

**Zeitschrift:** Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins, des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen = Bulletin de l'Association suisse des électriciens, de l'Association des entreprises électriques suisses

**Herausgeber:** Schweizerischer Elektrotechnischer Verein ; Verband Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen

**Band:** 82 (1991)

**Heft:** 23

**Artikel:** Zur Reduktion der gasförmigen Schadstoffe in Abgasen mit Hilfe elektrischer Entladungen

**Autor:** Zaengl, Walter / Teich, Timm / Friedrich, Giorgio

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-903041>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 01.04.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Zur Reduktion der gasförmigen Schadstoffe in Abgasen mit Hilfe elektrischer Entladungen

Walter Zaengl, Timm Teich, Giorgio Friedrich, Adriano Nasciuti und Hans-Jörg Schötzau

**Bei Verbrennungsprozessen wird nicht nur das Treibhausgas CO<sub>2</sub> im Überfluss gebildet; extrem umweltschädlich sind auch die meisten Stickoxide. Obwohl man letztere durch eine Optimierung der Verbrennungsprozesse bereits stark reduzieren kann, ist es notwendig, durch zusätzliche Sekundärmaßnahmen die restlichen Schadstoffe weiter zu verringern. Dieser Beitrag gibt eine Übersicht über derartige Sekundärmaßnahmen, welche vorwiegend auf der Wirkung elektrischer Entladungen beruhen.**

**Les processus de combustion n'engendrent pas seulement en surabondance le gaz CO<sub>2</sub> responsable de l'effet de serre; mais aussi la plupart des oxydes d'azote sont extrêmement nuisibles à l'environnement. Bien que ces derniers peuvent être fortement réduits ces dernières années grâce à l'optimisation des processus de combustion, il est nécessaire de réduire encore les polluants restants. Cet article donne une vue d'ensemble de telles mesures secondaires, qui sont basées sur l'action de décharges électriques.**

## Adressen der Autoren

Prof. Dr. Walter Zaengl, Dr. Timm Teich, Dipl. Ing. Giorgio Friedrich und Dipl. Ing. Adriano Nasciuti, Eidg. Technische Hochschule, Fachgruppe Hochspannungstechnik, ETH-Zentrum, 8092 Zürich, und Dr. Hans-Jörg Schötzau, Aargauisches Elektrizitätswerk, Obere Vorstadt 40, 5001 Aarau.

## Abscheidung von Stickoxid – das allgemeine Problem

Es ist hinreichend bekannt, dass der weltweite Energiebedarf der Menschen vorwiegend durch weitgehend nichterneuerbare, fossile Energieressourcen (Kohle, Erdöl, Erdgas, Holz) gedeckt wird, wenn man von dem für die physiologische Existenz der Menschen notwendigen Energiebedarf (Nahrung, ungefähr 2–3 kWh/Tag) absieht. Auch in der Schweiz beträgt der Anteil dieser fossilen Primärenergieträger am gesamten Endverbrauch noch mehr als 75% [1], wobei sowohl der darin enthaltene Anteil der Erdölprodukte (rund 64%) als auch die Anteile von Gas, Kohle und Holz (rund 11,5%) vorwiegend über Verbrennungsprozesse in Wärme oder mechanische Energie (Feuerungen und Motoren/Verkehr) umgewandelt wird.

Bei sämtlichen Verbrennungsprozessen entstehen aber umweltbelastende Schadstoffe unterschiedlichster Art. Während man die festen Schadstoffe (wie Flugasche oder Russ) noch relativ einfach aus den meisten Verbrennungs-Abgasen entfernen kann (z.B. Elektrofilter), stellen die gasförmigen Schadstoffe wesentlich höhere Anforderungen an eine umweltgerechte Umwandlung oder Abscheidung. Als gasförmige Schadstoffe werden hier vorwiegend die in Bild 1 aufgeführten Gase betrachtet, in dem Kohlendioxid, CO<sub>2</sub>, nicht aufgeführt ist, obwohl dieses heute im Überfluss bei (selbst idealen) Verbrennungsprozessen entstehende Gas am stärksten zur globalen Erwärmung der Atmosphäre beiträgt, aber (bei fossilen Primärenergieträgern) als unvermeidlich betrachtet werden muss. Extrem umweltschädlich sind aber vor allem die Stickoxide (NO<sub>x</sub>, wie NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O)

[2], die sowohl an der Photosmog-Entstehung [3] als auch an der Störung des Ozon-Haushaltes (Ozonproduktion tagsüber in der Troposphäre, Ozonzerstörung in der Stratosphäre) stark beteiligt sind. Grundsätzlich hängen die Schadstoffanteile in Abgasen auch sehr stark von der Zusammensetzung der primären Brennstoffe ab. So konnte in den letzten Jahren die Quantität der Schwefeldioxid-Emissionen durch die Reduktion des Schwefelgehaltes im leichten Heizöl bereits sehr stark reduziert werden. Bei einer umweltfreundlichen Verbrennung von Holz oder Kohle hingegen ist ein hoher Anteil von Stickoxiden im Abgas in der Regel naturgegeben, weil diese Brennstoffe selbst Stickstoff in chemisch gebundener Form in oftmals grossen Mengen enthalten und die Stickoxide nicht durch Primärmaßnahmen wirtschaftlich tragbar vermieden werden können.

Dem Problem des NO<sub>x</sub>-Gehaltes in Abgasen wird seit etwa einem Jahrzehnt überwiegend durch die Optimierung der Verbrennungsprozesse begegnet, da das primär vor allem gebildete Stickoxid NO durch eine Oxidation des Luftstickstoffs bei zu hohen Verbrennungstemperaturen entsteht. Zweifellos ist daher eine Optimierung der Verbrennungsprozesse trotz Aufrechterhaltung einer möglichst vollständigen Verbrennung die wichtigste Primärmaßnahme zur Verminderung der Abgas-Schadstoffe. Auch wenn in diesem Beitrag auf diese Primärmaßnahmen nicht näher eingegangen wird, sei erwähnt, dass der Erfolg dieser Massnahmen recht stark von der Art des Brennstoffes, der Grösse einer Feuerungsanlage (z.B. Kraftwerks-Kessel oder Haus-Heizung) oder der Art des Verbrennungsprozesses (Motoren oder Gasturbinen) abhängig ist.

Luftschadstoff	Herkunft	schädliche Wirkung	MAK-Werte <sup>1)</sup> [ppm <sub>vol</sub> ]	kurzzeitig zulässige Immission <sup>1)</sup> [µg/m <sup>3</sup> ]	typische Emission <sup>2)</sup> [mg/m <sup>3</sup> ]	erlaubte Emission [33] [mg/m <sup>3</sup> ]
NO	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verbrennungsprozesse</li> <li>Photodissoziation von NO<sub>2</sub></li> <li>elektr. Entladungen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>stratosphärische Ozonzerstörung</li> <li>atmosphärische Bildung von NO<sub>2</sub>, führt zu troposphärischer Bildung von Ozon und zu saurem Regen</li> <li>physiologisch: siehe NO<sub>2</sub></li> </ul>	25 (200 können tödlich sein)  (1 mg/m <sup>3</sup> ≈ 0.76 ppm)	siehe NO <sub>2</sub>	kKW 600–1700 ESP II 790 OKW 150–450 ESP I 400 GTEG 50–250 GTA bis 800 KVA 200–500	siehe NO <sub>2</sub>
NO <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verbrennungsprozesse</li> <li>Oxidation von NO (einschliesslich langsamer Oxidation in der Troposphäre)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>troposphärische Ozonbildung über Photodissoziation</li> <li>Säurebildung (saurer Regen)</li> <li>greift Schleimhäute und Atmungsorgane an, führt zu Emphysem usw.</li> </ul>	3 (irreversible Schäden nach 15' bei dieser Konzentration) (1 mg/m <sup>3</sup> ≈ 0.49 ppm)	80 µg/m <sup>3</sup> (24 h) (100 µg/m <sup>3</sup> für 95% der Halbstunden-Mittelwerte) (zul. Jahresmittelwert 30 µg/m <sup>3</sup> )	5–10% der oben für NO angegebenen Werte	NO und NO <sub>2</sub> zusammen: allgemein bei Massenstrom > 5000 g/h: 500 Gasturbinen: 300 Verbrennungsmotoren: 400 Boiler, 1–300 MW, gefeuert mit Leichtöl 250 mit Kohle 400/500 mit Gas 200
N <sub>2</sub> O	<ul style="list-style-type: none"> <li>Landwirtschaft</li> <li>einige Verbrennungsprozesse</li> <li>Prozesse zur Reduzierung von NO</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>stratosphärische Ozonzerstörung</li> <li>Beitrag zum Treibhauseffekt 7–10%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>kein Grenzwert festgelegt</li> <li>bei hoher Konzentration berauschend/betäubend/erstikend (Lachgas)</li> </ul>	keine Festlegung	selten gemessen oder berücksichtigt	
CO	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verbrennung bei Sauerstoffmangel</li> <li>Reduktionsprozesse zur NO-Ver-ringerung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>schweres Atemgift</li> <li>zerstört Haemoglobin, verursacht gefährliche physiologische Schäden</li> </ul>	30 (1 mg/m <sup>3</sup> ≈ 0.81 ppm)	keine Festlegung (?)	ESP II 50 ESP I 125	Gasturbinen: 100 Verbrennungsmotoren: 650 Boiler, 1–300 MW, gefeuert mit Leichtöl 170 mit Kohle 150 mit Gas 100
SO <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>schwefelhaltige Brennstoffe (Kohle, Schweröl)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>führt zu saurem Regen</li> <li>Atemgift, Reizstoff, greift Atmungsorgane an</li> </ul>	2 (1 mg/m <sup>3</sup> ≈ 0.35 ppm)	100 µg/m <sup>3</sup> (24 h) (zul. Jahresmittelwert 30 µg/m <sup>3</sup> )	ESP II 2000 ESP I 4300	allgemein bei Massenstrom > 5000 g/h: 500 Boiler, 5–300 MW, gefeuert mit Kohle 2000 mit Schweröl 1700
HC (Kohlenwasserstoffe)	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verdunstung von HC</li> <li>unvollständige Verbrennung von HC (Diesel-, Otto-Motor)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>unterstützt troposphärische Ozonbildung</li> <li>schädliche Photochemie in der Atmosphäre, insbesondere auf Schwebstoffen (Russ, ...)</li> </ul>			kKW: gering	Paraffine (ausser Methan): 150
O <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>in der Troposphäre: Photochemie von NO<sub>2</sub> und HC</li> <li>elektr. Entladungen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>toxisch für Pflanzen und Tiere</li> <li>greift Augen und Atemwege an</li> </ul>	0,1 (1 mg/m <sup>3</sup> ≈ 0.47 ppm)	120 µg/m <sup>3</sup> für max. 1 Stunde/Jahr	wird durch Reaktion mit NO entfernt	noch keine Festlegung

<sup>1)</sup> Darf an höchstens einem Tag pro Jahr überschritten werden [33]  
<sup>2)</sup> kKW kohlegefeuerte Kraftwerke  
 OKW schwerölgefeuerte Kraftwerke/Grossboiler  
 ESP I Standardwert für OKW für vergleichende Simulation [Gallimberti 1987/88] nach Angaben von ENEL  
 ESP II dito für kKW  
 GTEG erdgasbetriebene Gasturbine  
 KVA Kehrlichtverbrennungsanlage  
 GTA Flugzeug-Gasturbine/Strahltriebwerk  
<sup>3)</sup> Maximal zulässige Arbeitsplatz-Konzentrationen (8-Stunden-Mittelwerte für 40-Stundenwoche). Kurzzeitwerte siehe «Arbeitshygienische Grenzwerte», 1990 (SUVA-Formular Nr. 1903).

## Bild 1 Atmosphärische Schadstoffe

Tabelle atmosphärischer Schadstoffe, die im Hinblick auf Abgasbehandlung durch elektrische Entladungen von Interesse sind

Vor allem bei Grossfeuerungsanlagen und Fahrzeug-Motoren müssen diese Massnahmen durch Sekundär-massnahmen ergänzt werden, um auf noch tolerierbare Abgaswerte zu kommen. Dazu zählen beispielsweise die katalytische Reduktion der Stick-

oxide durch Ammoniak bei mässigen Temperaturen, also im Abgas, deren nichtkatalytische Reduktion mit NH<sub>3</sub> im Feuerraum von Kraftwerks-Kesseln [4] oder der bekannte Dreiwege-Katalysator beim Otto-Motor, der aber für Grossfeuerungen (oder auch

beim Dieselmotor) wegen des Sauerstoffüberschusses nicht unmittelbar angewandt werden kann.

Auch bei einem optimalen Einsatz der bisher erwähnten Primär- und Sekundär-massnahmen zur Reduktion der Stickoxide wäre es wünschenswert



und notwendig, durch zusätzliche Sekundärmaßnahmen, die möglichst unabhängig von der Abgastemperatur sein sollten, eine noch weitere Schadstoffreduktion zu erzielen. Möglicherweise lässt sich dieses Problem mit Hilfe einer Wechselwirkung zwischen Elektronen und Abgasmolekülen angehen, also durch eine Abgasbehandlung durch Elektronenstrahlen oder elektrische Entladungen, somit durch Verfahren, welche seit einigen Jahren recht intensiv untersucht werden. NO reagiert nämlich bereitwillig mit verschiedenen Radikalen (darunter sollen hier auch angeregte Zustände und instabile Verbindungen wie Ozon verstanden werden). Das Problem liegt also bei der Erzeugung dieser Radikale aus geeigneten Zusätzen oder dem Abgas selbst. Solche Radikale werden im Falle von Ammoniak, wie vorher erwähnt, auch thermisch gebildet oder aber auch durch Bestrahlung (Elektronenstrahlbehandlung) des Abgases oder dadurch, dass man es einer elektrischen Entladung aussetzt. Allgemein bekannt ist der Ozonisator, bei dem man Sauerstoff oder Luft einer «stillen» Entladung aussetzt, um  $O_3$  zu gewinnen. Bei Benützung der erwähnten Verfahren ist selbstverständlich zu beachten, dass zum Beispiel die Verminderung von NO nicht zum Ausstoss anderer unerwünschter Verbindungen wie zum Beispiel  $N_2O$  und CO, aber auch HCN, führt. Solche Nebenprodukte blieben bei vielen Untersuchungen bisher unbeachtet.

## Abgasbehandlung durch Elektronenstrahl

In diversen Labor- und Pilotanlagen wurde im Laufe des vergangenen Jahrzehnts die Wirkung eines Elektronenstrahls (Elektronenenergie typisch 300 keV, Dosis 0,5–4 Mrad) auf synthetisches und reales Abgas untersucht [5–7]. Die direkte Einwirkung der Strahlung auf die Schadstoffkomponenten ist dabei wegen deren verhältnismässig geringem Anteil an der Gesamtgasmenge ohne Belang, zumal bei der genannten hohen Energie der Elektronen die Einwirkung nicht selektiv erfolgt. Die Reaktionen der Schadstoffe – wobei wir vor allem an das Stickoxid NO denken wollen – finden mit den durch die Bestrahlung in den Hauptanteilen des Abgases ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ ) gebildeten Radikalen statt; die Bildungsarten und Arten der Radikale und Ladungsträger sind für

die einzelnen Gaskomponenten und die genannte Bestrahlung aus der Literatur bekannt [8].

Die Folge-Reaktionen lassen sich dann mit Verfahren herkömmlicher kinetischer Analyse ermitteln [9–12]. Die für eine Elektronenstrahlbehandlung von Abgasen vorliegenden quantitativen Untersuchungen können auch Hinweise auf die bisher weniger leicht zu erfassenden Vorgänge bei der Behandlung durch elektrische Entladungen (siehe nächster Abschnitt) geben; deswegen seien hier noch einige weitere Einzelheiten zur  $NO_x$ - (und  $SO_x$ -) Verminderung durch Bestrahlung gegeben:

Die prinzipielle Anordnung für eine Abgasbehandlung durch Bestrahlung ist in Bild 2 aufgezeigt. Der Anlage wird ein Staubabscheider vorgeschaltet, um

- ohnehin abscheidbare Stoffe nicht mitbestrahlen zu müssen
- das Fenster der Elektronenquelle nicht mit Staub zu belasten
- ein möglichst aschefreies Endprodukt gewinnen zu können.

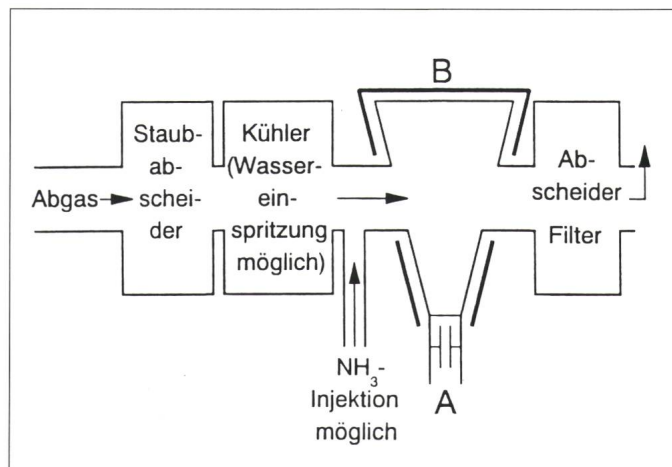
Da erfahrungsgemäss die NO-Verminderung bei niedriger Temperatur einen besseren Wirkungsgrad hat, wird das Abgas in einem Wärmeaustauscher auf 85–100°C gekühlt; das Einsprühen von Wasser ist hier möglich, denn ein erhöhter Wasserdampfgehalt erleichtert die Abscheidung. Vor Gaseintritt in die eigentliche Reaktionskammer kann wohl dosiert Ammoniak zugegeben werden, das gebildete Säuren neutralisiert und eventuell am Ende des Vorganges die Abscheidung von trockenen Salzen ermöglicht.

Typische Anteile der Hauptkomponenten eines Abgases zum Beispiel bei Kohlenstaubverbrennung sind

12%  $CO_2$ , 8%  $H_2O$ , 3–6%  $O_2$ , Rest  $N_2$  (für die Schadstoffanteile, siehe Bild 1). Im Interesse einer vollständigen Verbrennung wird also mit Sauerstoffüberschuss gearbeitet. Trotzdem erfolgt ein merklicher Anteil der NO-Verminderung – vor allem bei hohen NO-Konzentrationen über 300 ppm – durch Reduktion zu molekularem Stickstoff, während bei niedrigeren Konzentrationen des NO die Reduktion zu  $N_2O$  führt [10]. Der grössere Teil des umgesetzten NO (60%) wird jedoch zunächst (schnell) zu  $NO_2$  oxidiert und sodann (langsamer) in  $HNO_3$  übergeführt. Für den ersten Schritt sind – wie beim Abbau in der Atmosphäre – vor allem die Radikale  $HO_2$  sowie O und  $O_3$  verantwortlich, für den zweiten vor allem das Hydroxylradikal OH, das auch ganz wesentlich zur Abscheidung von  $SO_2$  beiträgt.

Die Bestrahlung bewirkt auch eine beträchtliche zusätzliche Bildung von NO [10], zum Teil durch die Rückbildung aus  $NO_2$ , zum Teil durch eine Reaktion angeregter Stickstoffatome N ( $^2D$ ), N ( $^3P$ ) und Moleküle  $N_2(A)$  mit Sauerstoffmolekülen (NB:  $^2D$ ,  $^3P$ , A usw. sind Bezeichnungen für spezifische, angeregte Zustände von Atomen und Molekülen); schliesslich überwiegt jedoch der NO-Abbau. Die bereits erwähnte Zugabe von  $NH_3$  – maximal bis zum stöchiometrischen Verhältnis zur Neutralisation der gebildeten Säuren – beeinflusst den direkten NO-Abbau kaum, reduziert aber die Rückbildung höherer Oxide und fördert so die Verminderung von  $NO_2$ .

Die relative NO-Abscheidung  $\Delta NO/[NO]_0$  und die relative  $NO_2$ -Produktion  $\Delta NO_2/[NO]_0$  durch Bestrahlung lassen sich ziemlich unabhängig von der anfänglichen NO-Kon-



**Bild 2**  
Prinzip eines Bestrahlungsreaktors

- A Hochspannungsquelle, Elektronenbeschleuniger, Elektronenstrahl-ableitung  
B Strahlungsabschirmung



zentration  $[\text{NO}]_0$  als eindeutige Funktion des Quotienten Strahlungsdosis/ $[\text{NO}]_0$  darstellen [7]. Mit einer relativen Dosis von 40 Gy/ppm(NO) wird eine NO-Abscheidung von 75% erreicht, mit Verdoppelung der Dosis auf 80 Gy/ppm von rund 90%. Da die für eine gegebene relative NO-Ver-minderung benötigte Dosis der anfänglichen NO-Konzentration proportional ist, empfiehlt sich das Verfahren wegen des dann hohen Energieauf-wandes nicht für hohe NO-Konzentrationen.

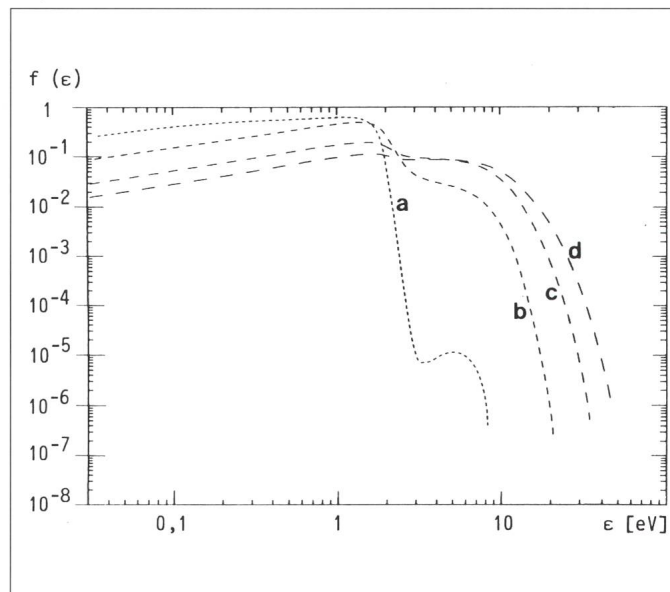
Das Verfahren ist in Pilotanlagen von industriellen Dimensionen (z.B. 20000  $\text{m}^3/\text{h}$ , [7]) geprüft und in Modellrechnungen untersucht worden [10–12]; dabei ergab sich eine vernünftige Übereinstimmung von errechnetem und gemessenem Verhalten. Es wurden auch Skalierungsgrundlagen für den Entwurf grösserer Anlagen erarbeitet [7, 10] und Kostenabschätzungen veröffentlicht [13].

Trotz des guten Verständnisses und Entwicklungsstandes scheint das Elektronenstrahlverfahren zur Abgasreinigung noch keinen grossen Anklang zu finden. Hindernisse sind wohl die hohen Kosten für den Elektronenbeschleuniger (0,2–0,5 MeV), Probleme mit Energieverlusten und Lebensdauer der stark belasteten Fenster sowie die Notwendigkeit der umfangreichen Strahlungsabschirmung des Reaktionsraums und seiner Umgebung. Trotz der Fensterverluste ist der energetische Wirkungsgrad teilweise höher als bei den bisher ausgeführten Anlagen zur Gasbehandlung mit Hilfe elektrischer Entladungen, die nachfolgend erläutert werden. Bei der Elektronenstrahlanlage stehen die Primärprodukte durch Bestrahlung weitgehend fest (siehe oben), während bei den Entladungsverfahren noch eine Optimierung hinsichtlich der gezielten Bevorzugung der Produktion bestimmter Radikale denkbar ist.

## Abgasbehandlung mit Hilfe elektrischer Entladungen

### Allgemeine Grundlagen

Ein ganz wesentlicher Teil der bei einer Bestrahlung von Abgas mit höchenergetischen Elektronen auftretenden primären Reaktionen kann auch durch elektrische Entladungen bewirkt werden. In beiden Fällen sind Elektronen für die primären Reaktionen



**Bild 3**  
**Elektronenenergieverteilung in Abgas**  
 Elektronenenergieverteilung  $f(\epsilon)$  für ein synthetisches Abgas ohne NO, berechnet mit Boltzmann-Code (normiert auf 1) Zusammensetzung des synthetischen Abgases: 13%  $\text{CO}_2$ , 80,6%  $\text{N}_2$ , 6%  $\text{O}_2$ , 0,4%  $\text{H}_2\text{O}$   
 a 20 Td  
 b 80 Td  
 c 185 Td  
 d 300 Td  
 1 Td =  $10^{-21} \text{Vm}^2$ ;  
 4,0467 Td = 1 kV/cm bar

nen verantwortlich, jedoch sind die *Energien* der Elektronen wesentlich verschieden; gegenüber den hochenergetischen Elektronen (200–500 keV) bei der Bestrahlung sind in der Entladung bei etwa atmosphärischem Druck nur Elektronen im Energiebereich 2–24 eV für die Reaktionen wichtig, wobei die Mittelwerte der auftretenden Elektronenenergien mehr zum unteren Ende dieses Bereichs tendieren.

Die gesamte Rate (Gesamtzahl der Reaktionen in der Volumen- und Zeiteinheit) für einen n-Körper-Prozess ist durch die Konzentrationen  $[e]$  der Elektronen und  $[N]$  der Neutralteilchen als Stosspartner sowie den Ratenkoeffizienten  ${}^n k$  gegeben, für einen Zweikörperprozess somit durch  $[e]({}^2 k)[N]$ . Für einen Elektronenprozess ist der Reaktionsratenkoeffizient durch die Verteilung  $f(\epsilon)$  der kinetischen Energien der Elektronen und durch den energieabhängigen Wirkungsquerschnitt  $\sigma(\epsilon)$  für den Prozess bestimmt:

$${}^2 k = \int_0^\infty f(\epsilon) \cdot \sigma(\epsilon) \cdot u_{rel} \cdot d\epsilon \quad [\text{m}^3/\text{s}]$$

Hierbei ist  $u_{rel}$  die Relativgeschwindigkeit der Stosspartner. Unter den hier interessierenden Bedingungen ist die Geschwindigkeit der Elektronen gross gegenüber der Geschwindigkeit der gestossenen Moleküle, so dass man ansetzen kann

$$u_{rel} \approx \sqrt{2\epsilon/m_e}$$

Hierbei ist  $m_e$  die Elektronenmasse. Die Wirkungsquerschnitte sind eine inhärente Eigenschaft der Materie und liegen fest, die Reaktionsrate ist also durch die *Energieverteilung* der Elektronen gegeben. Diese Energie-

verteilung wiederum ist einerseits durch die Energieaufnahme der Elektronen aus dem anliegenden elektrischen Feld, andererseits durch die Energieverluste in den Stössen der Elektronen mit den Partikeln des Gases gegeben. Die Energieaufnahme ist durch das Integral über die elektrische Feldstärke  $E$  längs der freien Wege  $\lambda$  der Elektronen in Feldrichtung festgelegt, also durch den Parameter  $E \cdot \lambda$  oder  $E/N$ . Die Energieverluste werden durch die energieabhängigen Wirkungsquerschnitte aller Verlustprozesse sämtlicher Stosspartner bestimmt – bei Kenntnis eines vollständigen Satzes dieser Wirkungsquerschnitte lässt sich für einen gegebenen Wert des Parameters  $E/N$  die Energieverteilung  $f(\epsilon)$  der Elektronen zum Beispiel durch numerische Lösung der Boltzmann-Gleichung berechnen [14, 15]. Daraus folgt, wie oben angegeben, die Reaktionsrate für einen gewählten Prozess mit Hilfe von dessen Wirkungsquerschnitt.

Bild 3 zeigt Energieverteilungen von Elektronen in einem Modellgas, die hier mit Hilfe eines von der Universität Toulouse [15] zur Verfügung gestellten Boltzmann-Codes für vier verschiedene Werte des die Energieaufnahme bestimmenden Parameters  $E/N$  («dichtereduzierte Feldstärke») berechnet wurden. Das Modellgas entspricht in etwa einem getrockneten Abgas ohne Zusatz von Schwefel- und Stickstoffoxiden; die im Vergleich zu den Hauptkomponenten verhältnismässig geringen Konzentrationen dieser Stoffe würden die Energieverteilung der Elektronen kaum beeinflussen. In den für die Bildung von Radikalen ( $\approx 4\text{--}20 \text{ eV}$ ) und für Ionisation

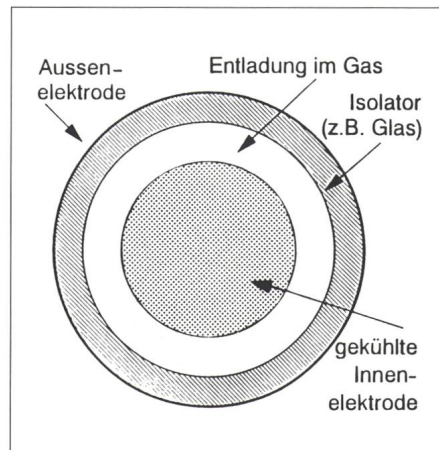


( $\epsilon > 10$  eV) interessierenden Energiebereichen ist eine sehr starke Abhängigkeit der Verteilungsfunktion  $f(\epsilon)$  von der reduzierten Feldstärke  $E/N$  offensichtlich; eine entsprechende Abhängigkeit würde man bei den Reaktionsratenkoeffizienten finden. Dieser Effekt, über die dichter reduzierte Feldstärke  $E/N$  die Elektronenenergieverteilung und damit die Ausbeute an primären Entladungsprodukten zu steuern, sollte eine Optimierung des Prozesses für die Abgasbehandlung durch Entladungen ermöglichen, und zwar durch eine gezielte Wahl des  $E/N$ -Bereiches. Bei einer Behandlung durch einen monoenergetischen Elektronenstrahl mit hoher Energie, bei der die Zusammensetzung der Primärprodukte (in engen Grenzen) von vorneherein festliegt, besteht diese Möglichkeit offensichtlich nicht.

Elektrische Entladungen lassen sich in Reaktoren mit recht unterschiedlichen Elektrodengeometrien erzeugen, wobei sich, je nach Polarität und zeitlichem Verlauf der die Entladung hervorruhenden Spannung, auch unterschiedliche Entladungsformen, die wiederum durch das Verhältnis  $E/N$  bestimmt werden, ergeben. Modellrechnungen [16], welche die sehr komplexen Vorgänge wohl erst unvollständig erfassen, weisen auf ein Optimum bei verhältnismässig hohen  $E/N$ -Werten hin, die bei einer Homogenfeldanordnung mit Gleichspannungsbeanspruchung zum elektrischen Durchschlag führen würden. Solche Funken- oder Bogenentladungen, die das Gas im Entladungs- oder Reaktorraum stark aufheizen, sind aber aus verschiedenen, hier nicht diskutierten Gründen zur Verminderung von NO in Abgasen nicht brauchbar. Man muss also nach Entladungsformen oder Bedingungen suchen, die trotz hohen lokalen Anfangswerten der Feldstärke  $E$  nicht zum Durchschlag führen.

### Barrieren-Entladungen

Eine Entladungsform, bei der man auch bei Atmosphärendruck die gewünschten hohen Elektronenenergien erzielen kann, ist die «Barrieren»- oder «stille» Entladung, die seit rund einem Jahrhundert für die Ozonerzeugung in Gebrauch ist [17]. Man benutzt meist eine konzentrisch-zylindrische Elektrodenanordnung (Bild 4), wobei mindestens eine der beiden



**Bild 4 Erzeugung von Barrieren-Entladungen**

prinzipielle Geometrie (Querschnitt) einer Anordnung zur Erzeugung von Barrieren-Entladungen

Elektroden mit einer sehr gut isolierenden Schicht bedeckt ist.

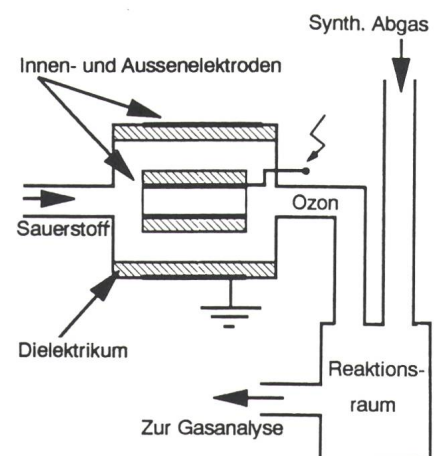
Wenn wir zunächst annehmen, dass auf die innere Elektrode (Bild 4) eine negative hohe Gleichspannung geschaltet wird, so wird sich von einigen Stellen dieser Kathode aus eine Entladung (Elektronenschwarm) in Richtung auf die Isolierschicht entwickeln. Damit wird (in diesem Fall negative) Ladung auf dem Isolator lokal angehäuft und damit das elektrische Feld im Gasraum in der Umgebung der Ladungsansammlung so stark abgesenkt, dass die Entladung erlischt. Weitere Entladungen können sich nur an jenen Stellen der Kathode ausbilden, wo die gegenüberliegende Isolierschicht noch keine feldkompensierende Ladung trägt. Bei entsprechender Ladungsbedeckung des Isolators kämen keine weiteren Entladungen mehr zustande: Für einen stationären Entladungsbetrieb muss man die Anordnung daher mit Wechselspannung betreiben und kann so eine recht gleichmässige Ausbildung von einzelnen Mikroentladungen über den ganzen verfügbaren Entladungsraum erzielen.

Im Hinblick auf eine effiziente Erzeugung von Radikalen (z.B. zu Reaktionen mit NO) liegt die Attraktivität einer Barrieren-Entladung darin, dass man ohne wirkungsgradvermindernde Zusatzeinrichtungen die zur Radikalbildung bei Atmosphärendruck gewünschten hohen Werte von  $E/N$  erzielen kann, die bei einer rein metallischen Elektrodenanordnung bei stationärem Betrieb zu der ungewünschten Funken- oder Bogenentladung führen würden.

Ein erster Schritt in der Entfernung von NO aus Verbrennungsabgasen liegt entweder in der Reduktion oder der Oxidation von NO. Die zweitgenannte Reaktion kann durch Einleiten von Ozon bewirkt werden. Es liegt deshalb nahe, mit einer Barrieren-Entladung Ozon zu produzieren und dieses bei einer geeigneten Reaktionstemperatur dem Abgas zuzusetzen. Ein solches Verfahren wurde in einer industriellen Pilotanlage (10 000 m<sup>3</sup>/h) am Abgas eines kohlebefeueten Kraftwerksboilers erprobt [17] und brachte in Verbindung mit einem alkalischen Auswaschverfahren die gewünschte SO<sub>x</sub>- und NO<sub>x</sub>-Abscheidung (von rund 90% bzw. rund 65%) mit einem totalen Energieaufwand von ungefähr 4% der zugehörigen Produktion des Kraftwerks. Das Abscheidungsprodukt wurde als direkt in der Landwirtschaft verwendbar empfohlen.

Da zu den durchlaufenen Prozessen keine näheren Angaben gemacht waren, wurde in der Fachgruppe eine derartige Ozonbehandlung als Laborexperiment aufgebaut [19], dessen Prinzip aus Bild 5 ersichtlich ist. Ein typisches Ergebnis wird in Bild 6 dargestellt: Bei Ozoneinleitung in ein synthetisches Abgas (kein SO<sub>2</sub>, verminderter Wasserdampfgehalt) zeigte sich ein vollständiger Abbau von NO mit entsprechendem Anstieg der Konzentration von NO<sub>2</sub>.

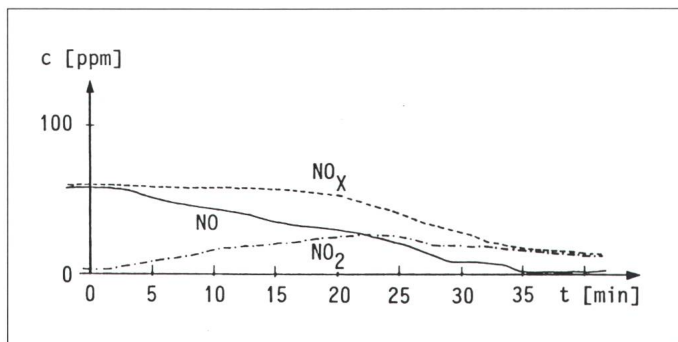
Auch die direkte Einleitung des synthetischen Abgases in die Barrieren-Entladung wurde untersucht [20]. Um die Rolle der einzelnen Komponenten des Abgases abzuschätzen, wurde dabei dessen Zusammensetzung variiert. Dabei konnte nur in Gegenwart von freiem Sauerstoff (Ver-



**Bild 5 Abgasbehandlung mit Ozon**

Schema eines Reaktors zur Abgasbehandlung mit getrennter Ozon-Erzeugung





**Bild 6**  
Stickoxidreduktion bei getrennter Ozonerzeugung  
vergleiche Bild 5  
c Stickoxidkonzentration  
t Zeit (bei  $t = 0$  wurde der Reaktor eingeschaltet)

brennung mit Luftüberschuss) NO durch die Entladung, bei entsprechender Bildung von  $\text{NO}_2$ , vollständig eliminiert werden (siehe Bild 7). In Gegenwart von  $\text{CO}_2$  (13%) hingegen und bei einem sehr geringen Wasserdampfgehalt (0,4%) wurde im Rahmen der genutzten Entladungsbedingungen das  $\text{NO}_2$  nicht im nennenswerten Masse entfernt. Die Ursache liegt darin, dass bei diesem geringen  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt die Bildung von den für eine Entfernung von  $\text{NO}_2$  besonders wirkungsvollen OH-Radikalen zu schwach ist. In einem realen Abgas mit zum Beispiel 8% Wasserdampfgehalt tritt dieser Mangel aber nicht auf. Jedenfalls bewirkte die Entladung auch hier die vollständige Oxidation von NO.

Eine solche direkte Einleitung eines Abgases (Modellgas: Luft/ $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{SO}_2$ ) in eine Anordnung zur Abscheidung von  $\text{SO}_2$  in einer Barrierenentladung wurde an der Universität von Illinois untersucht [21]; für ein Modellgas, das zusätzlich  $\text{CO}_2$  und  $\text{NO}_x$  enthält, wurde darüber hinaus eine Modellrechnung ausgeführt [22], welche Bedingungen für eine gute Abscheidung von  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$  angibt. Dabei wird zur Verbesserung des Wirkungsgrades zur Erzeugung der für die Abscheidung wichtigen OH-Radikale eine zusätzliche UV-Strahlung empfohlen und in das Modell einbezogen («combined plasma photolysis»). Entsprechende Untersuchungen an der Southern Illinois University [23] zeigten  $\text{SO}_2$ -Abscheidung aus einem Modellgas (trockene Luft +  $\text{SO}_2$  + NO +  $\text{N}_2\text{O}$ ); Simulationen sagten für dieses spezielle Gasgemisch zudem eine vollständige Abscheidung der Stickstoffoxide durch Bildung von molekularem Stickstoff voraus.

### Corona-Entladungen

Corona-Entladungen – so genannt wegen ihrer optischen Erscheinungsform – treten bekanntlich bei lokal

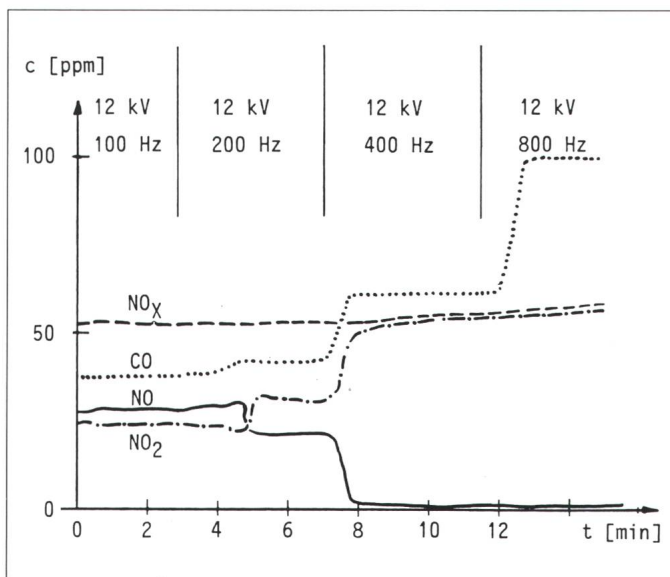
stark inhomogenen elektrischen Feldern auf. Vor allem bei Nebel oder Regen lässt sich diese Entladungsform nachts an Höchstspannungs-Freileitungen beobachten. Man erzeugt sie in einfacher Weise zwischen koaxialen Zylinderelektroden mit kleinen Durchmessern der Innenelektrode. Je nach der Polarität dieser Elektrode, an der die höchste Feldstärke auftritt, ordnet man den Entladungen ein Vorzeichen zu (z.B. negative Corona bei der höchsten Feldstärke an der Kathode). Sie können auch ohne Isolierbarrieren zwischen den Elektroden stationär existieren, ohne zum elektrischen Durchschlag zu führen: Die physikalischen Prozesse, welche die Entladung stationär aufrechterhalten, spielen sich in der Nähe der hochbeanspruchten Elektrode ab. In diesem Raumgebiet befinden sich während einer Entladung auch die hohen Werte von  $E/N$ , die wesentlich höher sind als jene, die zum Durchschlag im Homogenfeld führen. Damit kann der Entladungsstrom (durch Ionisation und Rückwirkung) einerseits wirkungsvoll aufrechterhalten werden, andererseits

werden durch die lokal hohen Elektronen-Energien Radikale gebildet, welche die chemischen Reaktionen einleiten.

Man hat daher ebenfalls versucht, diese Entladungsart zur Abgasbehandlung nutzbar zu machen. Gegenüber der Barrieren-Entladung hat die Corona-Entladung den Vorteil, dass der Entladungs-Reaktor robuster und vergleichsweise unempfindlich gegen Verschmutzung (Flugasche, abgechiedene Elektrolyte) ist. Da die Entladungsstrecke nicht durch eine Isolierbarriere unterbrochen ist, lassen sich die Entladungen nicht nur mit Wechselspannungen, sondern auch mit Gleich- oder Mischspannungen aufrechterhalten. Somit besteht eine enorme Vielfalt zur Variation der Entladungsparameter.

Obwohl diese Entladungsart bereits seit mehr als einem Jahrzehnt auf ihre Tauglichkeit zur Abgasreinigung hin untersucht wird, existiert heute noch kein einheitliches vollständiges Bild über die dabei auftretenden Prozesse. Unter Hinweis auf einige ausgewählte Veröffentlichungen wird daher zunächst versucht, einen kurzen Überblick über den Stand der Erkenntnisse zu geben. Alle hier zitierten Untersuchungen beziehen sich auf Atmosphärendruck, wie er bei Abgasen in der Praxis anzutreffen ist.

Schon frühzeitig wurden in Japan die Möglichkeiten einer Oxidation von NO in stationären Corona-Entladungen eingehend untersucht [24]. Als Modellgas wurde dabei eine Mischung aus  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  und NO, teilweise ergänzt durch  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ , verwendet. Die mehr qualitativen Un-



**Bild 7**  
Reaktionen in mit Wechselspannungen betriebener Barrieren-Entladung  
c relative Gaskonzentration  
t Zeit  
Der Betrieb erfolgte sukzessive mit verschiedenen Spannungs- und Frequenzwerten (siehe Angaben in der Figur)



tersuchungen, die ganz offensichtlich auch wichtige Grundlagen zu späteren und effizienteren Versuchsanordnungen bildeten, liessen vermuten, dass auch hier die Oxidation von NO ganz wesentlich auf die Wirkung des in der Entladung gebildeten Ozons zurückzuführen ist. Erhärtet wird diese Vermutung durch den Zusammenhang zwischen dem Energieeinsatz und den registrierten Gasanteilen: mit zunehmender Entladungsenergie wird zunächst  $\text{NO}_2$  unter Abnahme von NO gebildet, bis schliesslich auch freies Ozon die  $\text{NO}_2$ -Konzentration verringert. Hingewiesen wird auch bereits auf den positiven Einfluss von Ammoniak und Feuchte auf die Reduktion von  $\text{NO}_x$  und  $\text{SO}_2$ . Eine negative Corona-Entladung wurde dabei als optimal betrachtet.

Diese wohl ersten Untersuchungen stammen aus der japanischen Stahlindustrie, welche auch die frühen Versuche von S. Masuda an der Tokyo University unterstützte, in denen eine Elektronenstrahlbehandlung durch negative Gleichspannungs-Corona unterstützt wird [5]. Das Ziel dieser Untersuchungen war die Umwandlung von NO in das feste Aerosol  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Ammoniumnitrat), welches in der gleichen auch als Elektrofilter wirkenden Reaktionszelle gleichzeitig abgeschieden werden könnte. An einem künstlichen,  $\text{O}_2$ -freien Abgas aus vorwiegend  $\text{N}_2$  mit Beigaben von NO,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  wird gezeigt, dass die Reaktionsrate für den Abbau des NO durch die Energie der negativen Corona sehr stark erhöht werden kann. Die Wirkungen von Elektronenstrahl und elektrischer Entladung sind dabei aber praktisch unabhängig voneinander additiv. Bewirkt wird dieser Effekt vermutlich dadurch, dass die vom Elektronenstrahl (Anfangsenergie ungefähr 1 MeV) bereitgestellten Primärelektronen sehr schnell durch ionisierende und anregende Kollisionen ihre Energie verlieren und auch die produzierten Sekundärelektronen schliesslich zu energieschwach sind, um zur nützlichen Radikalbildung beizutragen. Das zusätzliche E-Feld der Corona-Entladung führt den Elektronen aber die notwendige Energie wieder zu.

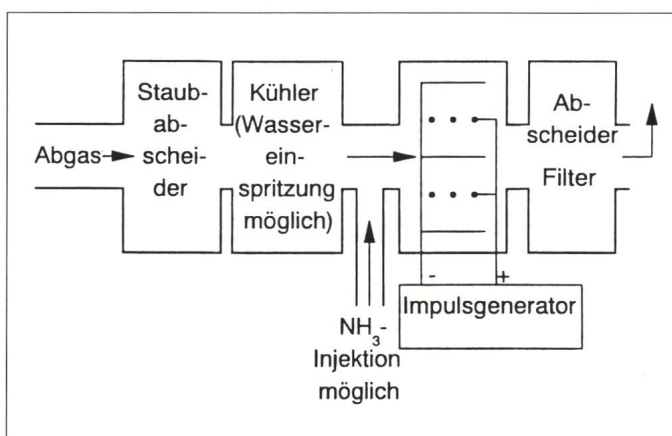
An der Universität Stuttgart (BRD) wurden die Möglichkeiten zur Entstickung und Entschwefelung von Verbrennungsabgasen mittels Corona-Entladungen vor einigen Jahren im Rahmen eines von der EG geförderten Forschungsprogramms eben-

falls sehr eingehend untersucht [25]. Auch stille Entladungen, die in optimaler Weise durch gepulste Wechselspannungen erzeugt wurden, waren in die Untersuchungen miteinbezogen. Verwendet wurden dabei recht wirklichkeitsnahe Abgasgemische vorwiegend bei  $60^\circ\text{C}$ . Untersucht wird auch der Einfluss von  $\text{NH}_3$ . Die wichtigsten Erkenntnisse aus diesen Forschungsarbeiten lassen sich wie folgt zusammenfassen: Im Gegensatz zu den vorher erwähnten Arbeiten erweist sich in der Regel eine positive Corona wegen einer günstigeren Entladungsgeometrie als wirkungsvoller als die negative. Die Umwandlungsgrade von NO,  $\text{NO}_x$  und  $\text{SO}_2$  zu in Filtern abscheidbaren Salzen hängt stark von der Gaszusammensetzung ab. Als Nachteil erweist sich eine geringere Energieeffizienz bei stationären Corona-Entladungen im Vergleich zu stillen Entladungen, wobei aber bei letzteren eine relativ starke Umwandlung von  $\text{CO}_2$  in Kohlenmonoxid, CO, stattfindet. Hingewiesen wird natürlich auch auf die Komplexheit der Reaktionsmechanismen, welche die «Gesamtchemie» dieser Umwandlungsprozesse bestimmt.

Die geringe Energieeffizienz bei stationären Corona-Entladungen gegenüber den vorher erwähnten, gepulsten Barrieren-Entladungen ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass in den stark inhomogenen Feldern der Corona-Entladungsapparaturen grosse Driftstrecken mit geringen Feldstärken auftreten, in denen sowohl Elektronen als auch Ionen unelastischen Wechselwirkungen mit Neutralteilchen unterliegen, die zwar zur Schwingungsanregung der Moleküle und damit zur Aufheizung der Gase führen, aber zu den gewünschten Reaktionen kaum Beiträge liefern. Zur Dissoziation von  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$

oder  $\text{H}_2\text{O}$  benötigt man Elektronenenergien von 5 bis 10 eV, zur Ionisation noch höhere Werte bis gegen 20 eV. Man sollte also, wie eingangs erwähnt, möglichst hohe  $E/N$ -Werte, wenn auch nur kurzzeitig, zur Verfügung haben, wie dies bereits aus der gepulsten stillen Entladung (Optimierung der Ozon-Erzeuger) bekannt ist. Auch Corona-Entladungen lassen sich durch kurzzeitige Spannungsimpulse erzeugen, wobei man lokal wesentlich höhere  $E/N$ -Werte als bei stationären Spannungen erreicht, wenn die Pulse ausreichend kurz sind. Diese Überlegungen bewogen wiederum S. Masuda, Tokyo University, zu eingehenden Untersuchungen über die Wirksamkeit gepulster Corona-Entladungen, deren Ergebnisse erstmals vor fünf Jahren [26, 27] detaillierter veröffentlicht wurden. Diese Technik wird in der neueren Publikation als PPCP-Methode (PPCP  $\triangleq$  pulse-induced plasma chemical process) bezeichnet; sie wird bereits heute – siehe unten – versuchsweise in grosstechnischem Massstab angewandt. Einige wichtige Erkenntnisse aus dieser Arbeit seien hier erwähnt. Gegenüber stationärer negativer Corona ergebe sich für die negative und auch positive Impulscorona ein wenigstens um den Faktor 5 verbesserter, energiemässiger Wirkungsgrad bezüglich der NO-Umwandlung. Negative Impulscorona eignet sich aber weniger zur  $\text{SO}_2$ -Abscheidung. Grundsätzlich sei ein vollständiger Abbau von  $\text{NO}_x$  möglich, wobei auch hier die Abscheidung der Stickoxide über  $\text{NH}_3$  aus der Reaktion von  $\text{NH}_3$  mit  $\text{NO}_2$ , welches aus der Oxidation von NO entsteht, erzwungen wird.

Auch in Italien wurde im kohlebeheizten Kraftwerk Marghera (Venedig) im Jahre 1986 eine kleine Pilotanlage ( $1000 \text{ m}^3/\text{h}$ ) entsprechend dem



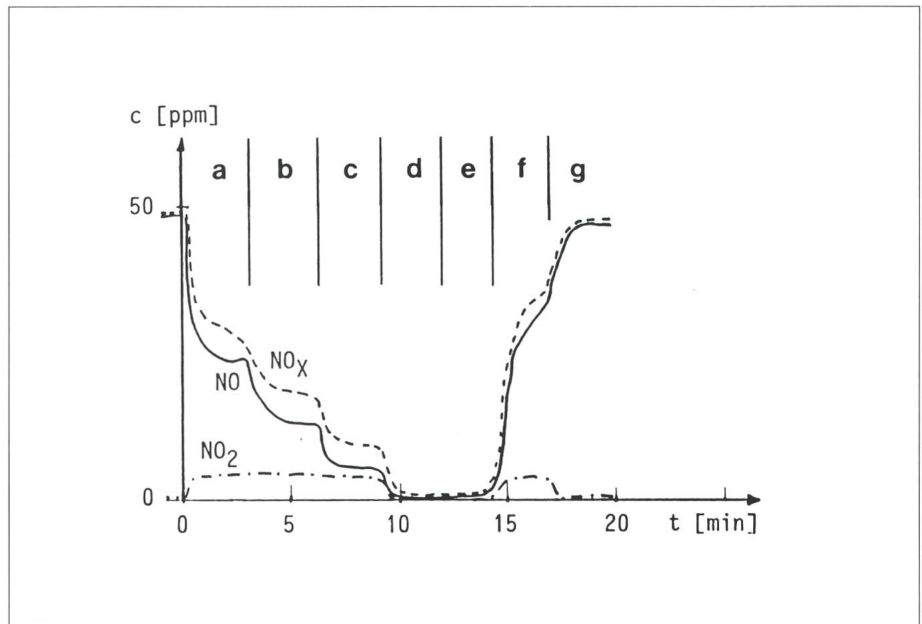
**Bild 8**  
Pilotanlage im Kraftwerk Marghera  
Prinzip der Pilotanlage im Kraftwerk Marghera, ausgelegt für  $1000 \text{ m}^3/\text{h}$



in Bild 8 gezeigten Schema zur Erprobung einer gepulsten Corona-Abgasreinigung aufgebaut [28]; eine etwa zehnmal grössere Anlage befindet sich im Aufbau [29, 30]. Hier wird das aus einem grösseren Boiler entnommene Abgas nach einem ersten Staubabscheider auf 80–120°C gekühlt und einer Impulscorona (100 kV, Anstiegszeit 0,2  $\mu$ s, Impulsdauer ungefähr 1  $\mu$ s) unter Zugabe von  $\text{NH}_3$  ausgesetzt. Da die Kohle auch schwefelhaltig ist, wird neben  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  auch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gebildet und im nachfolgenden Elektrofilter als Festprodukt abgeschieden. Man erzielt eine  $\text{NO}_x$ -Minderung um 200 ppm bei einem Energieeinsatz von 10 Wh/ $\text{Nm}^3$ . Un erwähnt blieb bei den bisherigen Ausführungen der auch in dieser Anlage beobachtete Effekt eines Stickstoff-Defizits in den ausgeschiedenen Substanzen, das auf die Bildung entweder von molekularem Stickstoff, also einer chemischen Reduktion von  $\text{NO}$ , oder auf die Bildung von  $\text{N}_2\text{O}$  (Lachgas) aus  $\text{NO}$  hinweist, also auf Gase, die nicht mitgemessen wurden. Auch aus dieser Beobachtung lässt sich erkennen, dass bei praktisch allen Untersuchungen die Komplexität der Entladungsschemie keineswegs vollständig durch eine lückenlose Diagnostik der neu gebildeten Produkte erfasst wurde.

Die quantitativen Ergebnisse all dieser Untersuchungen liessen sich zwar aufgrund der heutigen Kenntnisse über Corona-Entladungen qualitativ deuten, da die physikalischen Mechanismen, welche die bei diesen Entladungen auftretenden positiven oder negativen Streamer (feine, fadenförmige Ionisationskanäle) bewirken, zumindest in Luft qualitativ recht gut bekannt sind. Auf eine Beschreibung dieser Mechanismen wird jedoch hier verzichtet. Da aber auch eigene experimentelle Untersuchungen zur  $\text{NO}_x$ -Reduktion mit gepulster Corona-Entladung vorliegen, sei ein typisches Messergebnis (Bild 9) kurz erläutert:

In einem kleinen Reaktor (koaxiale Zylinder, geerdete Aussenelektrode 70 mm Durchmesser, Corona-Elektrode 0,5 mm Durchmesser, Länge einstellbar 5–50 cm) wurde hochreiner Stickstoff (Verunreinigungen  $\text{O}_2 < 2$  ppm;  $\text{H}_2\text{O} < 3$  ppm,  $\text{H}_2 < 1$  ppm) mit einem  $\text{NO}$ -Anteil von ungefähr 50 ppm positiver Corona ausgesetzt, die entweder nur durch kurzzeitige Spannungsimpulse (Anstiegszeit ungefähr 80 ns, Impulsdauer rund 200



**Bild 9**  $\text{NO}_x$ -Reduktion in einer Corona-Entladung

c	Stickstoffoxidkonzentrationen
t	Zeit (bei $t = 0$ wurde der Reaktor eingeschaltet)
a	+ 40-kV-Pulse (10 Hz)
b	+ 40-kV-Pulse (10 Hz) und + 7-kV-Gleichspannung
c	+ 40-kV-Pulse (10 Hz) und + 14-kV-Gleichspannung
d	+ 40-kV-Pulse (10 Hz) und + 22-kV-Gleichspannung
e	+ 40-kV-Pulse (10 Hz) und + 25-kV-Gleichspannung
f	+ 22-kV-Gleichspannung
g	ausgeschaltet

ns; Folgefrequenz 10 Hz) oder durch eine Überlagerung dieser Impulse mit einer positiven Gleichspannung (Bias-Spannung) erzeugt wurde [31]. Diese Bias-Spannung, welche erst ab Werten von etwa 9 kV zu einer stationären Corona-Entladung führt, sollte in erster Linie dazu dienen, die durch die Impulscorona erzeugten Ionen aus der Driftstrecke zu entfernen. Mit dem bei diesem Versuch eingesetzten und leihweise verfügbaren Gasanalysegerät Tecan CLD 502 (Chemolumineszenz) wird  $\text{NO}_x$  und  $\text{NO}$  getrennt gemessen und die  $\text{NO}_2$ -Konzentration aus der Differenz von  $\text{NO}_x$  und  $\text{NO}$  bestimmt. Die  $\text{NO}_2$ -Bestimmung ist daher mit Vorbehalt zu betrachten, da  $\text{NO}_x$  auch noch andere Stickoxide enthalten kann. Der bei Bild 9 ausführlicher erläuterte Versuchsablauf zeigt, dass in dem gewählten Gasgemisch ein vollständiger Abbau der Stickoxide,  $\text{NO}_x$  und  $\text{NO}$ , möglich ist, wobei aber die  $\text{NO}$ -Reduktion zunächst auch noch zu  $\text{NO}_2$  führt.

Dieses Beispiel zeigt schliesslich die Problematik der Gasanalyse, die nur dann vollständig sein kann, wenn sämtliche Abbauprodukte zuverlässig detektiert werden können. Nach einer eingehenden Analyse aller heute auf

dem Markt befindlichen Geräte zeigte sich, dass mit der «Fourier-Transform»-Infrarot-Spektroskopie eine recht zuverlässige Messtechnik erreicht werden sollte, weil man damit die Konzentration einer Vielzahl von Gasen über die Absorption der für einzelnen Gase typischen IR-Wellenlängen ziemlich schnell bestimmen kann. In Bild 10 ist das Beispiel eines derartigen Spektrums dargestellt, welches aus eigenen Messungen an einem Reaktor stammt, der mit stillen Entladungen arbeitet [20]. Ohne auf die Einzelheiten der Betriebsbedingungen zu diesem Versuch einzugehen, bei dem ein Abgasgemisch aus 80,6%  $\text{N}_2$ , 13%  $\text{CO}_2$ , 6%  $\text{O}_2$ , 0,4%  $\text{H}_2\text{O}$  und 50 ppm  $\text{NO}$  verwendet wurde, erkennt man aus Bild 10 die oxidierende Wirkung des im Abgas noch enthaltenen Sauerstoffs, der über  $\text{NO}_2$  auch zu  $\text{N}_2\text{O}_5$  führt, das hinwiederum mit der Gasfeuchte ( $\text{H}_2\text{O}$ ) Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) bildet.

## Ausblick

Der Einsatz elektrischer Entladungen zur Verminderung des  $\text{NO}$ -Ausstosses von Verbrennungsvorgängen

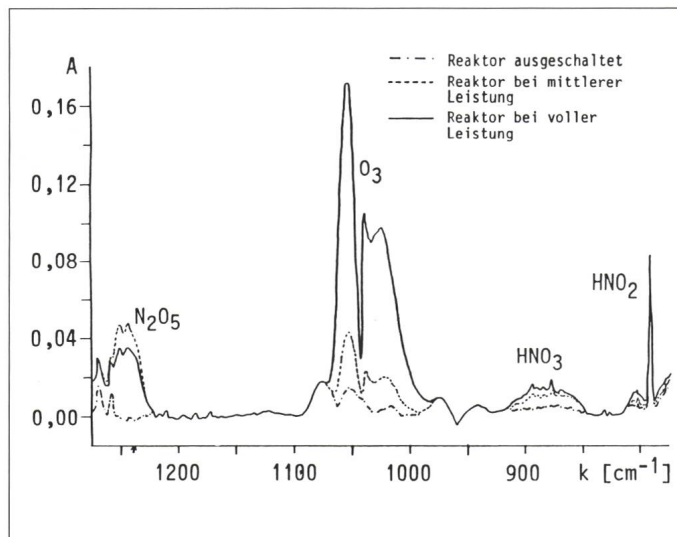


**Bild 10**  
**Infrarot-**  
**Absorptions-**  
**spektrum eines**  
**Abgases**

Das Infrarot-Absorptionsspektrum eines synthetischen Abgases wurde aufgenommen am Ausgang eines Entladungsreaktors (Barrieren-Entladung).

A Absorption  $A = -\ln(I/I_0)$

$I, I_0$  Lichtintensitäten  
k Wellenzahl



hat das Stadium des Betriebs industrieller Pilotanlagen erreicht. Das Verfahren ist allerdings noch energieintensiv und müsste weiter optimiert werden. Hierzu sind Laborversuche im kleinen Massstab unentbehrlich; um die Vorgänge einigermaßen vollständig zu erfassen, wird vielseitige Diagnostik benötigt. Die Simulation der Vorgänge braucht auch Werte der Entladungsparameter, die wenigstens zum Teil in Messungen gewonnen werden müssen, und Anfangswerte der primären Entladungsprodukte, zu denen man eventuell durch Untersuchungen der Lichtemission [32] Zugang erhalten kann.

Die Entladungsbehandlung braucht sich nicht auf die Abgase grosser Boileranlagen zu beschränken; der Corona-Reaktor ist skalierbar; es ist auch ein gezielter Einsatz zur Verminderung anderer Schadstoffe als  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  denkbar – die Erzeugung von Radikalen hat viele Anwendungen.

In welchem Masse sich Entladungsverfahren durchsetzen können, wird davon abhängen, in welchem Masse die Optimierung gelingt, letztlich also von den Bemühungen von Wissenschaft und Entwicklung.

**Literatur**

- [1] Schweizerische Gesamtenergiestatistik 1990. Bull. SEV/VSE 82(1991)12. S. 11–68.  
[2] U. Bundi: Stickstoff-Problematik: Vom Dorf-bach bis zur Stratosphäre. Mitteilungen der EAAG – (1990)30. S. 2–5.  
[3] H.U. Dütsch: Der Photosmog – eine moderne Atmosphärenkrankheit. NZZ. 25.9.1991. S. 85.  
[4] M. Hildebrand: Stand der Rauchgasreinigung bei EVU-Kraftwerken;  $\text{SO}_2$ - und  $\text{NO}_x$ -Minderung. Elektrizitätswirtschaft 89(1990)9. S. 432–450.

- [5] S. Masuda, M. Hirano, K. Akutsu: Enhancement of electron beam denitration process by means of electric field. Radiat. Phys. Chem. 17(1981). p. 223–228.  
[6] N. Suzuki, K. Nishimura, O. Tokunaga: Radiation treatment of exhaust gases (XII) NO Removal in moist  $\text{NO-SO}_2\text{-O}_2\text{-N}_2$  mixtures containing  $\text{NH}_3$ . J. Nucl. Sci. Technol. 17(1980)11. p. 822–830.  
[7] S. Wittig, G. Spiegel, K.-H. Platzer, U. Willibald: The performance characteristics of the electron-beam-technique: Detailed studies at the ITS flue gas facility. Radiat. Phys. Chem. 31(1988)1–3. p. 83–93.  
[8] C. Willis, A.W. Boyd: Excitation in the radiation chemistry of inorganic gases. Int. J. Radiat. Phys. Chem. 8(1976) p. 71–111.  
[9] J.C. Person, D.O. Ham: Removal of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  from stack gases by electron beam irradiation. Radiat. Phys. Chem. 31(1988)1–3. p. 1–8.  
[10] W. Baumann, S. Jordan, H. Mätzing, H.-R. Paur, W. Schikarski, H. Wiens: Simultane Rauchgasreinigung durch Elektronenstrahl. Kernforschungszentrum Karlsruhe. KfK-PEF 17(1987).  
[11] F. Busi, M. D'Angelantonio, Q.G. Mulazzani, O. Tubertini: Radiation processing in the removal of pollutants from industrial and power plant flue gases. Proc. 4th Working meeting on radiation interaction. Leipzig 1987. p. 133–138.  
[12] F. Busi, M. D'Angelantonio, Q.G. Mulazzani, O. Tubertini: Radiation induced  $\text{NO}_x/\text{SO}_2$  emission control for industrial and power plants flue gas. Radiat. Phys. Chem. 31(1988)1–3. p. 101–108.  
[13] N. Frank, S. Hirano, K. Kawamura: Ebara electron beam process for flue gas cleanup: plant test results and future development. Radiat. Phys. Chem. 31(1988)1–3. p. 57–82.  
[14] P.E. Luftr: Description of a backward prolongation program for computing transport coefficients. JILA Report No. 14. JILA Information Center. Boulder CO 1975.  
[15] M. Yousfi: Contribution à l'étude de la théorie cinétique des électrons dans un gaz faiblement ionisé. Ph. D. Thesis No. 1244. University Paul Sabatier, Toulouse. 1986.  
[16] I. Gallimberti: Impulse corona simulation for flue gas treatment. Proc. 8th Intern. Symposium on Plasma Chemistry. Tokyo 1987; also published in: Pure & Appl. Chem. 60(1988)5. p. 663–674.  
[17] U. Kogelschatz: Advanced Ozone Generation. In S. Stucki (Ed.), Process Technologies for Water Treatment. p. 87–120. Plenum Publishing Corporation, 1988.  
[18] S.S. Novoselov, A.F. Gavrilov, V.A. Svetlichnyi, V.E. Chmovich, V.Yu. Simachev, I.M. Zaplatinskaya: The ozone method of removing  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  from the flue gases of thermal

power stations. Thermal Engineering 33(1986)9. p. 496–498.

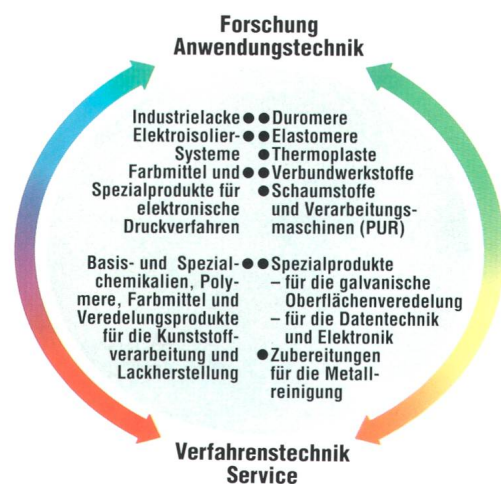
- [19] A. Nasciuti: Stickstoffoxidreduktion mit Hilfe elektrischer Entladungen. Diplomarbeit SS 1990. ETH Zürich.  
[20] L. Heer, B. Loeffle: Die Beeinflussung der Gaszusammensetzung durch eine stille Entladung. Semesterarbeit WS 1990/91. ETH Zürich.  
[21] M.B. Chang, J. Balbach, M.J. Kushner, M.J. Rood: Removal of sulfur dioxide from gas streams using dielectric barrier discharge. Proc. 43rd Gaseous Electronics Conference. Urbana. Illinois. paper TA-5. 1990.  
[22] J.H. Balbach, M.B. Chang, M.J. Rood, M.J. Kushner: Processing flue gases to remove  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  using 60 Hz plasma excitation and photolysis. Proc. 43rd Gaseous Electronics Conference. Urbana, Illinois. paper TA-6. 1990.  
[23] S.K. Dhali, I. Sardja: Dielectric-barrier discharge for processing of  $\text{SO}_2/\text{NO}_x$ . J. Appl. Phys. 69(1991)9. p. 6319–6324.  
[24] K. Tamaki, H. Yoshida, T. Katayama, C. Kaido: Oxidation of nitrogen monoxide by corona discharges. 1) Effect of discharge conditions on oxidation of nitrogen monoxide by corona discharges. Nippon Kagaku Kaishi. 1979 (11). p. 1582–1588. 2) Mechanism of nitrogen monoxide oxidation in a corona discharge. Nippon Kagaku Kaishi. 1979 (11). p. 1589–96. 3) Effects of temperature, water vapour, sulfur dioxide and ammonia on the discharge oxidation of nitrogen monoxide. Nippon Kagaku Kaishi. 1979 (11). p. 1597–1603.  
[25] A. Scheuermann, W.H. Bloss: Verfahren zur Entstickung und Entschwefelung von Verbrennungsabgasen mittels Corona-Entladung. Projekt Europäisches Forschungszentrum für Massnahmen zur Luftreinhaltung (PEF). Kernforschungszentrum Karlsruhe. KfK-PEF 47. 1988.  
[26] S. Masuda, H. Nakao: Control of  $\text{NO}_x$  by positive and negative pulsed corona discharges. Proc. IEEE/IAS Annual Conference. Denver CO. 1986. p. 1173–1182.  
[27] S. Masuda, H. Nakao: Control of  $\text{NO}_x$  by positive and negative pulsed corona discharges. IEEE Trans. on Industry Applic. 26(1990)2. p. 374–383.  
[28] L. Civitano, G. Dinelli, I. Gallimberti, M. Rea, R. Turri: Free radical production by corona discharges in a De  $\text{NO}_x$  – De  $\text{SO}_x$  reactor. Proc. 9th Intern. Conf. Gas Disch. and Their Applications. Venezia 1988. p. 603–606. Benetton, Padova 1988.  
[29] ENEL Research on Electrostatic Technologies for Pollutant Emissions Control. Italian National Electricity Board, Thermal and Nuclear Research Centre. Pisa 1988.  
[30] G. Dinelli: An integrated approach for flue gas cleaning by impulse energization techniques. Proc. IEE Colloquium «Current environmental applications of electrostatic precipitation». London 4. June 1991; Digest 1991/18. paper 6. 6/1–4.  
[31] U. Rengel, A. Schlatter: Aufbau eines Impuls-Corona-Reaktors zur gezielten Beeinflussung der Gaszusammensetzung. Diplomarbeit WS 1989/90. ETH Zürich.  
[32] T.H. Teich: Determination of reaction data from corona discharge observation. Proc. Hakone III (3rd International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry). Strasbourg 1991. p. 77–83.  
[33] LRV Luftreinhalte-Verordnung (Schweiz): AS 1986 vom 16. Dezember 1985. SR 814.318.142.1.

**Verdankung:** An dieser Stelle wird dem Aargauischen Elektrizitätswerk (AEW), Aarau, vertreten durch Herrn Direktor Dr. S. Bieri, herzlich gedankt, welches aus Anlass des 75-Jahr-Jubiläums der AEW der Fachgruppe Hochspannungstechnik der ETH Zürich mit einer grosszügigen Spende die Anschaffung eines FT-Infrarot-Spektrometers (s. Bild 10) ermöglichte.





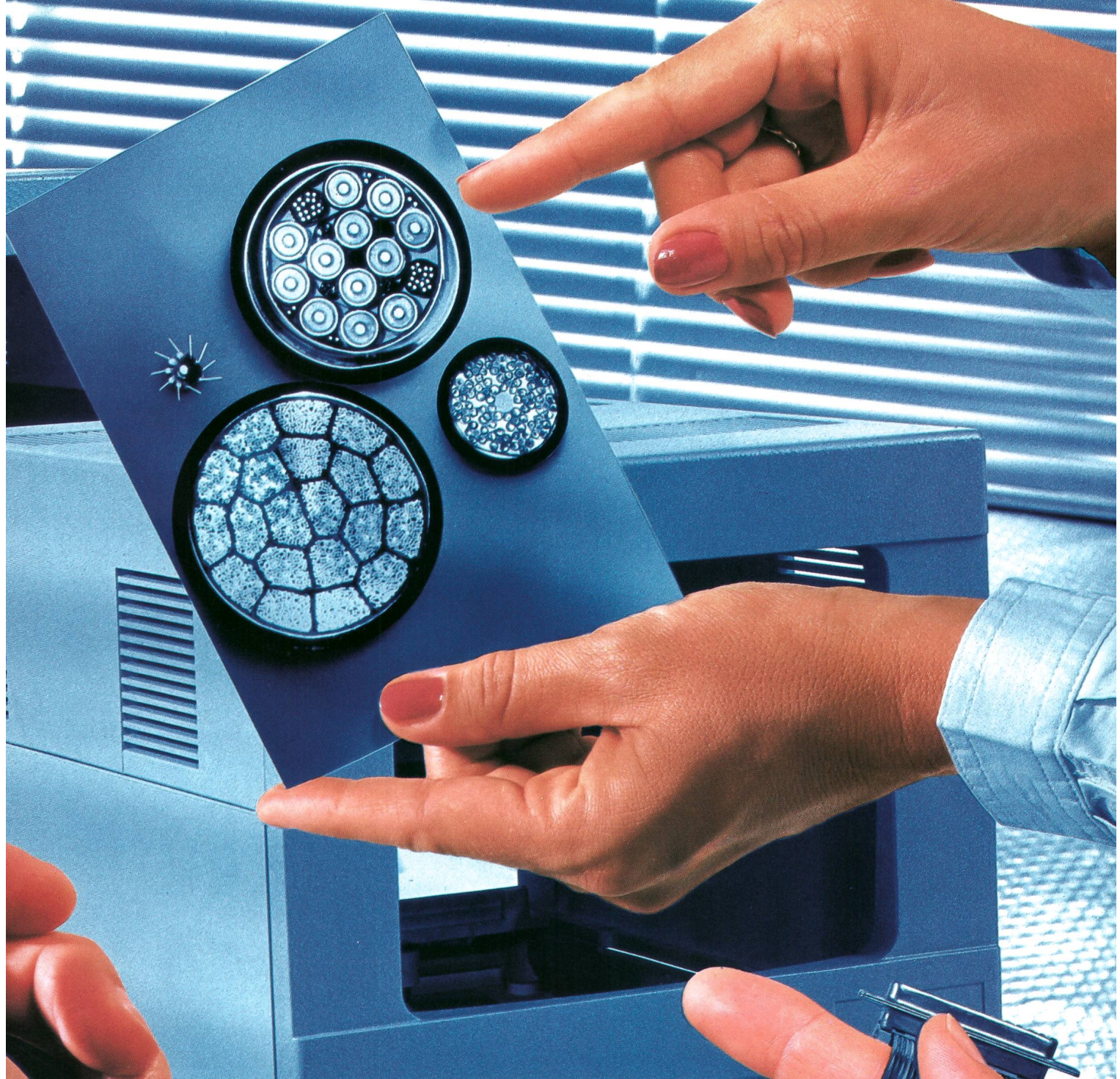
## Sie stammen aus v doch gemeinsam geben sie i



Elektroingenieur, Elektroniker sowie der Verfahrenstechniker und Werkstoffexperte (BASF) sind sich einig: Die optimalen Kabelsysteme für den Netzwerk-Verbund der Terminals sind gefunden. Hand in Hand haben sie die Anforderungen für Mantel, Kern und Steckverbindungen spezifiziert und die geeignetsten Werkstoffe und Techniken ausgewählt. Wer das neue System erfolgreich läuft, kann jedes stolz auf seinen Beitrag sein.

Die Ansprüche an die elektrotechnische Industrie – weitere Miniaturisierung und höher Integration, extreme Belastbarkeit der Produkte, Sicherheit, Ergonomie und Wirtschaftlichkeit – fordern eine immer engere Kooperation zwischen dieser Branche und ihren Zulieferern. Was wir einbringen: Denken in Systemlösungen und Alternativen, Bauteilkonstruktion, Ent-





## vielen Firmen – Elektrotechnik neue Impulse.

ungskooperation mit Hersteller und  
 ndern, weltweite Präsenz.  
 Und dies auf der Basis eines breiten Pro-  
 angebots, das auf die aktuellen Anfor-  
 dern der elektrotechnischen Industrie  
 schnitten ist. Von Kunst- und Werkstof-  
 fer Produkte für die Chip-Produktion  
 n zu Chemikalien für die Herstellung von  
 hermedien sowie Farbstoffen für die  
 verschiedensten Einsatzbereiche.

**ihre Aufgaben sind der Maßstab  
 nder Arbeit – internationales Engage-  
 t für die elektrotechnische Industrie.**



Ich bin daran interessiert, in Zukunft über das breite Engagement der BASF für die elektrotechnische Industrie informiert zu werden.

Name/Firma \_\_\_\_\_

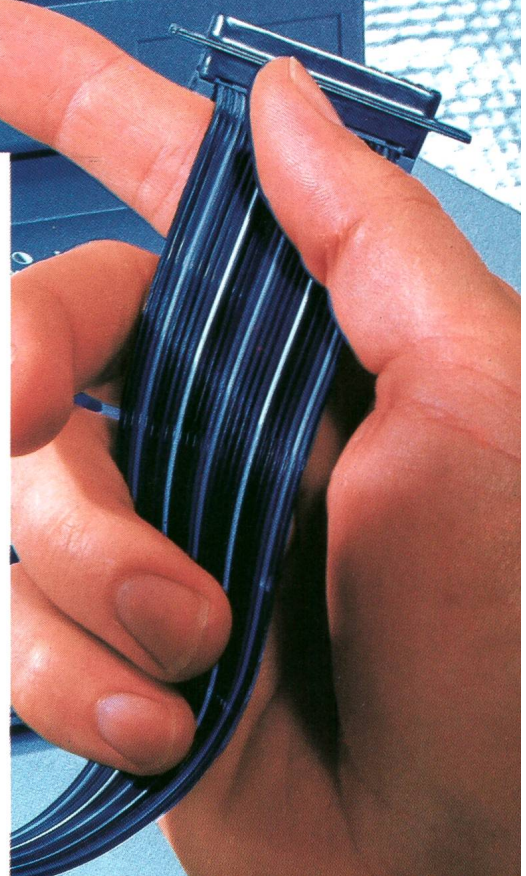
Straße \_\_\_\_\_

PLZ/Ort \_\_\_\_\_

Telefon \_\_\_\_\_

Funktion/Beruf \_\_\_\_\_


BASF (Schweiz) AG, Postfach 99, CH-8820 Wädenswil/Au,  
 Tel.: 01/7 81 91 11, Fax: 01/7 81 93 88.







# *Für Unternehmer mit Wachstumspotential. Ascoline.*

Denken Sie kurz einmal 5 oder 10 Jahre weiter. Die Unternehmen wachsen und wachsen, und damit steigt auch die Zahl der Telefonanschlüsse. Nun, glücklicherweise sind wir dank dem modularen Konzept von Ascoline darauf vorbereitet. Genauso wie auf die digitale Zukunft der Telekommunikation, sprich ISDN. Denn speziell dafür haben wir unsere neuste Teilnehmervermittlungsanlage entwickelt. Also zu einem grossen Teil auch für die Kinder Ihrer Kunden. Dabei erfüllt Ascoline selbstverständlich bereits heute alle wichtigen Bedürfnisse, wie zum Beispiel optimale Erreichbarkeit, einfache Bedienung oder hohe Flexibilität. Und darum sollten Sie sich auch bereits heute über Ascoline informieren. Senden Sie Ihre Visitenkarte an: Ascom Gfeller AG, Ascoline, Schwarztorstrasse 50, 3000 Bern 14. Oder kontaktieren Sie Ihre zuständige Fernmeldedirektion, Tel. 113. 

*Teilnehmervermittlungsanlagen: **ascom** denkt weiter.*