Keine Massenstrom- angaben der Schwer- metalle
Trockenadditiv- verfahren	Steinkohle 2*125 MWel trocken BRD	/TAUBER 1988/	As, Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Hg, Pb, Zn	Fest	- Einsatz von Kohlen und Sorptions- mitteln unter- schiedlicher Herkunft

Tabelle 5.3: Schwermetallmeßkampagnen in Kraftwerken mit REA

5.4.2.1 Naßverfahren

Die aufwendigste und detaillierteste Meßkampagne wurde von /GUTBERLET et al. 1984/ an einem steinkohlebefeuerten Kraftwerksblock (Scholven Block F) durchgeführt. Die Untersuchung zeichnet sich dadurch aus, daß für alle relevanten Teilprozesse (Vorwäscher/ Absorber, Gipsanlage und Kläranlage) des Rauchgasentschwefelungsvorganges Schwermetallbilanzen aufgestellt werden. Der 740 MW_{el}-Block besitzt eine Feuerung mit trockenem Ascheabzug und ist mit einer Kalk-/Kalksteinwäsche (Mitsubishi-Verfahren) ausgerüstet. (siehe Bild 5.30) Bei der Rauchgasentschwefelungsanlage handelt es sich um eine Zweikreisanlage. Der Vorwäscher befindet sich im unteren Teil des Absorbers; die eigentliche Absorption findet im oberen Teil des Waschturms statt. Für sämtliche In- und Outputströme wurden Spurenelementkonzentrationen und Massenströme ermittelt.

Für die Spurenelemente Quecksilber und Selen wurde festgestellt, daß diese sich vor der REA vollständig in der gasförmigen Phase befinden.

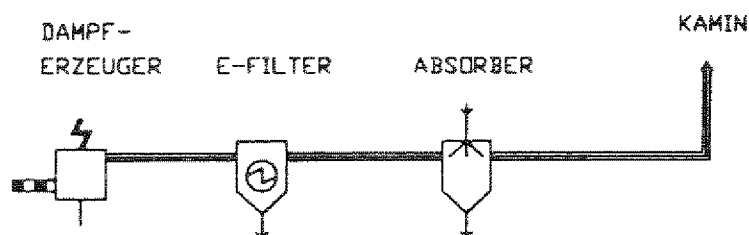


Bild 5.30: Vereinfachtes Schaltschema (Rauchgasstrecke) des Kraftwerks Scholven Block F

Innerhalb des Vorwäschers werden Chlor-, Fluorwasserstoff und der Staub des Rauchgases abgeschieden. Der pH - Wert des Prozeßwassers beträgt zu Beginn des Rauchgasentschwefelungsprozesses ca. 8; nach mehrmaligem Durchlaufen des Vorwäschers ist er kleiner als 1. Hieraus kann geschlossen werden, daß eine SO₂ - Abscheidung während dieses Teilprozesses nicht stattfindet. Vergleiche der Schwermetallkonzentrationen des Prozeßwassers vor und nach dem Vorwäscher belegen, daß die Hauptanteile der über das Rauchgas eingebrachten Schwermetallfrachten bereits in diesem Anlagenteil abgeschieden wird. Die Beträge der über

das Rauchgas zugeführten Schwermetallmengen sind nicht besonders hoch, da der REA ein außerordentlich wirksames Elektrofilter (Staubgehalt hinter dem E-Filter: 2 – 3 mg/m³) vorgeschaltet ist. Die Ergebnisse dieser Studie sind daher nicht als repräsentativ für Kraftwerke zu beurteilen, die mit ähnlichen Rauchgasentschwefelungsverfahren ausgerüstet sind. Die Abscheidegrade des Vorwäschers für Quecksilber und Selen sind im Vergleich zu anderen Schwermetalltypen mit ca. 20 bzw. 50 % eher niedrig.

	CaCO ₃ ¹⁾	CaO ²⁾	Ca(OH) ₂ ³⁾	Prozeßwasser ²⁾
	(ppm)			(µg/l)
As	< 0,5	1,9	k. A.	5,1
Be	k. A.	0,15	k. A.	< 0,1
Cd	0,48	0,62	3,5	< 0,1
Co	1,2	0,9	18	< 1,0
Cr	1,92	2,8	11	5,0
Cu	1,7	3,3	14	11
Hg	< 0,5	< 0,05	k. A.	< 0,2
Ni	2,5	2,1	28	< 10
Pb	1,6	24	64	< 10
Sb	k. A.	< 0,5	k. A.	< 5
Se	k. A.	< 0,1	k. A.	< 0,5
Te	k. A.	< 0,5	k. A.	< 2
Tl	k. A.	< 1	k. A.	< 10
U	k. A.	0,5	k. A.	< 50
V	< 0,5	2,8	23	13
Zn	11,6	62	19	< 50

k. A. : keine Angabe

1) /TAUBER 1988/

2) /GUTBERLET et al. 1984/

3) /KARLSSON 1986/, Werte bezogen auf "dry basis"

Tabelle 5.4: Spurenelementkonzentrationen in Sorptionsmitteln und Prozeßwasser

Mit den Sorptionsmitteln werden auch Spurenelementmengen in den Absorber eingebracht. In Tabelle 5.4 sind mittlere Spurenelementkonzentrationen einiger Sorptionsmittel enthalten. /TAUBER 1988/ führte Messungen an verschiedenen Kalksteinproben durch, die aus unterschiedlichen Regionen stammen. Die Meßreihen der Kalksteinproben, die als Zusatzmittel in Trockenadditivverfahren eingesetzt werden, ergaben beträchtliche Bandbreiten in Abhängigkeit der verschiedenen Herkunftsgebiete. Selbst Messungen an mehreren Proben einer Provenienz zeigten erhebliche Bandbreiten auf. Die von /GUTBERLET et al. 1984/ durchgeführten Messungen wurden an einem Weißkalkhydrat vorgenommen, der als typisches Sorptionsmittel für Kalkwäschen eingesetzt wird. /KARLSSON 1986/ führte Meßreihen an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durch, einem Sorptionsmittel, das in Sprühabsorptionsverfahren eingesetzt wird. Die dort angegebenen Mittelwerte liegen mit Ausnahme des Elements Zink um ein Vielfaches höher als bei den anderen in der Tabelle aufgeführten Sorptionsmitteln. Grund hierfür könnte der Bezugszustand ("dry basis") sein; der für die zuvor angesprochenen untersuchten Absorptionsmittel nicht angegeben wurde.

Die in Tabelle 5.4 angegebenen Konzentrationen liefern jedoch noch keine Aussage über die in den Absorber eingebrachten Schwermetallfrachten. Diese sind in erster Linie vom L/G-Verhältnis (Waschflüssigkeit zu Rauchgasstrom) abhängig, das wiederum maßgeblich vom SO_2 -Gehalt des Rauchgases beeinflusst wird. Eine mengenmäßige Betrachtung wurde von /GUTBERLET et al. 1984/ in Form einer Bilanz für verschiedene Spurenelemente durchgeführt.

Ein Vergleich aller Inputströme des Absorbers zeigt, daß mit Ausnahme der Elemente Vanadium, Quecksilber und Selen, alle anderen Elemente zum größten Teil über das Sorptionsmittel eingetragen werden. Tabelle 5.5 enthält die über das Weißkalkhydrat eingebrachten Schwermetallfrachten zum Gesamteintrag ins Verhältnis gesetzten prozentualen Anteile.

Das Weißkalkhydrat wird neben dem Prozeßwasser auch mit dem aus der Gipsanlage stammenden Überlaufwasser angesetzt und in den Absorber eingesprüht. Hierdurch bildet sich ein Schwermetallkreislauf aus, dessen eingebrachte Elementefrachten beträchtlich sind. Die Anteile dieses Eintrags sind in den Werten der Tabelle 5.5 nicht berücksichtigt. Gleiches gilt für das im Vowäscher rückgeführte Abwasser. Beurteilt man vor diesem Hintergrund die über das Rauchgas eingebrachten Schwermetallmengen, so machen diese nur einen geringen Anteil mit Ausnahme der Elemente Quecksilber und Selen aus. GUTBERLET berichtet, daß die mit dem Sorbens eingebrachten Elemente in Lösung übergehen, was mit dem niedrigen pH-Wert zu begründen ist. Im Rahmen dieser Bilanz müßte auch der Eintrag von Schwermetallen

As	84 ‰	Be	79 ‰
Cd	97 ‰	Co	75,5 ‰
Cr	84,7 ‰	Cu	72,1 ‰
Hg	0 ‰	Ni	74,4 ‰
Pb	95,7 ‰	Se	0 ‰
V	59,9 ‰	Zn	97,9 ‰

Tabelle 5.5: Prozentuale Anteile der Sorptionsmittelschwermetallfrachten (bezogen auf den Gesamteintrag) Scholven Block F

durch Prozeßwasser und Oxidationsluft berücksichtigt werden (vgl. Tabelle 5.4). Diese sind, wie in der Studie gezeigt wird, im Vergleich zu den Schwermetallfrachten des Rauchgases oder des Absorptionsmittels sehr gering und somit vernachlässigbar.

Hinter der Rauchgasentschwefelungsanlage, die mit einem rekuperativen Wärmetauscher zur Wiederaufheizung ausgestattet ist, werden noch ca. 70% des Quecksilbers und ca. 40% des über das Rauchgas eingebrachten Selen nachgewiesen. Dies bedeutet, daß verglichen mit dem Vorwäscher, während des eigentlichen Absorptionsprozesses nur noch eine geringfügige Abscheidung dieser beiden Elemente stattfindet. Man vermutet, daß die unterschiedlichen pH-Werte der beiden Teilprozesse hierfür verantwortlich sind. Die Reingasstaubbelastung beträgt nur noch 10 % der Staubfracht, die vor der REA vorlag und besteht lediglich aus Kornfraktionen, deren Durchmesser kleiner als 1 μm sind. Die Schwermetallgehalte liegen weit unter den Werten, die vor dem Eintrag in der REA vorlagen. Über die Herkunft der hinter der REA vorliegenden Schwermetalle, ob diese aus dem Sorptionsmittel oder anderen Inputströmen stammen, läßt sich keine exakte Aussage treffen, da zwischen Vorwäscher und eigentlichem Absorber nicht unterschieden werden konnte. GUTBERLET vermutet, daß es sich um Spurenelemente aus dem Rauchgasstaub handelt, die im Vorwäscher nicht abgeschieden wurden und in Form von Aerosolen den Absorber ungehindert passieren.

Bildet man den Schwermetallabscheidegrad des Absorbers (einschl. Vorwäscher) mit den gemessenen Schwermetallein- und austrägen des Rauchgases vor und hinter der REA, so liegt dieser für die Elemente As, Co, Cr, Ni, Pb, V, Zn und U über 90 %, für Be, Cu, und Tl

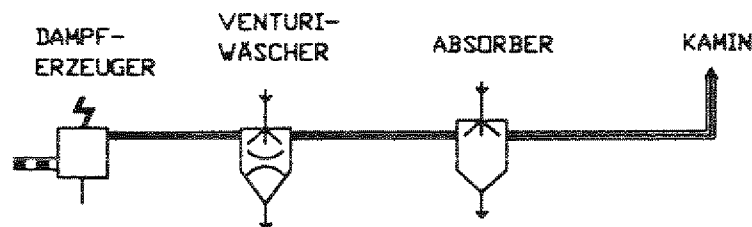


Bild 5.31: Vereinfachtes Schaltschema (Rauchgasstrecke) des Kraftwerks La Cygne Nr. 1

zwischen 80 und 90 % und für Cd bei 73 %. Alle Werte gelten für den staubförmigen und nicht für den gasförmigen Eintrag.

Eine weitere Spurenelementmeßkampagne /NATO CCMS 1983/ wurde 1983 in den Vereinigten Staaten an einem überkritischen 820 MW_{el}-Kraftwerksblock (La Cygne Nr.1) durchgeführt. Der mit einer Schmelzfeuerung ausgerüstete Kessel wird mit einer subbituminösen Kohle befeuert, die einen hohen Schwefel- und Aschegehalt ($s = 5 - 6 \%$, $a = 25 \%$) besitzt. Die Staub- und SO₂-Abscheidung geschieht ausschließlich mit Naßwäschern. (siehe Bild 5.31) Das Rauchgasreinigungssystem besteht aus insgesamt acht zweistufigen Venturi-Absorber-Wäscher-Modulen. Nach Verlassen des Kessels gelangen die Rauchgase ($V_{rg} = 1.200 \text{ m}^3/\text{s}$, $T = 140^\circ\text{C}$) in einen Venturi-Wäscher, in dem das Rauchgas mit einer Kalkmilch besprüht wird. Von dem Staubmassenstrom, der ca. 1 kg/s beträgt (pro Modul) und damit groß ist, werden in diesem ersten Wäscher ca. 99 % des Staubes zurückgehalten. Die eigentliche SO₂-Abscheidung findet in einem Absorber statt, der dem Venturi-Wäscher nachgeschaltet ist. Dieser ist mit Siebeinsätzen versehen, die mit einer Kalksuspension besprüht werden. Das hinter dem Absorber vorliegende Reingas wird mit einem regenerativen Wärmetauscher aufgeheizt und anschließend über den Kamin an die Umgebung abgegeben.

Vor und hinter dem Rauchgaswäschersystem wurden Kaskadenimpaktormessungen am Staub vorgenommen. In Tabelle 5.6 sind die Gewichtsanteile der einzelnen Kornfraktionen angegeben. Partikel, deren Durchmesser größer als $3 \mu\text{m}$ sind, werden zu über 99 % zurückgehalten, während bei den Partikeln mit kleinerem Durchmesser eine Nettozunahme festgestellt wurde. Dieser Aspekt führt zu der Vermutung, daß innerhalb des Wäschers Partikel dieser Kornbe-

Aerodynamic Diameter Size Range, Microns	Weight %	
	Scrubber Inlet	Scrubber Outlet
< 1	<0.01	82
1 - 3	<0.3	11
3 - 10	13	1
> 10	87	6
Total	100	100

Tabelle 5.6: Gewichtsanteile einzelner Kornfraktionen vor und hinter einem Wäscher La Cygne Nr.1 /NATO CCMS 1983/

Element	Concentration, mg/m ³		Removal Efficiency, %
	Scrubber Inlet	Scrubber Outlet	
Al	130	3.0	98
As	0.98	0.94	4
Be	0.021	0.0018	91
Ca	49	2.6	96
Cd	5.1	0.58	89
Co	0.19	0.013	93
Cr	1.3	0.12	90
Cu	1.2	0.19	84
Fe	400	13	97
Hg	0.095	0.0057	94
Mn	0.70	0.15	79
Ni	2.0	0.054	97
Pb	11	2.9	74
Sb	0.78	0.27	66
Se	0.37	0.088	76
Sr	0.46	0.038	92
V	0.78	0.083	89
Zn	100	21	80

Tabelle 5.7: Schwermetallabscheidegrade eines Wäschers (La Cygne Nr.1) /NATO CCMS 1983/

reiche gebildet werden oder das die Kornfraktionszusammensetzung durch den Venturi-Wäscher verändert wird. Wie in der Studie berichtet wird, hält man es für wahrscheinlicher, daß die hohe Staubbeladung vor der REA zu Agglomerationen im Testsiebfilter führt und die Kornfraktionen unterhalb $3\ \mu\text{m}$ zu niedrig gemessen wurden. Wegen der sehr niedrigen Staubbeladung hinter der REA ist dieser Agglomerationseffekt nicht zu erwarten.

In Tabelle 5.7 sind Schwermetallabscheidegrade angegeben. Hier ist zu beachten, daß nur die festen also staubgebundenen Anteile der Elemente meßtechnisch erfaßt wurden. Die Abscheidegrade schwanken, vergleicht man einzelne Elementtypen, sehr stark; alle Abscheidegrade liegen unterhalb des Gesamtabscheidegrades des Staubes. Bemerkenswert ist der niedrige Kalzium-Gehalt des Reingasstaubes hinter der REA. Dieser läßt den Schluß zu, daß hochwirksame Tropfenabscheider vorhanden sein müssen und das die über die Kalkmilch in den Absorber gelangenden Schwermetallfrachten sich ausschließlich im Absorbersumpf wiederfinden. Ausnahme bilden die in der gasförmigen Phase vorliegenden Spurenelementanteile. Die Meßergebnisse müssen allerdings auch in Verbindung mit den Wiederfindungsraten gesehen werden, die zum Teil extrem hoch sind (z.B. Cu 707 %). Als Begründung für derartige Werte werden zum einen die Unzulänglichkeit der Meßverfahren und zum anderen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Massenströme angeführt.

Im Rahmen einer umfassenden Spurenelementmeßkampagne /LÜTZKE et al. 1987/, die an drei verschiedenen Kraftwerken durchgeführt wurde, befindet sich auch eine Anlage, die mit einem nassen Rauchgasentschwefelungsverfahren ausgerüstet ist. Der betreffende 747 MW_{el}-Kraftwerksblock wird mit einer Ruhrkohle (s = 2%, a = 7%) befeuert und ist mit einer Trockenfeuerung ausgerüstet. Nach Passieren des Elektrofilters treten die Rauchgase in eine Rauchgasentschwefelungsanlage ein, die nach dem CHEMICO-MITSUBISHI-Verfahren arbeitet. (siehe Bild 5.32) Da zum Zeitpunkt der Meßaufnahmen nur eine erste Ausbaustufe dieser Entschwefelungsanlage vorhanden war, konnte während der beiden Meßperioden nur 7 bzw. 20 % des gesamten Rauchgasvolumenstromes entschwefelt werden. Hierdurch bedingt, sind der Beurteilung der Schwermetallgehalte des hinter der REA vorliegenden Staubes Grenzen gesetzt. Die gereinigten Rauchgasanteile werden mit einer zusätzlichen Schwerölfeuerung wiederaufgeheizt und über den Kamin in die Atmosphäre abgegeben.

Nach Verlassen des Elektrofilters liegen die Staubgehalte des Rauchgases zwischen $8,6 - 10\ \text{mg/m}^3$, was die hohe Abscheideleistung dieser Rauchgasreinigungskomponente dokumentiert. In den Meßperioden I und II, in denen 20 bzw. 7% des gesamten Rauchgasstromes entschwe-

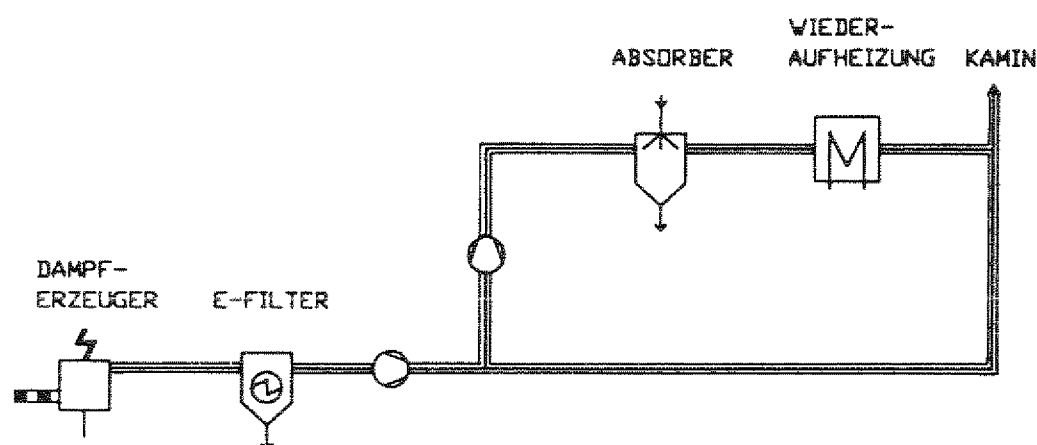


Bild 5.32: Vereinfachtes Schaltschema (Rauchgasstrecke) des von /LÜTZKE et al. 1987/ untersuchten Kraftwerks

felt werden, wurden nach Mischung der entschwefelten und ungereinigten Rauchgase Staubgehalte von 5,8 bzw. 6,5 mg/m³ gemessen. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die Staubgehalte vor der REA während der beiden Meßperioden unterschiedlich waren. Eine Bewertung des Einflusses der REA auf die Spurenelemente ist wegen der Teilentschwefelung nicht möglich.

Von besonderem Interesse bei dieser Studie sind die Auswirkungen der Wiederaufheizungsvorrichtung. Der Schwermetalleintrag durch das für die Wiederaufheizung der Rauchgase erforderliche Heizöl ist, verglichen mit den Schwermetallfrachten des Kohlenmassenstroms, sehr gering. Die Abgase der Wiederaufheizung werden ungereinigt dem Gesamtrauchgasstrom zugemischt und über den Schornstein abgeführt. Ausgehend von der Annahme, daß die eingebrachten Schwermetallfrachten (Heizöl) mit dem Abgas vollständig über den Kamin abgeleitet werden, ergibt ein Vergleich mit den Elementeströmen des entschwefelten und nichtentschwefelten Rauchgases (siehe Tabelle 5.8), daß die Wiederaufheizung eine beträchtliche Erhöhung der Spurenelementemissionen zur Folge haben kann. /LÜTZKE et al. 1987/ kommen nach Auswertung der Meßkampagne zu dem Schluß, daß bei einer Entschwefelung des gesamten Rauchgasstromes, der Anteil der Spurenelemente im Reingas hinter der REA im wesentlichen durch das Abgas der Wiederaufheizung geprägt wäre. Bei den in Tabelle 5.8 dargestellten Spurenelementeströmen ist zu beachten, daß die Massenströme nicht konstant sind, sondern beträchtlichen Schwankungen unterliegen können.

Eine erste Spurenelementmeßkampagne /MAIER et al. 1989/ an einem braunkohlegefeuerten mit REA ausgerüsteten Kraftwerk wurde 1989 in Österreich durchgeführt. Untersucht wurde

	Trägermassenstrom	As	Cr	Cu	Ni	V
	(t/h)	(g/h)				
Kohle	192.5	1520.7	4620	5582.5	5973.8	7122.5
Öl	0.18	0.16	1.31	2.52	6.3	11.3
Reingas ¹⁾	0.013	3.13	5.07	3.76	5.67	13.78

1) Reingasstaub

Tabelle 5.8: Vergleich der Spurenelementfrachten (Kohle, Öl, Reingas) bei einer ölgefeuerten Wiederaufheizung (7% Entschwefelung)
/LÜTZKE et al. 1987/

ein Kraftwerksblock (Voitsberg 3) mit einer installierten Leistung von 330 MW, der mit einer Kalksteinwäsche ausgerüstet ist. Über die Art der Rauchgasentschwefelung, sowie Schaltungsvarianten etc. wird nicht berichtet. Es wurden lediglich in der festen Phase befindliche Spurenelemente untersucht.

Nach Passieren des sehr abscheidewirksamen Elektrofilters, dessen Staubgesamtabscheidegrad mit 99,96% angegeben wird, liegt die Staubbiladung des Rauchgases vor der REA bei 20 mg/m³ (i.N.tr.), was einem Massenstrom von ca. 25 kg/h entspricht. Der Reingasstaubgehalt hinter der REA liegt bei 2,3 mg/m³ ($\cong$ 2,9 kg/h), woraus sich ein Staubabscheidegrad der Absorbers von ca. 88% berechnen läßt. Eine Schwermetallbilanz der Inputströme (Kalkstein, Reststaub vor der REA) und der Outputströme (Gips, Staub nach der REA) an der Rauchgasentschwefelungsanlage verdeutlicht, daß die größten Elementfrachten (Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn) über den Kalkstein in den Absorber eingebracht werden. Die Anteile liegen, bezogen auf den Gesamteintrag, zwischen ca. 67 bis 97%. Für die Elemente Se, As, Hg gilt hingegen, daß die Hauptanteile des Eintrags über den Staub oder in der gasförmigen Phase in den Absorber gelangen. Ein Eintrag von Spurenelementen durch das Prozeßwasser wurde nicht berücksichtigt.

Errechnet man über den Ein- und Austrag des im Rauchgas befindlichen Staubes die Abscheidegrade, ergeben sich für die Elemente As, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, V und Zn Werte, die zwischen 88 und 89 % liegen. Für Quecksilber kann ein solcher Wert nicht gebildet werden, da es vor

der REA fast vollständig in der gasförmigen Phase vorliegt, diese jedoch nicht gemessen wurde. Aus den Quecksilberfrachten des Gipses läßt sich schließen, daß ein beträchtlicher Anteil des gasförmigen Quecksilbers im Absorber abgeschieden wurde.

5.4.2.2 Sprühabsorptionsverfahren

/KARLSSON 1986/ führte Spurenelementmeßreihen an einem kohlegefeuerten Kraftwerk (Öresund Kraftwerk, Malmö) durch. Das Heizkraftwerk, dessen thermische Leistung 150 MW beträgt, wurde mit einem Sprühabsorptionsverfahren (FLÄKT) nachgerüstet. Die eingesetzte Steinkohle ist von unterschiedlicher Herkunft (Polen, UdSSR, USA, Großbritannien). Nach Verlassen des Dampferzeugers wird das Rauchgas in einem Elektrofilter gereinigt. Danach gelangt es in einen Sprühabsorber, in dem das Sorbens in Form eines feines Tropfenspektrums eingesprüht wird. Die Tropfen verdampfen vollständig und das mit Gips, Flugstaub und nicht reagiertem Kalk beladene Rauchgas wird in einem nachfolgenden Gewebefilter gereinigt und anschließend über einen Kamin in die Atmosphäre geleitet. (siehe Bild 5.33)

Ein Teil des Reaktionsprodukts der Flugasche und des unreaktierten Kalks sammelt sich am Boden des Sprühabsorbers und wird zur Aufbereitung des Sorbens (Kalkmilch) wiederverwendet. In Bild 5.34 sind mittlere Staubbelastungen des Rauchgases jeweils vor und hinter dem Elektrofilter, dem Sprühabsorber und dem Gewebefilter dargestellt.

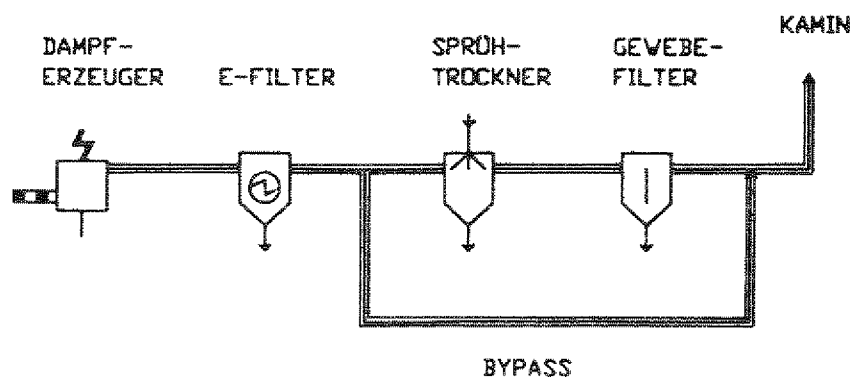


Bild 5.33: Vereinfachtes Schaltschema (Rauchgasstrecke) des Kraftwerks Öresund, Malmö /KARLSSON 1986/

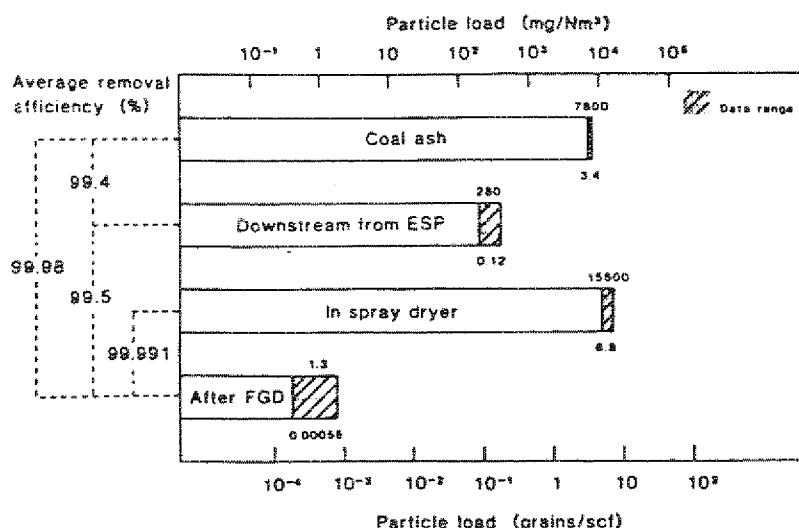


Bild 5.34: Staubbeladungen vor und hinter den Rauchgasreinigungskomponenten sowie Abscheidegrade (Kraftwerk Öresund, Malmö) /KARLSSON 1986/

Auffallend ist die große Erhöhung der Partikelbeladung von 280 mg/m³ (hinter dem Elektrofilter) auf 15.500 mg/m³ hinter dem Sprühtrockner. Das Gewebefilter stellt mit einem Abscheidegrad von 99,991 % ein äußerst wirksames Abscheidesystem dar, das den Staubgehalt des Rauchgases auf 1,3 mg/m³ reduziert. KARLSSON kommt zu dem Schluß, daß zwischen Kohleart und Reingasstaubemissionen kein Zusammenhang besteht. Desweiteren konnte kein Zusammenhang zwischen dem Staubgehalt vor der REA, der rezirkulierten Substanz, die zur Aufbereitung des Sorbens verwendet wird, und dem Reingasstaub festgestellt werden.

Bei der Beurteilung der Schwermetallkonzentrationen unterteilt KARLSSON die Kraftwerksanlage in ein Kessel-/Elektrofiltersystem und ein Sprühtrockner-/Gewebefiltersystem. Für jedes Teilsystem wird ein Schwermetallabscheidegrad angegeben. Da der Outputstrom der im Kessel abgezogenen Asche nicht explizit berücksichtigt wird, ist der in Bild 5.34 angegebene Staubabscheidegrad des Kessel-/Elektrofiltersystems nicht mit dem Abscheidegrad des Elektrofilters gleichzusetzen. Die mittleren Schwermetallabscheidegrade des eigentlichen Entschwefelungssystems liegen für die Elemente Cd, Cu, Mn, Ni, Zn unterhalb und für die Elemente Pb, Co, Cr, V oberhalb des Gesamtabseidegrades. (Tabelle 5.9)

Element	Pb	Cd	Co	Cu	Cr	Mn	Ni	V	Zn	Dust
Boiler and ESP										
lowest	94.9	89.5	96.3	94.4	91.6	98.0	96.0	87.4	95.1	94.7
average	95.7	91.0	97.0	96.1	93.1	98.3	96.8	92.6	96.4	96.4
highest	97.0	93.7	97.8	97.2	94.3	98.8	97.6	94.0	97.6	97.5
FGD system ^(a)										
lowest	99.89	98.92	99.47	99.13	90.31	98.80	94.44	99.82	95.80	99.1
average	99.93	99.44	99.82	99.37	96.52	99.39	96.48	99.89	97.77	99.5
highest	99.98	99.69	99.97	X	99.52	99.85	98.54	99.98	99.99	99.9
Total										
lowest	X ^(b)	99.90	99.99	99.93	99.45	99.99	99.68	99.98	99.86	99.98
average	X	99.95	X	99.97	99.74	99.99	99.90	99.99	99.96	99.98
highest	X	99.98	X	X	99.96	X	99.96	X	X	X

(a) Based on data downstream from ESP
(b) X means > 99.99 percent removal efficiency

ESP (Electrostatic Precipitator) FGD (Flue Gas Desulfurization)

Tabelle 5.9: Schwermetallabscheidegrade (Kraftwerk Öresund, Malmö)
/KARLSSON 1986/

Messungen von Ca hinter dem Elektrofilter sowie hinter dem Gewebefilter wurden vorgenommen, um eine Aussage über die Reingasstaubbestandteile zu treffen. Die gemessenen Konzentrationen schwankten jedoch derartig, daß hieraus keine wesentlichen Schlüsse gezogen werden konnten. Betrachtet man die Ca-Konzentrationen in Verbindung mit den gemessenen Spurenelementkonzentrationen, stellt KARLSSON fest, daß bei einer hohen Ca-Konzentration eine erhöhte As-, Hg- und Cr-Konzentration und niedrige Cu-, Ni- und Zn-Konzentration vorliegt. Für Pb, Cd, Co, Mn und V konnten keine Zusammenhänge festgestellt werden. Hieraus läßt sich der Schluß ziehen, daß Teilchen, die die gleiche Zusammensetzung wie das trockene Absorptionsmittel besitzen, durch Fehler des Gewebefilters emittiert werden. Genauerem Aufschluß könnten in diesem Zusammenhang Messungen von Kornfraktionen liefern, mit denen die Fraktionskennlinien der Rauchgasreinigungssysteme sowie Anreicherungen innerhalb der einzelnen Fraktionen bestimmt werden können.

5.4.2.3 Trockenadditivverfahren

Eine umfangreiche Spurenelementmeßkampagne wurde erstmalig von /TAUBER 1988/ an zwei Kraftwerksblöcken durchgeführt, die mit einem Trockenadditivverfahren ausgerüstet sind. Hierbei handelt es sich um zwei 125 MW_{el}-Blöcke, die vorwiegend mit Importkohle

(Polen, Südafrika, Australien) befeuert werden. Die Asche des eckenbefeierten Dampferzeugers wird trocken abgezogen. Die Einblasung von Kalkstein wird oberhalb des Feuerungsraumes eingeblasen; die Rauchgastemperaturen liegen in dieser Zone bei ca. 1100°C. Der eingesetzte Kalkstein wird decarbonisiert ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) und die folgende Einbindung der Schadgase verläuft über Gas- und Feststoffreaktionen. Der mit dem trockenen Endprodukt sowie der Flugasche beladene Rauchgasstrom wird in einem dem Kessel nachgeschalteten Elektrofilter gereinigt und anschließend über den Kamin abgeleitet.

Es wurden Meßreihen an den Kraftwerksblöcken mit und ohne dem Trockenadditivverfahren durchgeführt, wobei die Randbedingungen (Einsatzkohle, Additiv) nicht geändert wurden, um

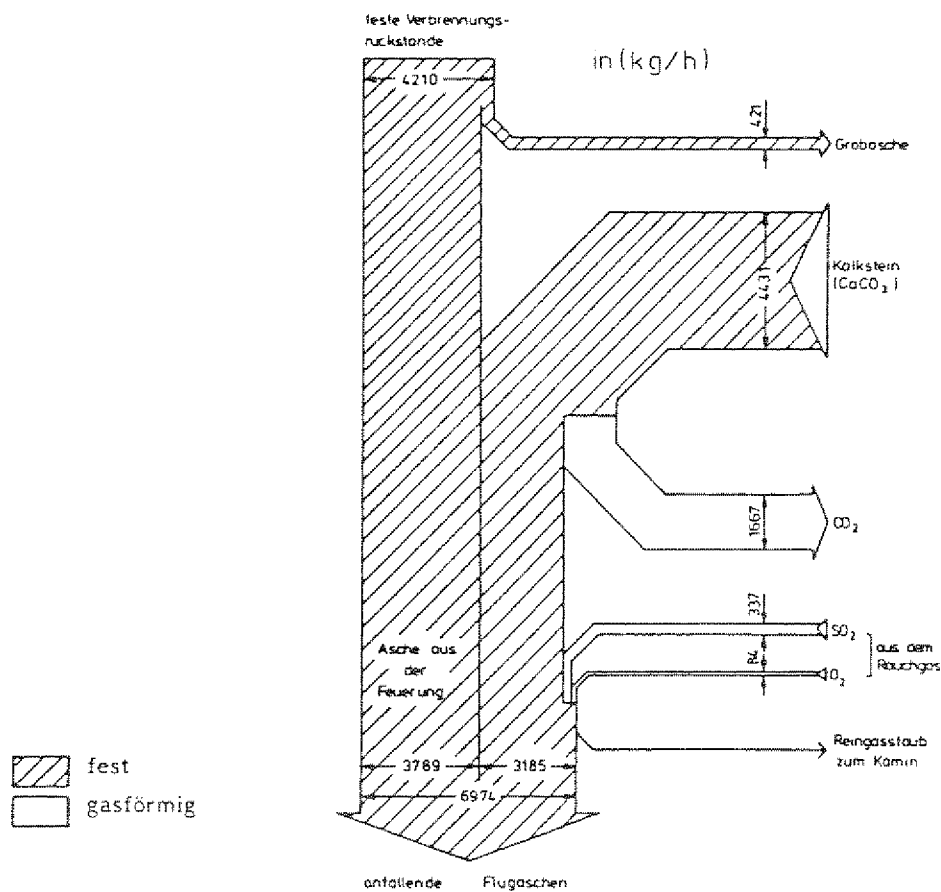


Bild 5.35: Vereinfachte Massenbilanz bei Betrieb mit Kalksteineinblasung /TAUBER 1988/

möglichst optimale Vergleichsmöglichkeiten zu besitzen. Desweiteren wurden verschiedene Kohlen und Additive unterschiedlicher Herkunft eingesetzt. Der eingesetzte Kalkstein besitzt eine feinere Aufmahlung als die eingesetzte Kohle. Die Flugasche besitzt gegenüber dem Kalkstein ein feineres Kornspektrum. Ein Vergleich die Meßreihen mit und ohne Einblasung zeigt, daß die Aufmahlung des Kalksteins praktisch keinen Einfluß auf die Kornfraktionszusammensetzung der Flugasche besitzt.

Die in Bild 5.35 dargestellte Massenbilanz, die rechnerisch ermittelt wurde und durch Meßergebnisse bestätigt wird, zeigt eine Erhöhung des Flugaschemassenstromes um ca. 80%, gegenüber einer Feuerung ohne Kalkeinblasung. Die im Elektrofilter abgezogene Asche setzt sich zusammen aus:

- Asche aus der Rohkohle (54 Massenprozent)
- Inertes Material aus Kalkstein (3 Massenprozent)
- Unreagierter Branntkalk (freies CaO) (26 Massenprozent)
- Kalkstein, der nicht zu Branntkalk umgesetzt wurde (6 Massenprozent)
- Anhydrit (11 Massenprozent)

Ein Vergleich der Spurenelementgehalte der Kohle mit denen des Kalksteins belegt, daß die Gehalte des Kalksteins, mit Ausnahme des Elements Mangan, sehr viel geringer sind. Desweiteren stellt /TAUBER 1988/ eine Verringerung der Spurenelementgehalte in den Flugaschen mit Trockenadditivverfahren fest. Dies ist jedoch, berücksichtigt man die jeweiligen Massenströme und deren Spurenelementgehalte, auf einen Verdünnungseffekt zurückzuführen. Die Meßreihen, die an Reingasstäuben vorgenommen wurden, dokumentieren den großen Einfluß der unterschiedlichen Kohlesorten und weisen darüber hinaus erhebliche Schwankungsbreiten auf. Vor diesem Hintergrund wurden von TAUBER keine mengenmäßigen Aussagen sondern lediglich tendenzielle Einschätzungen vorgenommen, bei denen verschiedene Probenkollektive verglichen werden. (Bild 5.36)

Über das Verhalten der in den Kalksteinproben enthaltenen Spurenelemente beim Einblasen in den Feuerungsraum wird keine Aussage getroffen. In Analogie zu den von /SMITH 1980/ entwickelten Theorieansätzen, steht zu erwarten, daß auch die in den Kalksteinproben enthaltenen Spurenelemente einem Verdampfungs-/Kondensationsmechanismus unterworfen sind. Über die Art der Einbindung im Kalkstein sowie über die Art der Verbindungen mit anderen Elementen ist derzeit nichts bekannt. /CRAMER 1986/ untersuchte in diesem Zusammenhang u.a. den Einfluß einer CaCO_3 -Zugabe auf die gasförmigen Anteile von Schwermetallen

Vergleich der kollektivweise gemittelten Spurenelementgehalte der Reingasstaubproben	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
Kollektiv 1 (3 Proben) verglichen mit Kollektiv 3 (3 Proben)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↓	↓	↑	↑
Kollektiv 1 (3 Proben) verglichen mit Kollektiv 4 (4 Proben)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓
Kollektiv 2 (6 Proben) verglichen mit Kollektiv 3 (3 Proben)	↓	↓	↑	↓	↓	↑	↓	—	—	↓
Kollektiv 2 (6 Proben) verglichen mit Kollektiv 4 (4 Proben)	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↑	↑	—	↓
Kollektive 1 und 2 (9 Proben) verglichen mit Kollektiven 3 und 4 (7 Proben)	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↑	↓	↑	↓

↑ tendenzielle Zunahme des Elementgehalts durch Kalksteineinblasung
↓ tendenzielle Verringerung des Elementgehalts durch Kalksteineinblasung
— keine Veränderung des Elementgehalts durch Kalksteineinblasung

- 1 Probenkollektiv 1: Block B, südafrikanische Kohle, mit Kalksteineinblasung
- 2 Probenkollektiv 2: Block B, australische Kohle, mit Kalksteineinblasung
- 3 Probenkollektiv 3: Block B, australische Kohle, ohne Kalksteineinblasung
- 4 Probenkollektiv 4: Block C, südafrikanische Kohle, ohne Kalksteineinblasung

Bild 5.36: Einfluß der Kalkeinblasung auf die Spurenelementgehalte in Reingasstäuben
/TAUBER 1988/

in Abhängigkeit verschiedener Temperaturen. Die im Labormaßstab ermittelten Meßergebnisse belegen, daß die gasförmigen Anteile der Elemente Arsen, Selen, Cadmium und Blei bei hohen Temperaturen durch die Zugabe von CaCO_3 reduziert werden, während er für Zink nahezu unverändert bleibt. Als Ursache vermutet /CRAMER 1986/, daß die Elemente in Form von sauren Oxiden vorliegen, die vom basisch reagierendem CaCO_3 eingebunden werden. Über das Verbleiben der im Kalkstein befindlichen Spurenelemente wird keine Aussage getroffen. Eine Beantwortung dieser Fragen setzt u.a. Impaktormessungen der Stäube sowie die Messung der in den Kornfraktionen enthaltenen Elementgehalte voraus.

Ein anderer Aspekt ist die Auswirkung des höheren Staubgehalts und der niedrigere SO_3 -Gehalt auf die Abscheideleistung des Elektrofilters. Ein niedriger SO_3 -Gehalt führt zu einer Erhöhung des Staubwiderstandes, was wiederum einen negativen Einfluß auf den Abscheidegrad des Elektrofilters besitzt. Desweiteren nehmen /CHUGTAI et al. 1983/ an, daß eine Temperaturabsenkung des Rauchgases, bedingt durch die Additiveinblasung, die Verweilzeit

im Filter erhöht und der Staubwiderstand hierdurch verringert wird, was sich wiederum positiv auf den Staubabscheidegrad auswirkt.

5.4.2.4 Aktivkoksverfahren

/GERHARD et al. 1985/ berichten über die Einbindung von Spurenelementen beim Einsatz von Aktivkoks zur Rauchgasentschwefelung. Es wurden Meßreihen an einem "frischen" sowie "beladenen" Aktivkoks aufgenommen, wobei lediglich Konzentrationen, jedoch keine Massenströme gemessen wurden. Ein Vergleich der gemessenen Konzentrationen ergibt:

- Hg wird stark adsorbiert
- Pb, Zn, As, Cd-Konzentrationen sind im "beladenen" Aktivkoks um den Faktor 2 größer
- Co, Cu, Sb, V-Konzentrationen sind im beladenen wie frischen Aktivkoks gleich groß
- Ni wird in geringem Maße adsorbiert

Die Studie beschränkt sich lediglich auf den Adsorptionsteil dieses Rauchgasreinigungsverfahrens. Eine umfassende Beurteilung der Schwermetallfrachten kann jedoch nur geschehen, wenn alle Komponenten des Verfahrens, so auch der Desorptionsteil, berücksichtigt werden. /JÜNTGEN et al. 1985/ berichtet, daß das im mittleren Teil des Desorbers abgezogene SO_2 -Reichgas auch "andere abgeschiedene Gase" beinhaltet. Das SO_2 -wird von Chloriden, Fluoriden, Hg, As u.a. gereinigt, d.h. trocken entsorgt, bevor es zu Schwefelsäure weiterverarbeitet wird. Die Art der Reinigung sowie die dazu notwendigen Rückhaltetechniken werden nicht in die Betrachtungen miteinbezogen.

Fazit

Rauchgasentschwefelungsverfahren, die als Naßwäschen konzipiert sind, bewirken eine Reduzierung der Schwermetallemissionen. Obwohl die Staub- und somit auch die Schwermetallbelastungen des Rauchgases bei der Auslegung eines Rauchgasentschwefelungsverfahrens keine oder nur eine nebensächliche Rolle spielen, sind die abgeschiedenen Staub- und Schwermetallanteile beträchtlich. Gründe hierfür sind die günstigen Randbedingungen, wie beispielsweise große Verweilzeiten der Tropfen im Absorber oder auch kleine Tropfendurchmesser.

Die Berechnungen zeigen, daß es nicht zulässig ist, einen elementspezifischen Abscheidegrad aus Meßkampagnen für ein bestimmtes Rauchgasentschwefelungsverfahren herzuleiten und diesen dann allgemein zu verwenden. Eine derartige Vorgehensweise, die in vielen Untersuchungen praktiziert wird, führt zu falschen Ergebnissen.

Der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Lösungsansatz dokumentiert, daß bei einer Abschätzung von Schwermetallemissionen die gesamte Rauchgasstrecke sowie die spezifischen Charakteristika des Staubes berücksichtigt werden müssen. Dieses sind u.a. die Anreicherung von Elementen im Kessel, die Kornverteilung der Stäube sowie die spezifischen Eigenschaften des der REA vorgeschalteten Abscheiders.

Gegenüber bisherigen Abschätzungen von Schwermetallemissionen, liefert der vorgeschlagene Berechnungsansatz neben dem Absolutgehalt eines Schwermetalls und des Staubes auch die dazugehörige Kornverteilung als zusätzliche Information. Dies dürfte auch im Hinblick auf zukünftige meteorologische Ausbreitungsrechnungen von Interesse sein.

Die erstmalig vorgenommene Zusammenstellung von Meßkampagnen, die an Kraftwerken durchgeführt wurden, die mit einer Rauchgasentschwefelungsanlage ausgerüstet sind, dokumentiert insbesondere den Einfluß brennstoff- sowie anlagenspezifischer Parameter. Darüber hinaus wird deutlich, daß die vielen möglichen Kombinationen von Parametern sich in unterschiedlichster Weise auf die Schwermetallemissionen auswirken können. Dieses bestätigt insbesondere die in den vorgehenden Kapiteln zur Bestimmung der Spurenelementemissionen gewählte Vorgehensweise.

Zukünftige Meßkampagnen an Rauchgasentschwefelungsanlagen sollten den vorgeschalteten Rauchgasreinigungssystemen, d.h. der Beschaffenheit und Zusammensetzung des Staubes mehr Beachtung schenken. Weiter Schwerpunkt sollten die in der Gasphase befindlichen Schwermetalle sein, über deren Abscheidung innerhalb des Vorwäschers und des Absorbers derzeit kaum Informationen vorliegen.

5.5 DENOX – Sekundärmaßnahmen

Die von der Großfeuerungsanlagenverordnung für kohlegefeuerte Kraftwerke vorgeschriebenen Stickoxidemissionsgrenzwerte lassen sich oftmals nicht allein mit feuerungstechnischen Maßnahmen (Primärmaßnahmen) einhalten. Hierzu ist der Einsatz von speziellen Rauchgasreinigungssystemen (Sekundärmaßnahmen) notwendig, die den Stickoxidgehalt des Rauchgases reduzieren. Aus einer Vielzahl von Verfahren hat sich die selektive katalytische Reduktion (SCR) am besten bewährt /ECE 1986/. Das Grundprinzip des Verfahrens ist die katalytische Umsetzung der im Rauchgas befindlichen Stickoxide mit Ammoniak zu elementarem Stickstoff und Wasserdampf, die in einem eigenen Reaktor durchgeführt wird. Je nach Anordnung des SCR-Reaktors innerhalb der Rauchgasstrecke, unterscheidet man zwischen Low-Dust- und High-Dust-Anlagen. Während bei einer Low-Dust-Anlage das Elektrofilter vorgeschaltet ist, befindet sich bei einer High-Dust-Anlage der SCR – Reaktor vor dem Elektrofilter zwischen Economiser und Luftvorwärmer (LUVO). Die Rauchgastemperatur liegt im letzteren Fall in einem Bereich von 300 – 400 °C. Für die Kohlekraftwerke in der Bundesrepublik Deutschland hat sich die High-Dust-Schaltung weitgehend durchgesetzt /N.N. 1988, BALLING 1987/ und die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich daher auf diesen Anlagentyp.

Eine Umfrageaktion bei den führenden DENOX – Anlagen- und Katalysatorherstellern ergab, daß über den Einfluß der SCR – Entstickung auf Schwermetalle bzw. umgekehrt, mit Ausnahme des Elements Arsen, keine Kenntnisse vorliegen. Auch sind zum momentanen Zeitpunkt keine Meßkampagnen bekannt, die den Einfluß von SCR – Anlagen auf Schwermetallemissionen zum Gegenstand haben.

Es ist bekannt, daß der Rohgasstaub sowie dessen Bestandteile nachteilige Auswirkungen auf die Katalyse ausüben, indem sie u.a. eine Desaktivierung des Katalysators bewirken können. Dieses sind im wesentlichen folgende Einflüsse:

- Eine hohe Staubbeladung führt zu Verstopfungen des Katalysators
- Der Staub verursacht, je nach Korngrößenspektrum, einen Abrieb des Katalysators
- Bestimmte Bestandteile des Staubes (Arsen, Alkali- und Erdalkalimetalle) bewirken einen Aktivitätsverlust des Katalysators ("Katalysatorvergiftung").

Um einer Verstopfung bzw. Desaktivierung der Katalysatoren vorbeugen zu können, bieten sich folgende Maßnahmen an:

In einigen Fällen schaltet man vor dem SCR – Reaktor einen Grobabscheider, um die Staubbelastung des Rauchgases zu verringern. /VKR 1987/ Über die Menge sowie über die Zusammensetzung des abgeschiedenen Staubes liegen keine Informationen vor.

Eine mögliche Verstopfung des Katalysators wird durch den Betrieb von Luft–Rußbläsern vermieden. /POLLER 1986/ Die Zeitdauer und Häufigkeit des Rußblasens richtet sich nach der Staubbelastung und beträgt ca. 1 bis 2 mal pro Woche. /N.N. 1989/ Ein Teil des abgeblasenen Staubes wird im unteren Teil des SCR–Reaktors gesammelt und diskontinuierlich, je nach Feuerungsart, in den Feuerraum zurückgeführt oder der Elektrofilterasche zugeführt.

Die Gefahr einer Katalysatorvergiftung durch Arsen bzw. Arsentrioxid (As_2O_3) besteht insbesondere bei Feuerungen mit flüssigem Ascheabzug. Durch die Ascherückführung kommt es zu einer Arsenanreicherung im Rauchgas (siehe Kpt. 4.3), die zu einer starken Desaktivierung der Katalysatoren führt, wie durch Messungen /BALLING 1987, ERATH 1987, GUTBERLET 1988/ gezeigt werden konnte.

Messungen von /ERATH 1987/ ergaben, daß eine vollständige Ascherückführung, verglichen mit dem Fall ohne Ascherückführung, zu einer Verzehnfachung des Arsengehaltes im Rohgas führt. /GUTBERLET 1988/ führte Messungen an 15 verschiedenen Feuerungskesseln durch und stellte fest, daß die Ascherückführung eine Erhöhung des Arsengehalts (vor dem LUVÖ) bis zu drei Zehnerpotenzen betragen kann. /BALLING 1987/ und /GUTBERLET 1988/ verdeutlichen anhand von Staub– und Arsenbilanzen, daß die Reinigung von Kesselflächen durch Rußblasen einen zusätzlichen drastischen Anstieg der Arsenkonzentrationen zur Folge hat.

As–Messungen von /GUTBERLET 1988/, die vor dem LUVÖ an Trocken– und Schmelzfeuerungen unter Verwendung gleicher Einsatzkohlen durchgeführt wurden, zeigten, daß im Gegensatz zur Trockenfeuerung das Arsen bei der Schmelzfeuerung (vollständige Ascherückführung) zu einem großen Teil in der gasförmigen Phase vorliegt. /GUTBERLET 1988/ sieht hierin den Hauptgrund der Desaktivierung, da nur über die Gasphase Arsentrioxid in den Katalysator eindringen kann, während für das im Staub eingebundene Arsen ein schneller Desaktivierungsmechanismus nicht in Betracht kommt. Die Meßergebnisse überraschten insofern, da es sich bei As_2O_3 um ein hochflüchtiges Oxid handelt, das bei Temperaturen um ca. 400 °C (vor dem LUVÖ) sowohl für Trocken– als auch für Schmelzfeuerungen im gasförmigen Zustand hätte vorliegen müssen. Bei der Abkühlung des Rauchgases geht das Arsen-

oxid thermisch stabile Verbindungen mit der Asche ein. Hierbei handelt es sich nach /GUTBERLET 1988/ nicht um eine physikalisch bedingte Adsorption oder eine Phasenumwandlung sondern um eine chemische Reaktion. Die Ursache für die unterschiedlichen gasförmigen Phasenanteile liegt neben der starken Arsen-Anreicherung in der Reaktivität der Asche begründet. Ausgehend von unterschiedlichen As_2O_3 -Ausgangskonzentrationen, je nach Feuerungsart, und gleichen Abbauraten des As_2O_3 durch die Asche, liegt im Fall der höheren Anfangskonzentration (vollst. Ascherückführung) auch ein entsprechend höherer Arsen-Restgehalt in der gasförmigen Phase vor.

Um eine Desaktivierung der Katalysatoren zu vermeiden, ist neben einer niedrigen Arsenausgangskonzentration ein möglichst reaktiver Rohgasstaub anzustreben, um den gasförmigen Anteil gering zu halten. Eine Erhöhung der Reaktivität der Asche, gleichbedeutend mit der Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten, läßt sich durch Zugabe von Calciumoxid erzielen, das sich mit gasförmigem As_2O_3 zu Calciumarsenat $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ bei Temperaturen von 500 °C verbindet. /GUTBERLET 1988, CRAMER 1986/

Die obengenannten Maßnahmen besitzen aller Wahrscheinlichkeit nach auch einen Einfluß auf die anderen im Flugstaub befindlichen Schwermetalle. Um diesen mengenmäßig und element-spezifisch abschätzen zu können, sind Meßkampagnen erforderlich, um die für eine Modellrechnung notwendigen Annahmen treffen zu können. Zudem sind die Erfahrungen, die beim großtechnischen Betrieb der DENOX-Anlagen in den nächsten Jahren gemacht werden, abzuwarten.

6. Zusammenfassung, Schlußfolgerungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgt eine theoretische Untersuchung der wichtigsten Parameter, die einen Einfluß auf die Schwermetallemissionen kohlegefeuerter Kraftwerke ausüben. Zu diesem Zweck wird die Rauchgasstrecke in die Komponenten Feuerung–Kessel, Elektrofilter und Rauchgasentschwefelung unterteilt und anhand verschiedener Modellansätze untersucht. Zur Formulierung der hierfür notwendigen Annahmen wird auf Meßergebnisse durchgeführter Meßkampagnen zurückgegriffen. Vor dem Hintergrund, daß die meisten Schwermetalle nach dem Verbrennungsprozeß an Staubpartikeln angelagert vorliegen, wird in den Analysen den Eigenschaften des Staubes in besonderem Maße Rechnung getragen.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgten Analysen lassen sich wie folgt charakterisieren:

Zum einen sind die Untersuchungen als ein weiterführender Beitrag auf dem Gebiet der Emissionsmodellierung zu verstehen. Dies gilt sowohl im Hinblick auf zukünftige atmosphärische Modellrechnungen und den damit verbundenen Anforderungen an Emissionsabschätzungen, als auch vor dem Hintergrund des Aufzeigens möglicher Minderungsmaßnahmen von Spurenelementemissionen in kohlegefeuerten Kraftwerken. Während die mit bisherigen Modellen erfolgten Untersuchungen lediglich Einzelaspekte berücksichtigen, werden im Rahmen dieser Arbeit Analysen durchgeführt, die der gesamten Rauchgasstrecke in einem Zusammenhang Rechnung tragen. Hierbei wird insbesondere auf die Anreicherung von Schwermetallen an Staubpartikeln während der Feuerung eingegangen. Darüber hinaus findet die Rauchgasentschwefelung sowie der Sonderbetriebszustand der Heizflächenreinigung erstmalig Berücksichtigung.

Zum anderen sind einige Analysen mehr grundsätzlicher Art. Dies gilt speziell für den Komplex der Schwermetalleinbindung bei der Steinkohlenfeuerung mit flüssigem Ascheabzug. Im Gegensatz zu anderen Studien, erfolgt eine differenziertere Betrachtung, bei der zwischen der Einbindung der primär eingebrachten Asche sowie der in den Feuerungsraum rückgeführten Elektrofilterasche unterschieden wird.

Die wesentlichsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die von /HEINRICHS et al. 1984/ vorgeschlagene Methode, Meßkampagnen auf der Basis von Verteilungsfaktoren auszuwerten, hat sich auch im Rahmen dieser Arbeit bewährt. Allerdings zeigt die Auswertung, daß auch die Verteilungsfaktoren erheblichen Schwankungsbreiten unterliegen können. Die auf der Grundlage von Verteilungsfaktoren ermittelten elementspezifischen Einbindungsgrade müssen daher ebenfalls in Bandbreiten angegeben werden. Die in Abhängigkeit von Brennstoff und Feuerungsart erhobenen Einbindungsgrade können im Rahmen zukünftiger Schwermetallemissionsabschätzungen verwendet werden.

Im Gegensatz zur Steinkohle liegen für die Braunkohle nur wenige Schwermetallmeßkampagnen vor. Dies gilt sowohl für Schwermetallkonzentrationen des Energieträgers Braunkohle als auch für die In- und Outputströme eines braunkohlegefeuerten Kraftwerks. Hierdurch bedingt, sind einer analytischen Betrachtung bzw. Modellierung Grenzen gesetzt. Analog zur Steinkohle sollten daher ähnliche Ringversuche an repräsentativen Braunkohlen durchgeführt werden.

Die bei der Steinkohlenfeuerung mit flüssigem Ascheabzug vorgenommene Differenzierung zwischen Einbindungsgraden der primär eingebrachten Kohlenasche und der in Feuerungsraum rückgeführten Elektrofilterasche macht deutlich, daß bei einer Staubemissionsabschätzung mit hoher zeitlicher Auflösung (z.B. Stundenbereich) dieser Betrachtungsweise Rechnung getragen werden muß. Bei Abschätzungen von jährlichen Emissionsmengen, wie sie in der Vergangenheit durchgeführt wurden, kann diese Unterscheidung vernachlässigt werden. Die Auswirkungen unterschiedlicher elementspezifischer Einbindungsgraddefinitionen können zum momentanen Zeitpunkt wegen fehlender Meßkampagnen nur qualitativ bewertet werden. Im Rahmen der erfolgten Analysen werden die theoretisch möglichen Kombinationen der einzelnen Einbindungsgraddefinitionen aufgezeigt. Ein Vergleich mit den wenigen hierzu vorliegenden Meßergebnissen legt jedoch die Vermutung nahe, daß Primär- und Teileinbindungsgrad nicht stark voneinander abweichen.

Der Vorgang der Heizflächenreinigung wird mit einem speziell hierzu entwickelten Modell analysiert. Die am Beispiel des Elements Arsen durchgeführten Berechnungen sowie die vor dem Hintergrund einer möglichen Katalysatorvergiftung aufgezeigten Minderungsmöglichkeiten, unterstreichen die Vorzüge des Modells. Im Rahmen zukünftiger Betrachtungen könnte das Modell auch als Hilfsmittel zur Klärung der niedrigen Wiederfindungsraten eingesetzt

werden. Hierbei müßten die Randbedingungen auf das jeweilige Kraftwerk, an dem die Messungen durchgeführt wurden, angepaßt werden.

Die modelltechnische Untersuchung der Rauchgasreinigungskomponenten verdeutlicht, daß eine Abschätzung der Schwermetallemissionen die gesamte Rauchgasstrecke einschließlich der Feuerung berücksichtigen muß. Bereits die Anreicherung von Schwermetallen im Rohgasstaub beeinflusst die Rückhaltung im Elektrofilter sowie bei der Rauchgasentschwefelung in erheblichem Maße. Eine wichtige Rolle spielt in diesem Zusammenhang die Kornverteilung, die sich auf analytischem Wege nicht ermitteln läßt. Eine beliebige Kombination empirisch ermittelter Größen, wie die Übertragung eines Schwermetallanreicherungsprofils auf eine beliebige Kornverteilung, wirft die Frage auf, ob das erhaltene Ergebnis der gültigen Anreicherungstheorie Rechnung trägt. Die Rechnungen zeigen, daß das von /SMITH 1987/ vorgeschlagene Anreicherungsmodell zur Beantwortung dieser Frage ein geeignetes Mittel darstellen kann. Einschränkung muß jedoch angemerkt werden, daß eine detaillierte elementspezifische Betrachtungsweise derzeit wegen fehlender Meßkampagnen nur begrenzt möglich ist. Die in der Vergangenheit durchgeführten Meßkampagnen lassen die Anreicherungstheorie weitestgehend außer Betracht und konzentrieren sich lediglich gezielt auf Einzelaspekte. (z.B. Schwermetallgehalte im REA-Gips, Katalysatorvergiftung etc.) Darüber hinaus wurden sie nicht koordiniert sondern weitgehend unabhängig voneinander durchgeführt. Die in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen machen deutlich, daß eine Abschätzung von Schwermetallemissionen den Gesamtkomplex der gesamten Rauchgasstrecke berücksichtigen muß. Zukünftige Meßkampagnen sollten einerseits abgestimmt sein und sich andererseits stärker an der von SMITH vorgeschlagenen Anreicherungstheorie orientieren. Auf der Basis einer solchen Vorgehensweise ließen sich dann mit den vorgestellten Modellansätzen Aussagen treffen, die weitere aufwendige und kostspielige Meßkampagnen überflüssig machten.

Die Untersuchungen des elektrischen Abscheiders zeigen, daß sowohl Kennlinienschwankungen als auch charakteristische Kennlinienverläufe die Staub- und Schwermetallemissionen merklich beeinflussen, was insbesondere bei Emissionsabschätzungen zu berücksichtigen ist, die in einem Bereich mit hoher zeitlicher Auflösung durchgeführt werden.

Die Untersuchungen zur Rauchgasentschwefelungswäsche verdeutlichen die hohe Abscheideleistung dieser Komponente, obwohl sie nicht zur Staub- und Schwermetallreduzierung konzipiert ist. Verantwortlich hierfür sind die günstigen Randbedingungen der Rauchgasentschwefelungswäsche. Die Auflistung der Meßkampagnen, die in der Vergangenheit an Kraftwerken

mit unterschiedlichen REA-Verfahren durchgeführt wurden, zeigt, daß die Einflußparameter der jeweiligen Entschwefelungsverfahren vielfältiger Art sind. Zu dem wird deutlich, daß die für die Modellierung notwendigen Annahmen auf der Basis derzeit vorliegender Meßkampagnen nicht möglich ist.

Die im Rahmen dieser Arbeit angestellten Überlegungen verdeutlichen, daß eine Abschätzung der Schwermetallemissionen kohlegefeuerter Kraftwerke nur unter Berücksichtigung der gesamten Rauchgasstrecke aussagekräftige Ergebnisse liefern kann. Zudem unterstreichen die Analysen den großen Einfluß der bereits während der Feuerung stattfindenden Anreicherungs-vorgänge auf nachgeschaltete Rauchgasreinigungskomponenten. Eine Modellierung muß somit nicht nur den technischen Randbedingungen genügen, sondern muß insbesondere auch den Anforderungen der gültigen Schwermetallanreicherungstheorie Rechnung tragen.

7. Verzeichnis der Bilder und Tabellen

- Bild 3.1: Vergleich spezifischer Spurenelementemissionen zwischen konventionellen Feuerungen und Wirbelschichtfeuerungen
- Bild 4.1: Prinzipielle Darstellung der Asche- und Elementströme in einem Kraftwerk
- Bild 4.2: Cd-, V-Abscheidegrade in Abhängigkeit vom Ascheabscheidegrad und vom Verteilungsfaktor V_x
- Bild 4.3: Cd-, V-Einbindungsgrade in Abhängigkeit vom Verteilungsfaktor V_1 und dem Ascheeinbindungsgrad (Steinkohle-Trockenfeuerung)
- Bild 4.4: Bandbreiten elementspezifischer Einbindungsgrade in Abhängigkeit vom Ascheeinbindungsgrad (Steinkohle-Trockenfeuerung)
- Bild 4.5: Bandbreiten elementspezifischer Einbindungsgrade in Abhängigkeit vom Ascheeinbindungsgrad (Braunkohle-Trockenfeuerung)
- Bild 4.6: Prinzipielle Darstellung der Asche- und Elementströme bei Primär- und Sekundäreinbindung
- Bild 4.7: Staubgehalt (β_1/β_p) im Rohgas bei Aschegehaltschwankungen
- Bild 4.8: Cd-, V- und Se-Einbindungsgrade in Abhängigkeit vom Verteilungsfaktor V_1 und dem Ascheeinbindungsgrad (Steinkohle-Schmelzfeuerung)
- Bild 4.9: Theoretisch mögliche Einbindungsgradkombinationen in Abhängigkeit vom Verteilungsfaktor V_1 für Cadmium
- Bild 4.10: Bandbreiten elementspezifischer Einbindungsgrade in Abhängigkeit vom Ascheeinbindungsgrad (Steinkohle-Schmelzfeuerung)
- Bild 4.11: Staubgehalt des Rohgases in Abhängigkeit vom Sekundär- und Teileinbindungsgrad bei Ascheteilausschleusung
- Bild 4.12: As-Anreicherungsfaktoren in Abhängigkeit vom Ascherückführungsfaktor
- Bild 4.13: Prinzipielle Darstellung der Asche- und Elementströme bei der Heizflächenreinigung
- Bild 4.14: Auswirkungen des Rußblasens auf die Arsenkonzentrationen des Rohgases sowie Minderungsmöglichkeiten
- Bild 5.1: Mittlere Korngrößenverteilungen des Rohgasstaubes vor dem Elektrofilter (Basisfall)
- Bild 5.2: Mittlere Elementverteilungen auf einzelne Korngrößenbereiche des Rohgasstaubes (Basisfall)

- Bild 5.3: Filterabscheidekennlinie (Basisfall)
- Bild 5.4: REA—Fraktionsabscheidekennlinie (Basisfall)
- Bild 5.5: Staubgehalte des Reingases sowie Staubabscheidegrade (Elektrofilter, REA)
- Bild 5.6: Mittlere Elementverteilungen auf einzelne Korngrößenbereiche des Reingasstaubes hinter dem Elektrofilter
- Bild 5.7: Einflußparameter auf die Kornbildung und -verteilung
- Bild 5.8: Bandbreiten von Korngrößenverteilungen (Rohgasstaub) für SK—Schmelzfeuerungen
- Bild 5.9: Anreicherungsfaktoren (Vanadium) in Kornfraktionen (Rohgasstaub) für unterschiedliche Kornverteilungen
- Bild 5.10: Anreicherungsfaktoren (Vanadium) hinter den Rauchgasreinigungskomponenten in Abhängigkeit von der Kornverteilung
- Bild 5.11: Dampfdruckkurven von Spurenelementen und deren Verbindungen
- Bild 5.12: Qualitative Konzentrationsprofile in Abhängigkeit vom Korndurchmesser nach unterschiedlichen Modellen
- Bild 5.13: Elementverteilungen auf einzelne Korngrößenbereiche in Abhängigkeit vom c_s/c_m -Verhältnis und der Kornverteilung (SK—Schmelzfeuerung)
- Bild 5.14: Elementverteilungen auf einzelne Korngrößenbereiche in Abhängigkeit von der Grenzschichtdicke für eine mittlere Kornverteilung (Sk—Schmelzfeuerung)
- Bild 5.15: Prozentuale Elementverteilungen (berechnet nach Smith) für mittlere Kornverteilungen in Abhängigkeit von der Feuerungsart
- Bild 5.16: Prozentuale Elementverteilungen (berechnet nach Smith) für unterschiedliche Kornverteilungen (Sk—Schmelzfeuerung)
- Bild 5.17: Vergleich der Elementabscheidegrade von E—Filter und REA für unterschiedliche Elementverteilungen (Basisfall, Smith) für Sk—Schmelzfeuerung und SK—Trockenfeuerung
- Bild 5.18: Abscheidekennlinien verschiedener Rauchgasreinigungssysteme
- Bild 5.19: Typische Fraktionsabscheidekennlinien elektrischer Abscheider
- Bild 5.20: Abscheidekennlinien eines elektrischen Abscheiders /TAUBER 1988/
- Bild 5.21: Abscheidekennlinien eines Elektrofilters an 2 verschiedenen Meßtagen
- Bild 5.22: Element- und Staubkonzentrationen hinter einem Elektrofilter für 2 verschiedene Abscheidekennlinien (Basisverteilung, Smithverteilung) Steinkohle—Schmelzfeuerung

- Bild 5.23: Staub- und Vanadiumgehalte hinter der REA in Abhängigkeit unterschiedlicher Abscheidekennlinien und Elementverteilungen (Basisverteilung, Smithverteilung)
- Bild 5.24: Modifizierter Abscheidekennlinienverlauf
- Bild 5.25: Vanadium- und Staubgehalt hinter dem Elektrofilter in Abhängigkeit von der Kornverteilung
- Bild 5.26: Abgeschiedene Staub- und Bleimengenanteile (bezogen auf den Gesamteintrag) sowie Abscheidegrade einzelner Elektrofilterfelder
- Bild 5.27: Eingesetzte Rauchgasentschwefelungsverfahren in öffentlichen Kraftwerken der BRD (Stand 1989)
- Bild 5.28: Fraktionsabscheidekennlinien einer Rauchgasentschwefelungswäsche
- Bild 5.29: Fraktionsabscheidekennlinien für unterschiedliche Wäschertypen
- Bild 5.30: Vereinfachtes Schaltschema (Rauchgasstrecke) des Kraftwerks Scholven Block F
- Bild 5.31: Vereinfachtes Schaltschema (Rauchgasstrecke) des Kraftwerks La Cygne Nr. 1
- Bild 5.32: Vereinfachtes Schaltschema (Rauchgasstrecke) des von /LÜTZKE et al. 1987/ untersuchten Kraftwerks
- Bild 5.33: Vereinfachtes Schaltschema (Rauchgasstrecke) des Kraftwerks Öresund, Malmö
- Bild 5.34: Staubbeladungen vor und hinter den Rauchgasreinigungskomponenten sowie Abscheidegrade (Öresund, Malmö)
- Bild 5.35: Vereinfachte Massenbilanz bei Betrieb mit Kalksteineinblasung
- Bild 5.36: Einfluß der Kalkeinblasung auf die Spurenelementgehalte in Reingasstäuben
-
- Tabelle 1.1: Weltweit in Boden und Wasser freigesetzte Spurenelementfrachten für das Jahr 1983
- Tabelle 1.2: Weltweit anthropogen und natürlich freigesetzte atmosphärische Spurenelementfrachten für das Jahr 1983
- Tabelle 1.3: Emissionsgrenzwerte für staubförmige anorganische Stoffe (Pkt. 3.1.4 TA-Luft 1986)
- Tabelle 2.1: Mittlere Spurenelementkonzentrationen in Stein- und Braunkohlen
- Tabelle 3.1: Klassifizierungsschemata

Tabelle 4.1:	Vergleich von Konzentrationen und Einbindungsgraden am Beispiel von Cadmium und Vanadium für verschiedene Feuerungsarten
Tabelle 5.1:	Elementabscheidegrade und –konzentrationen hinter dem Elektrofilter und der REA
Tabelle 5.2:	Berechnete Spurenelementkonzentrationen hinter der REA sowie Abscheidegrade
Tabelle 5.3:	Schwermetallmeßkampagnen in Kraftwerken mit REA
Tabelle 5.4:	Spurenelementkonzentrationen in Sorptionsmitteln und Prozeßwasser
Tabelle 5.5:	Prozentuale Anteile der Sorptionsmittelschwermetallfrachten (Scholven Block F)
Tabelle 5.6:	Gewichtsanteile einzelner Kornfraktionen vor und hinter einem Wäscher (La Cygne Nr.1)
Tabelle 5.7:	Schwermetallabscheidegrade eines Wäschers (La Cygne Nr.1)
Tabelle 5.8:	Vergleich der Spurenelementfrachten (Kohle, Öl, Reingas) bei einer ölgefeuerten Wiederaufheizung (7% Entschwefelung)
Tabelle 5.9:	Schwermetallabscheidegrade (Öresund, Malmö)

Tabellen im Anhang:

Tabelle A1:	Kohlezusammensetzungen (Steinkohlen, Braunkohlen)
Tabelle A2:	Mittlere Verteilungsfaktoren V_1 für Stein- und Braunkohle in Abhängigkeit von der Feuerungsart
Tabelle A3:	Verteilungsfaktoren V_x für eine Sk–Schmelzfeuerung in Abhängigkeit vom Gesamtabscheidegrad η
Tabelle A4:	Verteilungsfaktoren V_x für eine Sk–Trockenfeuerung in Abhängigkeit vom Gesamtabscheidegrad η
Tabelle A5:	Verteilungsfaktoren V_x für eine Bk–Trockenfeuerung in Abhängigkeit vom Gesamtabscheidegrad η
Tabelle A6:	Konzentrationsbandbreiten hinter dem Kessel (SK–trck.)
Tabelle A7:	Konzentrationsbandbreiten hinter dem Kessel (BK)
Tabelle A8:	Konzentrationsbandbreiten hinter dem Kessel (SK–flssg.)
Tabelle A9:	Annahmen der drei Basisfälle

8. Literaturverzeichnis

/ADRIANO 1986/

Adriano, D.C.: Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, Tokyo 1986

/AHLHEIM et al. 1985/

Ahlheim, M.; Römer, R.: Einfluß der Feuerung auf die Emission von Schwermetallen. Vortrag auf dem Jahrestreffen 1984 der Verfahrens-Ingenieure in München am 19. – 21.9.1984, Chemie-Ing.-Tech. MS 1330/85, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985

/BALLING 1987/

Balling, L.: Minderung der Stickoxidemissionen aus Rauchgasen mittels selektiver katalytischer Reduktion. Vortrag auf der Tagung: Die Bildung von Emissionen während des Kraftwerkbetriebes, ihre Folgen und Verhinderung. Haus der Technik e.V., Essen, 24.–25.9.1987

/BALTES et al. 1982/

Baltes, M.; Riepe, W.: Verteilung von Staubinhaltsstoffen auf verschiedene Korngrößenfraktionen von Kraftwerksstäuben und ihre Mobilisierbarkeit in verschiedenen Medien. In: Schwebstoffe und Stäube – Analytische und technische Aspekte. VDI-Berichte 429, S. 261–264, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1982

/BIEBER 1983/

Bieber, K.-H.: Umweltschutz mit SO₂. Energie 35 (1983), Nr.9, S. 263–265

/BIEHUSEN 1980/

Biehuse, I.: Untersuchungen zum Anreicherungsverhalten toxischer Schwermetalle in den Massenströmen eines Kraftwerkes. Dissertation an der Universität Hamburg, 1980

/BIERMANN et al. 1980/

Biermann, A.H.; Ondov, J.M.: Application of surface deposition models to size-fractionated coal fly-ash. Atmospheric environment 14 (1980), No. 3, S. 289–295

/BOLTON et al. 1973/

Bolton, N.E.; Carter, J.F.; Emery, J.F.; Feldman, C.; Fulkerson, W.; Hulett, L.D.; Lyon, W.S.: Trace Element Mass Balance around a coal-fired steam plant. American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry 18 (1973), S. 114–123

/BROCKHAUS 1973/

Brockhaus Enzyklopädie. 17. bearb. Aufl. des Großen Brockhaus, F.A. Brockhaus, Wiesbaden 1973

/CALMANO 1989/

Calmano, W.: Schwermetalle in kontaminierten Feststoffen. Verlag TÜV Rheinland, Köln 1989

/CHUGTAI et al. 1983/

Schadstoffeinbindung durch Additiveinblasung um die Flamme. Brennstoff-Wärme-Kraft 35 (1983), Nr.3, S. 75-83

/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 coalfired power plant. Environmental Science and Technology Vol. 13 (1979) Nr.4, S. 455 - 459

/CONRADS et al. 1986/

Conrads, M.; Klar, M.; Wurz, D.: Verbesserte Tropfenabscheider in Rauchgaswäschern als Voraussetzung für Maßnahmen zur Emissionsminderung. Projekt Europäisches Forschungszentrum für Maßnahmen zur Luftreinhaltung (PEF), Forschungsbericht KfK-PEF 7, Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK), Mai 1986

/CORINE 1986/

Bouscaren, R.; Veldt, C.; Zierock, K.-H.: CORINE - Emission Inventory Project (Preparatory Action). Final Report, Commission of the European Communities DG XI, Paris 1986

/CRAMER 1986/

Cramer, H.: Grundlegende Untersuchungen über die Emission von Spurenstoffen bei der Verbrennung von Kohle. VGB-Kraftwerkstechnik 66 (1986), Heft 8, S. 750-753

/DAVIDS et al. 1984/

Davids, P.; Lange, M.: Die Großfeuerungsanlagenverordnung - Technischer Kommentar. VDI-Verlag Düsseldorf, 1984

/DAVIDS et al. 1986/

Davids, P.; Lange, M.: Die TA - Luft '86 - Technischer Kommentar. VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1986

/DOLEZAL 1961/

Dolezal, R.: Großkessel-Feuerungen. Springer Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1961

/DÜWEL et al. 1972/

Düwel, L.; Bühne, K.W.; Lahmann, H.: Untersuchungen über die Asche- und Schwefeleinbindung bei Braunkohlenfeuerungen für Dampfkessel. Braunkohle (1972), Heft 9, S. 297-310

/DÜWEL et al. 1974/

Düwel, L.; Zündorf, O.J.: Erhebung und katastermäßige Dokumentation der Emissionen luftfremder Stoffe in der Atmosphäre – Emissionen luftfremder Stoffe aus Industriebetrieben. Schriftenreihe Umweltschutz (Hrsg. A. Kuhlmann), Band 4, Technischer Überwachungsverein (TÜV) Rheinland e.V., Verlag TÜV Rheinland GmbH, Köln 1974

/ECE 1986/

Economic Commission for Europe (ECE), Hrsg.: NO_x Task Force – Technologies for Controlling NO_x – Emissions from Stationary Sources. Institute for Industrial Production, University Karlsruhe, July 1986

/ERATH 1987/

Erath, R.: Einsatz der SCR – Technologie im High – Dust Bereich bei Schmelzkammerfeuerungen unter besonderer Berücksichtigung der Feuerungen mit Ascherückführung. Technische Mitteilungen 80 (1987), Heft 9, S. 592 – 596

/FELDHAUS 1988/

Feldhaus, G.: Bundesimmissionsschutzrecht – Ausführungsvorschriften des Bundes zum Bundesimmissionsschutzrecht. Band 1B. Deutscher Fachschriftenverlag Braun GmbH & CO KG, 2. Auflage, Wiesbaden 1988

/FISHER et al. 1976/

Fisher, G.L.; Chang, D.P.Y., Brummer, G.: Flyash collected from Electrostatic Precipitators: Microcrystalline Structures and the Mystery of the sphere. Science 192 (1976), S. 553–555

/FLAGAN et al. 1976/

Flagan, R.C.; Friedlander, S.K.: Particle formation in pulverized coal combustion – a review. Paper presented at the Symp. on Aerosol Science and Technology at the 82nd National Meeting of the AIChE, 1976

/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. 753–763

/GFAVO 1983/

Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungsanlagen – 13. BImSchV) vom 22. Juni 1983 (BGBl I S. 720)

/GOMOLL 1984/

Gomoll, H.J.: Verbesserung der Abscheideleistung durch SO_3 -Konditionierung. In: Emissionsminderung bei Feuerungsanlagen SO_2 – NO_x – Staub. VDI-Berichte 495, S. 219–222, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1984

/GREFEN et al. 1984/

Grefen, K.; Heinz, J.; Helber, J.; Peters, F.: Ermittlung, Bewertung und Beurteilung der Emissionen und Immissionen umweltgefährdender Schwermetalle und weiterer persistenter Stoffe. Grundsatzstudie im Auftrag des Bundesministers des Innern und des Umweltbundesamtes FE-Vorhaben 104 03 186, Berichtsnummer UBA-FB II.2.6.–50 465/21, Berlin 1984

/GROßMANN 1987/

Großmann, W.: Chemische Analysen von Kohlen, insbesondere der mineralischen Bestandteile. Vortrag im Rahmen der HdT-Tagung "Die Bildung von Emissionen während des Kraftwerkbetriebes, ihre Folgen und Verhinderung" am 24./25. Sept. 1987 im Haus der Technik (HdT), Essen 1987

/GUGGENBERGER 1981/

Guggenberger, J.; Krammer, G.: Zur Flüchtigkeit von Schwermetallverbindungen und ihrer Bedeutung bei der Überwachung staubförmiger Emissionen. Staub Reinhaltung der Luft 41 (1981), Nr. 9, S. 344–348

/GUMZ et al. 1958/

Gumz, W.; Kirsch, H.; Mackowsky, M.Th.: Schlackenkunde. Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1958

/GUMZ 1962/

Gumz, W.: Kurzes Handbuch der Brennstoff- und Feuerungstechnik. 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1962

/GUTBERLET et al. 1984/

Gutberlet, H.; Dieckmann, A.; Neuhaus, S.; Heine, E.; Tembrink, J.; Wilmen, N.: Messung der Schwermetallabscheidung einer Rauchgasentschwefelungsanlage nach dem Kalkwaschverfahren. Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Forschungsbericht ENV-492 D(B), Abschlußbericht, April 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

/HEER 1984/

Heer, H.: Staubabscheidung bei Brennstoffen aus verschiedenen Herkunftsländern. In: Emissionsminderung bei Feuerungsanlagen SO_2 – NO_x – Staub. VDI-Berichte 495, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1984

/HEINRICHS 1977/

Heinrichs, H.: Emissions of 22 Elements from Brown-Coal Combustion. *Naturwissenschaften* 64 (1977), S.479–481

/HEINRICHS 1982/

Heinrichs, H.: Trace Element Discharge from a Brown Coal fired Power Plant. *Environmental Technology Letters* (1982), Vol. 3, S. 127–136

/HEINRICHS et al. 1984/

Heinrichs, H.; Brumsack, H.J.; Lange, H.: Emissionen von Stein- und Braunkohlekraftwerken der Bundesrepublik Deutschland. *Fortschritte der Mineralogie* (62. Bd.) August 1984, S. 79–105

/HÖVELMANN 1987/

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

/JACOBS 1978/

Jacobs, J.: Verwertung von Verbrennungsrückständen aus Kraftwerksfeuerungen. *VGB Kraftwerkstechnik* 58 (1978), Heft 5, S. 342–353

/JÜNTGEN et al. 1985/

Jüntgen, H.; Richter, E.: Rauchgasreinigung in Großfeuerungsanlagen – Grundlagen und technische Anwendung von kommerziellen Verfahren. In: *Dokumentation Rauchgasreinigung*, Sonderheft der Zeitschrift *Brennstoff-Wärme-Kraft* 1985, Heft 9, S. 8–20

/KAAKINEN et al. 1974/

Kaakinen, J.W.; Jorden, R.M.: Determination of a trace element mass balance for coal-fired power plant. In: *First Annual National Science Foundation (NSF) Trace Contaminants Conference. Proceedings*, Oak Ridge National Laboratory, Conf-730802, 1974

/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* 9 (1975), Nr. 9, S. 862 – 869

/KAMM 1985/

Kamm, K.: Schwermetallanreicherungen im Flugstaub thermischer Prozesse – Schwermetallanreicherung bei der Elektrofilterung. *Staub – Reinhaltung der Luft* 45 (1985), Nr. 1, S. 15–18

/KAMM 1988/

Kamm, K.: Thallium – Kreisläufe bei der Zementherstellung. Staub – Reinhaltung der Luft 48 (1988), Heft 4, S. 151–158

/KANOWSKI 1978/

Kanowski, S.: Diskussionsbeitrag. In: Fortschritte der Luftreinhaltung – Minderung von Staubemissionen. VDI-Berichte 294, S. 238, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1978

/KANTNER 1980/

Kantner, A.: Trocken- oder Schmelzfeuerung für Steinkohle ? VGB Kraftwerkstechnik 60 (1980), Heft 2, S. 98–105

/KARLSSON 1986/

Karlsson, H.T.: Spray dry scrubbing of secondary pollutants from coal burning. In: Proceedings of third annual Pittsburgh coal conference, Pittsburg PA, USA, 8.–12. Sept. 1986 Greensburg PA, USA, pp. 237 – 252

/KAUTZ et al. 1975/

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. 1984/

Kautz, K.; Pickhardt, W.; Riepe, W.; Schaaf, R.; Scholz, A.; Zimmermeyer, G.: Spurenelemente in der Kohle, ihre Verteilung bei der Verbrennung und ihre biologische Wirkung. Glückauf Forschungshefte 45 (1984), Heft 5, S. 228–337

/KEINHORST 1981/

Keinhorst, H.: Schwermetallemissionen aus Steinkohlenstaubfeuerungen mit flüssigem Ascheabzug und Staubrückführung. Staub – Reinhaltung der Luft 41 (1981), Nr. 1, S. 19–21

/KIRSCH et al. 1968/

Kirsch, H.; Pollmann, S.; Ottemann, J.: Das Verhalten arsenhaltiger Brennstoffe in steinkohlegefeuerten Großkesseln. VGB-Mitteilungen 48 (1968), Heft 1, S. 10–20

/KIRSCH et al. 1980/

Kirsch, H.; Schirmer, G.; 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. 814–824

/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. 482-492

/KLEIN et al. 1975/

Klein D. H. et al.: Pathways of thirty-seven trace elements through a coal-fired power plant. Environmental Science and Technology Vol. 9 (1975) S. 973 - 979

/LASKUS et al. 1977/

Laskus, L.; Lahmann, E.: Korngrößenverteilungen von Stäuben im Rauchgas von Kraftwerken und in atmosphärischer Luft. Staub - Reinhaltung der Luft 37 (1977), Nr. 4 April, S. 136 - 140

/LIM 1979/

Lim, M.Y.: Trace elements from coal combustion - atmospheric emissions. Report Number ICTIS/TR05, IEA Coal Research, London 1979

/LÖFFLER 1982/

Löffler, F.: Neuere Aspekte der Abscheidetechnologie bei der Abscheidung von Feinstäuben. In: Schwebstoffe und Stäube - Analytische und technische Aspekte. VDI-Bericht 429, S. 287-295, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1982

/LÜTZKE et al. 1978/

Lützke, K.; Hoffmann, K.-D.: Erfahrungen mit der Konditionierung von Abgasen steinkohlebefeuerter Feuerungsanlagen und Fragen der Emissionsminderung. In: Fortschritte der Luftreinhaltung - Minderung von Staubemissionen. VDI-Berichte 294, S. 151-161, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1978

/LÜTZKE 1982/

Lützke, K.: Feinstaubmessungen an Industrieanlagen. In: Schwebstoffe und Stäube - Analytische und technische Aspekte. VDI-Berichte 429, S. 243-251, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1982

/LÜTZKE 1983/

Lützke, K.: Ableitung luftfremder und radioaktiver Stoffe aus thermischen Kraftwerken in die Atmosphäre unter Berücksichtigung emissionsmindernder Maßnahmen - Kraftwerke mit fossilen Brennstoffen. Haustechnik - Bauphysik - Umwelttechnik - Gesundheits-Ingenieur 104 (1983) Heft 6, S. 282/290

/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. Luftreinhaltung-Forschungsbericht UBA - FB 83 - 104 03 182 (Abschlußbericht). Im Auftrag des Umweltbundesamtes Berlin (UBA), Februar 1987

/MAARTMANN 1974/

Maartmann, S.: Möglichkeiten zur Feinstaubabscheidung mit trockenarbeitenden Elektroentstaubern. Staub – Reinhaltung der Luft 34 (1974), Nr. 10 Oktober, S. 353 – 380

/MAIER et al. 1989/

Maier, H.; Schöngrundner, W.; Much, K.: Verhalten von Schwermetallen in einer Braunkohlefeuerung – Versuch einer Bilanzierung. VGB Kraftwerkstechnik 69 (1989), Heft 9, S. 824–828

/MARTIN 1982/

Martin, A.F.: Techno-Ökonomie der Wirbelschichtfeuerung – Umweltwirkungen und Kosten im Vergleich zu konventionellen Feuerungen. Technological Economics Bd. 8, Erich Schmidt Verlag GmbH, Berlin 1982

/MASTERSON et al. 1987/

Masterson, T.; Barnert–Wiemer, H.: Evaluation of mass balance investigations in coal-fired power plants. Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2160, October 1987

/MAYER–SCHWINNING 1985/

Mayer–Schwinning, G.: Fortschritte bei der Abscheidung von Stäuben im Elektrofilter unter Berücksichtigung der Schadgas–Adsorption. Chem.–Ing.–Tech. 57 (1985), Nr.6, S. 493–500

/MEIJ et al. 1984/

Meij, R.; van der Kooij, J.; van der Sluys, J.L.G.; Siepmann, F.G.C.; van der Sloot, J.A.: Characteristics of emitted fly ash and trace elements from utility boilers fired with pulverized coal. Kema Scientific & Technical Reports Vol. 2 (1984), Nr.1, S. 1–8

/MEIJ et al. 1985/

Meij, R.; van der Kooij, J.; van der Sloot, H.A.; Koppius–Odink, J.M.; Clement, L.J.: Emissions and control of particulate matter from coal-fired power plants. KEMA Serie XX no.8, S.61–74, Sonderdruck aus: Aerosols Proceedings, mei 1985, S.427–440

/MEIJ et al. 1986/

Meij, R.; Janssen, L.H.J.M.; van der Kooij, J.: Air pollutant emissions from coal-fired power stations. Kema Scientific & Technical Reports Vol. 4 (1986), Nr.6

/MEYER 1975/

Meyers neues Lexikon. 2. Auflage, VEB Bibliographisches Institut, Leipzig 1975

/MOHN 1985/

Mohn, U.: Das Steinmüller-Verfahren. In: Dokumentation Rauchgasreinigung, Sonderteil der Zeitschrift Brennstoff-Wärme-Kraft 1985, Nr. 9, S. 34 – 38

/MOSCH 1985/

Mosch, H.: Das Fläkt-Sprühabsorptionsverfahren. In: Dokumentation Rauchgasreinigung, Sonderteil der Zeitschrift Brennstoff-Wärme-Kraft 1985, Nr. 9, S. 48 – 51

/MUSCHELKNAUTZ et al. 1983/

Muschelknautz, E.; Haller, H.: Bewertung von Wäschern aufgrund von Abscheidegradmessungen. Technische Mitteilungen 76 (1983), Heft 8/9, S. 435 – 440

/NATO CCMS 1983/

North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Modern Society (NATO CCMS): Control of heavy metal emissions from stationary sources. Final Report of Panel 1 "Reduction of Heavy Metal Emission for Stationary Sources" of the NATO/CCMS Pilot Study on Air Pollution Control Strategies and Impact Modelling, NATO/CCMS Series Air Pollution No. 144, Brussels Dec. 1983

/NATUSCH et al. 1974/

Natusch, D.F.S.; Wallace, J.R.; Evans, C.A.: Toxic Trace Elements: Preferential Concentration in Respirable Particles. Science 183 (1974), January, pp. 202–204

/NATUSCH 1982/

Natusch, D.F.S.: Size Distributions and Concentrations of Trace Elements in Particulate Emissions from Industrial Sources. In: Schwebstoffe und Stäube – Analytische und technische Aspekte. VDI-Berichte 429, S. 253–260, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1982

/NEUHAUS et al. 1988/

Neuhaus, S.; Dieckmann, A.; Gutberlet, H.: Probenahmetechnik und Meßverfahren für die Bilanzierung flüchtiger Spurenelemente in Kohlefeuerungen. VGB-Kraftwerkstechnik 68 (1988), Heft 3, S. 281–287

/N.N. 1984/

N.N.: Ruhrkohlenhandbuch. Anhaltzahlen, Erfahrungswerte und praktische Hinweise für industrielle Verbraucher. 6. neubearb. Auflage, Verlag Glückauf GmbH, Essen 1984

/N.N. 1988/

N.N.: Entstickung – Marktübersicht Aufträge für Kraftwerksentstickung. Energie Spektrum (1988), Heft 1, S. 22 ff.

/N.N. 1989/

Persönliche Mitteilung der STEAG auf der ENVITEC 1989, Düsseldorf am 10.4. – 14.4.1989

/NRIAGU et al. 1988/

Nriagu, J.O.; Pacyna, J.M.: Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace elements. *Nature* 333 (1988), S. 134 – 139

/ONDOV et al. 1979/

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 Cold-Side Electrostatic Precipitators. *Environmental Science & Technology*, Vol. 13, Number 8, August 1979, S. 946–953

/OSCHMANN et al. 1981/

Oschmann, W.; Busch, H.-P.; Schiffers, A.: Analytische Probleme bei Feuerungsanlagen unter Umweltschutzaspekten. *VGB Umwelt* (1981) S. 1–9

/PACYNA 1981/

Pacyna, J.: Emission factors of trace metals from coal-fired power plants. Norwegian Institute for Air Research (NILU), NILU teknisk rapport Nr. 14/81, 27 pp., Lilleström Dec. 1981

/PACYNA et al. 1985/

Pacyna, J.; Ottar, B.; Tomza, U.; Maenhaut, W.: Long range transport of trace elements to Alesund, Spitzbergen. *Atmospheric environment* 19 (1985), S. 857 – 865

/PACYNA 1986a/

Pacyna, J.: Emission Factors of Atmospheric Elements. *Advances in Environmental Science and Technology* 17 (1986), S. 1 – 32

/PACYNA 1986b/

Pacyna, J.: Atmospheric Trace Elements from Natural and Anthropogenic Sources. *Advances in Environmental Science and Technology* 17 (1986), S. 33 – 54

/POLLER 1986/

Poller, J.: Versuchsanlage zur katalytischen Minderung von Stickoxidemissionen nach dem Mannesmann/Steuler-Verfahren hinter einem steinkohlegefeuerten Schmelzkessel im VEW-Kraftwerk-Westfalen. In: BMFT-Statusseminar. Stickoxidminderung bei Kraftwerken – Stand der Forschung und Perspektiven. Jülich, 1. und 2. Oktober 1986. Tagungsbericht Jül-Conf-59, Dezember 1986

/RAMSDEN 1969/

Ramsden, A.R.: A Microscope Investigation into the Formation of Fly Ash during the combustion of a Pulverized Coal. *Fuel* 48 (1969), S. 121–137

/ROSAHL 1953/

Rosahl, O.: Einflüsse des Einbindungsgrades, der Staubrückführung und der Entstaubung auf den Staubaustrag. Mitteilungen der Vereinigung der Großkesselbesitzer (VGB) Heft 23 (1953), S. 350–363

/RWE 1989/

Rheinisch–Westfälisches Elektrizitätswerk AG (RWE): Präsentation des zentralen Emissions–Überwachungs–Systems (ZEUS). Präsentation auf der ENVITEC 1989 am 10.–14.4. 1989, Düsseldorf 1989

/SCHÄFER 1987/

Schäfer, H.G.: Die mineralischen Bestandteile der Kohle und ihr Verhalten in Feuerungsanlagen. Vortrag im Rahmen der HdT–Tagung: "Die Bildung von Emissionen während des Kraftwerkbetriebes, ihre Folgen und Verhinderung" am 24./25. Sept. 1987 im Haus der Technik, Essen 1987

/SCHÄFF 1953/

Schäff, K.: Ascheumlauf und –abscheidung bei Kesselanlagen. Mitteilungen der Vereinigung der Großkesselbesitzer (VGB) Heft 23 (1953), S. 364–374

/SCHIFFERS et al. 1976/

Schiffers, A.; Pietzner, H.: Chemische und physikalische Untersuchungen an Rauchgasrückständen aus braunkohlegefeuerten Kesselanlagen im Rheinischen Revier. Braunkohle 13 (1976), S. 2–11

/SCHIFFERS et al. 1988/

Schiffers, A.; Oschmann, W.; Busch, H.–P.: Schwermetallemissionen aus Feuerungsanlagen im Braunkohlerevier. (unveröffentlichter Bericht) 1988

/SCHOLZ 1985/

Scholz, A.; Frigge, J.; Hermann, P.; Rathleff, D.; Schwarz, G.: Analytik von Spurenelementen. Staub Reinhaltung der Luft 45 (1985), Nr.2, S. 476–472

/SCHOLZ 1987/

Scholz, A.: Das Vorkommen von Spurenelementen in Steinkohlen. Glückauf–Forschungshefte 48 (1987), Nr. 2, S.99–103

/SMITH 1980/

Smith, R.D.: The Trace Element Chemistry of Coal during Combustion and the emissions from coal–fired plants. Progr. Energy Combust. Sci., Vol. 6, 1980, pp. 53–119

/SMITH 1987/

Smith, I.R.: Trace elements from coal combustion: emissions. International Energy Agency (IEA) Coal Research, London, June 1987

/SPORENBERG 1985/

Sporenberg, F.: Ermittlung von Emissionsfaktoren über die Elemente Blei, Cadmium, Quecksilber und Zink sowie Beurteilung der Feinststaubabscheidung bei steinkohlegefeuerten Kraftwerken. Fortschr.-Ber. VDI Reihe 15, Nr. 35, VDI-Verlag Düsseldorf, 1985

/TA-LUFT 1974/

Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA-Luft) vom 28. August 1974 (GMBI. S. 426, 525)

/TA-LUFT 1983/

Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA-Luft) vom 28. August 1974 (GMBI. S. 426, 525), i.d.F. vom 23. Februar 1983 (GMBI. S. 94)

/TA-LUFT 1986/

Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA-Luft) vom 27. Februar 1986 (GMBI. S. 95), ber. 4.4. 1986 (GMBI. S. 202)

/TAUBER 1988/

Tauber, C.: Spurenelemente in Flugaschen: Kohle – Kraftwerk – Umwelt. Verlag TÜV Rheinland GmbH, Köln 1988

/UBA 1980/

Umweltbundesamt Berlin (Hrsg.): Emissionsfaktoren für Luftverunreinigungen – Feuerungs- und Aufbereitungsanlagen sowie Lagerung und Umschlag fester und flüssiger Stoffe. Materialien 2/80, Erich Schmidt Verlag, Berlin 1980

/UBA 1989/

Umweltbundesamt Berlin (UBA), Hrsg.: Jahresbericht des Umweltbundesamtes 1988, Berlin 1989

/UEBERSCHAR 1988/

Ueberschar, H.J.: Zusammensetzung, Eigenschaften und Verbringung der Kraftwerksaschen der Braunschweigischen Kohlen-Bergwerke AG. Braunkohle (1988), Heft 6, S. 142–145

/VDI 1975/

VDI-Richtlinie 2091 (Entwurf): Emissionsminderung – Dampferzeuger mit Staubfeuerungen für feste Brennstoffe. 1975

/VDI 1982/

VDI-Richtlinie 2091 (Entwurf): Emissionsminderung – Dampferzeuger mit Staubfeuerungen für feste Brennstoffe. Mai 1982

/VGB 1955/

N.N.: Luftverunreinigungen durch Rauchgase aus Dampfkesselanlagen. Mitteilungen der Vereinigung der Großkesselbesitzer (VGB) Heft 34/35 (1955), Nr. 4, S. 475 ff.

/VKR 1987/

Veba Kraftwerke Ruhr (VKR), Hrsg.: Minderungen der Emissionen von Stickstoffoxiden und Schwefeldioxid aus VKR-Kraftwerken. Gelsenkirchen Buer, 1987

/ZELKOWSKI 1986/

Zelkowski, J.: Kohleverbrennung–Brennstoff, Physik und Theorie, Technik. Band 8 der Fachbuchreihe "Kraftwerkstechnik" – VGB-B 008 –, 1. Auflage, Verlag VGB-Kraftwerkstechnik GmbH, Essen 1986

9. Anhang

	Steinkohle Trockenfeuerung	Steinkohle Schmelzfeuerung	Braunkohle
w(roh)	10,9 %	9,4 %	53,8 %
a(roh)	5,8 %	15,0 %	9,3 %
E L E M E N T A R A N A L Y S E (waf.)			
c	85,2 %	85,0 %	66,5 %
h	5,4 %	4,7 %	5,0 %
s	1,2 %	1,3 %	0,5 %
n	1,7 %	1,7 %	0,5 %
o	6,5 %	7,3 %	27,5 %

Tabelle A1: Kohlezusammensetzungen (Steinkohle, Braunkohle)

	SK trockener Ascheabzug	SK flüssiger Ascheabzug	BK trockener Ascheabzug
As	25	25	6,4
Be	1,8	2,4	5,0
Cd	7,0	6,5	8,0
Co	1,1	1,1	2,2
Cr	1,7	1,8	2,1
Cu	2,3	2,1	1,1
Hg	2,7	2,7	55,5
Ni	1,5	1,7	2,0
Pb	14,5	7,5	6,7
Sb	17,0	17,0	—
Se	22,0	22,0	6,2
Te	1,2	1,2	—
Tl	16,0	16,0	2,2
U	1,4	1,6	—
V	1,4	1,7	3,5
Zn	4,0	4,0	6,5

Tabelle A2: Mittlere Verteilungsfaktoren V_1 für Stein- und Braunkohle in Abhängigkeit von der Feuerungsart

	Gesamtabscheidegrad η				
	97%	98%	99%	99,5%	99,9%
As	5,1	5,1	5,3	5,7	7,2
Be	0,8	0,8	0,82	0,82	0,9
Cd	5,6	5,6	5,8	6,4	8,2
Co	1,7	1,7	1,7	1,8	2,1
Cr	2,0	2,0	2,1	2,3	2,8
Cu	1,6	1,6	1,6	1,7	2,0
Hg	24	24	25	27	35
Ni	4,0	4,0	4,1	4,3	5,2
Pb	9,4	9,4	9,7	10	12
Sb	4,5	4,5	4,9	5,3	6,7
Se	8,8	8,8	9,1	10	13
Te	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Tl	2,0	2,0	2,1	2,3	2,9
U	2,0	2,0	2,0	2,2	2,6
V	2,0	2,0	2,0	2,1	2,6
Zn	4,3	4,3	4,4	4,9	6,2

Tabelle A3: Verteilungsfaktoren V_x für eine Steinkohle-Schmelzfeuerung in Abhängigkeit vom Gesamtabscheidegrad η

	Gesamtabscheidegrad η				
	97%	98%	99%	99.5%	99.9%
As	5,1	5,1	5,3	5,7	7,2
Be	1,1	1,1	1,12	1,12	1,23
Cd	5,6	5,6	5,8	6,4	8,2
Co	1,7	1,7	1,7	1,8	2,1
Cr	1,0	1,0	1,05	1,15	1,4
Cu	1,6	1,6	1,6	1,7	2,0
Hg	24	24	25	27	35
Ni	2,0	2,0	2,05	2,15	2,6
Pb	5,0	5,0	5,16	5,31	5,7
Sb	4,5	4,5	4,9	5,3	6,7
Se	8,8	8,8	9,1	10	13
Te	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Tl	2,0	2,0	2,1	2,3	2,9
U	2,0	2,0	2,0	2,2	2,6
V	1,5	1,5	1,5	1,57	1,95
Zn	4,3	4,3	4,4	4,9	6,2

Tabelle A4: Verteilungsfaktoren V_x für eine Steinkohle–Trockenfeuerung in Abhängigkeit vom Gesamtabscheidegrad η

	Gesamtabscheidegrad η
	99,5 %
As	3,75
Be	1,7
Cd	6,25
Co	1,5
Cr	2,0
Cu	4,7
Hg	6,0
Ni	1,3
Pb	6,25
Sb	—
Se	3,6
Te	—
Tl	3,3
U	—
V	1,1
Zn	1,9

Tabelle A5: Verteilungsfaktoren V_x für Braunkohle-Trockenfeuerung in Abhängigkeit vom Gesamtabscheidegrad η

As	0,7698 - 0,7980	Pb	2,3240 - 2,4888
Be	0,1274 - 0,1455	Sb	0,083828 - 0,08952
Cd	0,0249 - 0,0298	Se(s)	0,06675 - 0,07989
Co	0,8012 - 0,9584	Se(g)	0,12009
Cr	1,223 - 1,422	Te	0,01658 - 0,01930
Cu	1,7319 - 1,9167	Tl	0,04983 - 0,05091
Hg(s)	0,00132 - 0,00148	U	0,08402 - 0,09549
Hg(g)	0,0135	V	2,4859 - 2,8954
Ni	2,4871 - 2,8799	Zn	4,4039 - 4,9084

Index: (s) = solid (g) = gaseous

Tabelle A6: Konzentrationsbandbreiten hinter dem Kessel in (mg/m³) bezogen auf (tr.i.N. 6% O₂) für Steinkohle-Trockenfeuerung

As	0,0880 - 0,0985	Pb	0,06138 - 0,06712
Be	0,0155 - 0,0179	Sb	—
Cd	0,00244 - 0,00314	Se(s)	0,00879 - 0,00896
Co	0,0596 - 0,0973	Se(g)	0,01352
Cr	0,2192 - 0,2830	Te	—
Cu	0,0803 - 0,0895	Tl	0,000678 - 0,000887
Hg(s)	0,000976 - 0,00099	U	—
Hg(g)	0,008952	V	0,3218 - 0,3957
Ni	0,08556 - 0,11487	Zn	0,3490 - 0,4145

Index: (s) = solid (g) = gaseous

Tabelle A7: Konzentrationsbandbreiten hinter dem Kessel in (mg/m³) bezogen auf (tr.i.N. 6% O₂) für Braunkohle-Trockenfeuerung

As	4,479 - 13,693	Pb	18,914 - 41,02
Be	0,1747 - 0,3798	Sb	0,9537
Cd	0,1095 - 0,47718	Se(s)	0,09871 - 0,14837
Co	1,0496	Se(g)	1,6713 - 1,90883
Cr	2,0657 - 3,1612	Te	0,0159 - 0,05491
Cu	4,9809 - 5,449	Tl	0,19706 - 0,84945
Hg(s)	0,00160 - 0,00351	U	0,11377 - 0,16488
Hg(g)	0,28061 - 0,29329	V	4,5503 - 7,00313
Ni	3,10277 - 6,7691	Zn	10,8815 - 28,115

Index: (s) = solid (g) = gaseous

Tabelle A8: Konzentrationsbandbreiten hinter dem Kessel in (mg/m³) bezogen auf (tr.i.N. 5% O₂) für Steinkohle-Schmelzfeuerung

		Steinkohle mit trockenem Ascheabzug	Steinkohle mit flüssigem Ascheabzug ¹⁾	Braunkohle
Staubgehalt vor dem Elektrofilter (g/m ³)		4,64	11,323	24,63
Aschegehalt (%)		5,8	15,0	9,3
Einbindegrad (%)		20	60	20
Elementkonzentrationen vor dem Elektrofilter in (ppm)	Cd	24,4	16,8	0,12
	Pb	530,2	1823,5	2,7
	V	549,2	619,3	15,2
Elementkonzentrationen vor dem Elektrofilter in (mg/m ³)	Cd	0,113	0,190	—
	Pb	2,46	20,56	—
	V	2,55	7,01	—

1) 100 % Ascherückführung

Tabelle A9: Annahmen für die Berechnung der drei Basisfälle

[https://doi.org/10.1016/j.jmb.2019.07.008](#)

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. U. Hansen für die Betreuung der Arbeit sowie Herrn Prof. Dr. rer. nat. K.H. van Heek für sein Interesse und die Übernahme des Koreferates.

Ferner danke ich meinen Kollegen am Lehrstuhl für Kraftwerkstechnik der Universität – Gesamthochschule – Essen für die hilfreichen und anregenden Diskussionen.

[illegible]

Nr. 1

Schmitz, K., Niehaus, K., Rath-Nagel, St., Voß, A.
Die Entwicklungsmöglichkeiten der Energiewirtschaft
in der Bundesrepublik Deutschland - Untersuchung
mit Hilfe eines dynamischem Simulationsmodells,
JÜL-Spez-1, Bd. I, Nov. 1977

Schmitz, K. et al.

Die Entwicklungsmöglichkeiten der Energiewirtschaft
in der Bundesrepublik Deutschland - Untersuchung
mit Hilfe eines dynamischem Simulationsmodells,
JÜL-Spez-1, Bd. II, Nov. 1977

Nr. 2

Bohn, Th., Eich, P., Hansen, U., Jehle, B.
Künftige Stromgestehungskosten von Großkraftwerken,
JÜL-Spez-2, Nov. 1977

Nr. 3

Wibbe, H.-B.
Probleme der kurzfristigen Markteinführung eines
nuklearen Fernenergiesystems - eine Betrachtung aus
Abnehmersicht für einen räumlich begrenzten Markt,
JÜL-1486, Febr. 1978

Nr. 4

Jehle, B.
Einsatzmöglichkeiten und Einsatzbeispiele der
Kernenergie in NRW unter besonderer Berücksichtigung
ihres Beitrages zur Strukturverbesserung,
JÜL-Spez-11, Juni 1978

Nr. 5

Hensel, W.
Beitrag zur Standardisierung der Standortbestimmung
von Kernkraftwerken,
JÜL-Spez-12, Juni 1978

Nr. 6

von Lojewski, D.
Wärme-, Strom- und Synthesegasversorgung von
Ballungsräumen durch Fernenergie - aufgezeigt am
Großraum Köln,
JÜL-1516, Juni 1978

Nr. 7

Lenhardt, W.
Entwicklung des Strombedarfs in der Bundesrepublik
Deutschland und alternative Möglichkeiten seiner
Deckung,
JÜL-Spez-18, Juli 1978

Nr. 8

Kolb, G. (Redaktion) gemeinsam mit KFA/IRE,
KFA/PTH, HRB, GHT
Studie über die Wirtschaftlichkeit der Strom
erzeugung mit Hochtemperatur-Reaktoren,
JÜL-1527, Aug. 1978

Nr. 9

Meliß, M.
Möglichkeiten und Grenzen der Sonnen
energienutzung in der Bundesrepublik
Deutschland mit Hilfe von Niedertemperatur-
kollektoren - Grundlagen, Technische Systeme,
Wirtschaftlichkeit,
JÜL-Spez-25, Dez. 1978

Nr. 10

Wagner, H.J.
Der Energieaufwand zum Bau und Betrieb
ausgewählter Energieversorgungstechnologien -
eine nettoenergetische Analyse,
JÜL-1561, Dez. 1978

Nr. 11

Bartholdi, J.
Einführung der Nuklearen Fernenergie -
umweltbedeutsame Konsequenzen und deren
Bewertung,
JÜL-1573, Jan. 1979

Nr. 12

Egberts, G.
Kostenoptimale Entwicklungsperspektiven
des Raumheizungssektors im Energiesystem
der Bundesrepublik Deutschland,
JÜL-Spez-41, Juni 1979

Nr. 13

Düring, K.
Transport- und Verteilungskosten konven-
tioneller Systeme zur Wärmeversorgung der
Bundesrepublik Deutschland,
JÜL-Spez-57, Okt. 1979

Nr. 14

Leimkühler, K.
Metallische Rohstoffe - Rezyklierung - Energieeinsatz.
Untersuchung mit Hilfe eines Simulationsmodells,
JÜL-Spez-44, Juli 1979

Nr. 15

Lenhardt, W., Schwefel, H.P., Sievert, D., et al.
Ein Energieversorgungsmodell zur Langfrist-
prognose der Umwandlungskapazitäten,
JÜL-Spez-63, Dez. 1979

- Nr. 16
Kollmann, H.
Die räumliche Wärmebedarfsverteilung der Haushalte und Kleinverbraucher in der Bundesrepublik Deutschland,
JÜL-Spez-64, Dez. 1979
- Nr. 17
Orth, D.
Niedertemperatur-Wärmeversorgung unter besonderer Berücksichtigung ausgewählter neuer Technologien,
JÜL-Spez-65, Dez. 1979
- Nr. 18
Manthey, Ch. (Editor)
Energy Technology Data Handbook - Conversion Technologies,
JÜL-Spez-70, vol. I, Jan. 1980
- Nr. 19
Manthey, Ch., Tosato, G.C.
Energy Technology Data Handbook - End Use Technologies. Insulation, Space- and Water Heating Systems,
JÜL-Spez-70, vol. II, Oct. 1980
- Nr. 20
Hildebrandt, T.
Die nächsten 50 Jahre. Analyse und Szenarien der wirtschaftlichen Evolution,
JÜL-Spez-81, Juni 1980
- Nr. 21
Finnis, M.W.
Phase II - Final Report of MARKAL Studies for the United Kingdom,
JÜL-Spez-92, Oct. 1980
- Nr. 22
Scharff, E., Walbeck, M. (Federführung)
Planstudie: Halboffene Fernenergieversorgung, insbesondere für den Raum Frankfurt a.M. mit Heißwasser-Fernwärmeversorgung für den Raum Köln,
JÜL-Spez-95, Dez. 1980
- Nr. 23
Costa, J.O., Gil Sordo, V.,
Blasco, M., Jara, A.
Energy Scenarios and Implementation of New Technologies for Spain,
JÜL-Spez-110, April 1981
- Nr. 24
Jaek, W.
Mögliche Entwicklung des weltweiten Ausbaus der Kernenergie unter Berücksichtigung wirtschaftlicher, gesellschaftlicher und politischer Aspekte,
JÜL-Spez-118, Juli 1981
- Nr. 25
Schmitz, J.
Abschätzung des energiesparenden Innovationspotentials der Industrie Steine und Erden,
JÜL-1729, Aug. 1981
- Nr. 26
Bansal, N.K., Uhlemann, R., Boettcher, A.
Plastic Solar Air Heaters of a Novel Design - Testing and Performance,
JÜL-1783, April 1982
- Nr. 27
Höpfinger, E., Drepper, F., Heckler, R., Schwefel, H.P.
unter Mitarb. von Hermes, U., Horst, H.
Zur Einbettung der Energiewirtschaft in die Volkswirtschaft - Vier dynamische Modelle -
JÜL-Spez-166, Juli 1982
- Nr. 28
Grüter, J.W., Wolff, M.
Die Energieversorgung der Gemeinde Seedorf im Landkreis Lüchow-Dannenberg/Niedersachsen - Eine Endenergieanalyse,
JÜL-Spez-170, Aug. 1982
- Nr. 29
Huber, W., Allhorn, H., Birnbaum, U.
Emissionen von Kohlenutzungsanlagen und mögliche Minderungsmaßnahmen,
JÜL-1815, Nov. 1982
- Nr. 30
Müller, M., Maher, K.J.,
with contributions of Rath-Nagel, St.,
Tosato, G.C.
Summary Report on Technology Characterizations. International Energy Agency: Energy Technology Systems Analysis Project,
JÜL-Spez-185, Dec. 1982
- Nr. 31
Hildebrandt, T.
Wechselwirkungen zwischen Energiewirtschaft und Gesamtwirtschaft,
JÜL-Spez-192, Dez. 1982
- Nr. 32
Höpfinger, E., Huber, W.
EFOM 12 C CASE STUDIES - Candidate Technologies to Relieve the EUROPEAN Energy System, Germany,
JÜL-Spez-193, EUR 8428 EN, Jan. 1983
- Nr. 33
Späte, F.
Bestimmung des thermischen Verhaltens von zwei Thermosiphonanlagen, JÜL-Spez-194, Febr. 1983

- Nr. 34
Uhlemann, R.
Performance and Cost Analysis of Pressurized and Nonpressurized Domestic Solar Water Heating Systems with Thermosyphonic Flow,
JÜL-1882, Dec. 1983
- Nr. 35
Kollmann, H., Plewnia, M., Schmitz, J., Huber, W.
Stand und Entwicklungstendenzen der Raumwärmeversorgung der Haushalte -
Bd. 1: Determinanten des Heizwärmedarfs von Gebäuden,
Bd. 2: Kosten für Energieeinsparung durch Wärmedämmung von Gebäuden und heizungstechnische Maßnahmen,
Bd. 3: Vergleich ausgewählter Heizungssysteme unter energetischen, ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten,
JÜL-Spez-234, Dez. 1983
- Nr. 36
Heckler, R., Pohlmann, M., Schwefel, H.P.
Ein Modell zur Analyse der Umwandlungskapazitäten im Energiesektor der Bundesrepublik Deutschland,
JÜL-Spez-237, Dez. 1983
- Nr. 37
Aringhoff, R., Bezerra, S.,
Hymmen, H.A., Kolb, G., Pimentel, R. (Working Group KFA/STE, CAEEB/Brasilien, SETEC/Brasilien)
Program of Research and Development on the Utilization of Brazilian Coal and on Energy Systems Analysis and Planning for Brazil,
JÜL-Spez-261, June 1984
- Nr. 38
Correa-Guzman, E.J.
Erweiterung des unscharfen linearen Programmierens bei Mehrfachzielsetzungen. Beschreibung und Anwendung auf Energiesystemanalysen,
JÜL-Spez-262, Juli 1984
- Nr. 39
Allhorn, H.
Modellmäßige Analyse der Energie- und Massenströme einer Kohleverflüssigungsanlage zur Bestimmung der Wirtschaftlichkeit unter besonderer Berücksichtigung von Maßnahmen zur Emissionsminderung,
JÜL-1937, Juli 1984
- Nr. 40
Romahn, B.
mit Beiträgen von Wilde, D.
Redaktion der Kurzfassung: Kolb, G.
Energiestudie für die Provinz Guangdong/Volksrepublik China;
Kurzfassung des Bandes V: Energieversorgungsstrategien für die Provinz Guangdong bis zum Jahr 2000,
JÜL-Spez-264, Aug. 1984
- Nr. 41
Wensierski, P.W.,
unter Mitarbeit von Scheller, W.
Analytische Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit von Solaranlagen zur Warmwasserbereitung,
JÜL-Spez-268, Aug. 1984
- Nr. 42
Wensierski, P.W.
Analyse und Optimierung solarer Warmwasser- und Raumheizungssysteme von Wohnbauten mit verschiedenem Wärmeschutz,
JÜL-Spez-301, Febr. 1985
- Nr. 43
Riemer, H.
Analyse der Einsatzmöglichkeiten solarthermischer Heizungssysteme zur zentralen Niedertemperatur-Wärmeversorgung in der Bundesrepublik Deutschland,
JÜL-Spez-307, April 1985
- Nr. 44
Jobsky, Th.
Elektrizität im industriellen Energiemarkt. Eine sektorale Analyse der Gründe und Ursachen der Elektrizitätsanwendung unter Berücksichtigung der Kraft-Wärme-Kopplung,
JÜL-Spez-308, April 1985
- Nr. 45
Wensierski, P.W.
SOLARYS - ein interaktives Modell zur Simulation von Solarsystemen, Teil I und Teil II,
JÜL-Spez-346, Febr. 1986
- Nr. 46
Giesecke Sara-Lafosse, C.R.
World Computer Model of Oil Markets: OPEC Pricing Strategy Model in the Short and Long Run,
JÜL-Spez-352, March 1986
- Nr. 47
Scheller, W.
Solaranlagen zur Warmwasserbereitung. Analytische Untersuchungen von Thermosiphon- und Pumpenanlagen unter mitteleuropäischen Klimabedingungen,
JÜL-2047, März 1986

Nr. 48

Sanchez Buelga, A.
Mathematical Programming Studies of Short Run
Oil Refinery Rents,
JÜL-Spez-377, Nov. 1986

Nr. 49

Kollmann, H.
Analyse der Auslegung, des Betriebes und der
Beschaffung von Heizsystemen für Haushalte -
Wärmebedarf, technische Systeme, Kosten,
Markentscheidung,
JÜL-Spez-384, Dez. 1986

Nr. 50

Vos, H.
Foraminiferenökologie im Rhonedelta,
JÜL-2110, Dez. 1986

Nr. 51

Müller, M.
Anpassung der Mineralölverarbeitung der
Bundesrepublik Deutschland an die Produkten-
nachfrage des Jahres 2000 -
eine modellgestützte Analyse -
JÜL-Spez-389, Febr. 1987

Nr. 52

Plewnia, M.
Analyse photovoltaisch unterstützter Strom-
versorgungssysteme am Beispiel eines
Einfamilienhauses,
JÜL-Spez-415, Sept. 1987

Nr. 53

Kolb, G. (Editor)
International Energy Agency: Energy Technology
Systems Analysis Project (IEA/ETSAP),
Final Report on Annex II, July 1983 - June 1986,
JÜL-Spez-421, Nov. 1987

Nr. 54

Hövelmann, A.
Neue Entsorgungsprobleme kohlegefeuerter
Kraftwerke,
JÜL-2172, Dez. 1987

Nr. 55

Bundschuh, V., Martinsen, D., Wagner, H.J.,
Walbeck, M. and Belyaev, L.S., Kavelin, I.Ya.,
Kaganovich, B.M., Filippov, S.P.
Integrated Energy System Studies in USSR and FRG
- A Working Report -
JÜL-Spez-508, July 1989

Nr. 56

Hourfar, D.
Analyse der Einsatzmöglichkeiten und
-bedingungen von Handhabungssystemen in
kerntechnischen Anlagen,
JÜL-Spez-512, Juli 1989

Nr. 57

Wagner, H.J.; Hansen, K.H., Schön, R.,
Wassmann, B.
Aufschlüsselung von Investitionskosten und
Erstellung von Materialanalysen für vorgegebene
Anlagen der Energieversorgung,
JÜL-Spez-524, Oktober 1989

Nr. 58

Wagner, H.J.; Wassmann, B., Hansen, K.H.,
Schön, R.
Ermittlung von Emissionsfaktoren zur Herstellung
von Materialien,
JÜL-Spez-525, Oktober 1989

Nr. 59

Kollmann, H., Heckler, R., Huber, W., Husung, S.,
Sturm, K.D., Wendland, F.
Stoffströme und Emissionen durch Produktion,
Verwendung und Entsorgung von PVC,
JÜL-Spez-543, Juli 1990

Nr. 60

Jobsky, Th.
Ermittlung von Potentialen zur industriellen
Prozeßdampfversorgung mit nuklearen Anlagen,
JÜL-2411, Nov. 1990

Nr. 61

Markewitz, P.
Theoretische Untersuchungen zum Verhalten von
Schwermetallen in Kohlekraftwerken,
JÜL-2497, Juli 1991

Jül-2497

Juli 1991

ISSN 0366-0885