

LIS-Berichte

Nr. 86

Einsatz von Ammoniakwasser in
katalytischen DeNOx-Anlagen
- Ergebnisse an einer Versuchsanlage

Herausgeber



ISSN 0720-8499

1989

*Einsatz von Ammoniakwasser in
katalytischen DeNO_x-Anlagen
- Ergebnisse an einer Versuchsanlage -*

Helga Katzer und Ralf John

<i>Inhaltsverzeichnis</i>	<i>Seite</i>
<i>Zusammenfassung</i>	7
<i>Summary</i>	7
<i>1. Einführung</i>	9
<i>2. Ziel der Untersuchungen</i>	11
<i>3. Versuchsanlage</i>	12
3.1 <i>Katalysator-testanlage der STEAG AG</i>	13
3.2 <i>Erweiterung der Katalysator-testanlage der STEAG AG für den Einsatz von Ammoniakwasser</i>	15
3.3 <i>Aufbau der Versuchsanlage für den Einsatz von Ammoniakwasser</i>	15
- <i>Ammoniakwasser-Bereitstellung</i>	16
- <i>Ammoniakwasser-Verdampfung</i>	18
- <i>Zugabe des Ammoniak-Wasserdampf-Luftgemisches zum Rauchgas</i>	20
<i>4. Praktische Versuchsdurchführung und Erfahrungen aus dem Betrieb der Versuchsanlage</i>	23
<i>5. Meßergebnisse</i>	25
5.1 <i>Erfassung der Meßwerte in der Katalysator-testanlage der STEAG AG</i>	25
5.2 <i>Erfassung der Meßwerte bei den Versuchen mit Ammoniakwasser</i>	27
5.3 <i>Darstellung der Meßergebnisse</i>	27
5.4 <i>Vergleichsmessungen des Meß- und Prüf-dienstes der LIS</i>	41
<i>6. Zusammenfassende Darstellung der Untersuchungen und Bewertung</i>	43
<i>Anhang I Eigenschaften von Ammoniak</i>	45
<i>Anhang II Handelsformen von Ammoniak</i>	47
<i>Verzeichnis der Abbildungen</i>	49
<i>Literaturverzeichnis</i>	51

*EINSATZ VON AMMONIAKWASSER IN KATALYTISCHEN DENOX-ANLAGEN
- ERGEBNISSE AN EINER VERSUCHSANLAGE -*

Helga Katzer und Ralf John

Zusammenfassung

In großen Kraftwerken wird Ammoniak als Reduktionsmittel bei der katalytischen Stickstoffoxidminderung eingesetzt. Das Ammoniak wird in druckverflüssigter Form gelagert und gasförmig der Stickstoffoxidminderungsanlage (DeNOx-Anlage) zugegeben. An Kraftwerksstandorten, an denen die Lagerung von druckverflüssigtem Ammoniak aus sicherheitstechnischen Gründen problematisch erscheint, stellen die Lagerung und der Einsatz von Ammoniakwasser eine Alternative dar.

Die vorliegende Arbeit berichtet über Versuche mit Ammoniakwasser zur katalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden im Rauchgas eines Kohlekraftwerkes. Das Ammoniakwasser wurde an Stelle des bisher üblichen gasförmigen Ammoniaks eingesetzt. Derartige Versuche wurden erstmalig durchgeführt.

Mit Ammoniakwasser wurden gleichwertige Reduktionsgrade erreicht wie mit gasförmigem Ammoniak. Voraussetzung ist hierbei die vollständige Verdampfung des Ammoniakwassers vor Eintritt in das Rauchgas.

Summary

Ammonia is stored in power plants in pressurized liquid phase and used in gaseous phase for flue gas denitrification. Power plants, for which storage of ammonia in pressure liquefied phase poses problems, storage and use of ammonia water provide a safe alternative.

The current report describes experiments with ammonia water for the catalytic removal of oxides of nitrogen from dust laden flue gases of a coal-fired power plant. Ammonia water was used instead of the usually applied gaseous ammonia. The experiments were the first of this kind.

With ammonia water the same removal efficiency was achieved as with gaseous ammonia. Complete evaporization of the ammonia water is a prerequisite for achieving this result.

1. Einführung

Die Großfeuerungsanlagen-Verordnung (13. Verordnung zum Bundes-Immissionschutzgesetz), die am 1. Juli 1983 in Kraft getreten ist, legt für Neu- und Altanlagen neue Emissionsgrenzwerte u. a. auch für Stickstoffoxide fest. Sie enthält darüber hinaus die Forderung, Möglichkeiten auszuschöpfen, die die Stickstoffoxidemissionen durch feuerungstechnische oder andere dem Stand der Technik entsprechende Maßnahmen weiter vermindern [1].

Nach dem Beschluß der Umweltministerkonferenz vom April 1984 sollen außer bei Neuanlagen auch bei allen kohlebefeuereten Altanlagen über 300 MW Feuerungswärmeleistung mit unbegrenzter Restnutzung Emissionsgrenzwerte von $200 \text{ mg NO}_x/\text{m}^3$ zum frühestmöglichen Zeitpunkt eingehalten werden.

Der für Kohlefeuerungen festgelegte Grenzwert von $200 \text{ mg NO}_x/\text{m}^3$ läßt sich durch primäre Stickstoffoxidminderungsmaßnahmen allein nicht einhalten. Es müssen zusätzlich Sekundärmaßnahmen angewendet werden, d. h. Maßnahmen, die sich mit der Reinigung des Rauchgases von NO_x befassen.

Das am häufigsten angewandte Verfahren zur Stickstoffoxidminderung arbeitet nach dem Prinzip der selektiven katalytischen Reduktion (SCR). Dabei werden die Stickstoffoxide im Rauchgas mit gasförmigem Ammoniak an einem Katalysator zu Stickstoff und Wasserdampf umgesetzt.

Um den NO_x -Emissionsgrenzwert von $200 \text{ mg}/\text{m}^3$ zu erreichen, sind je nach Feuerungsart pro 100 MW installierter elektrischer Leistung stündlich zwischen 80 und 220 kg Ammoniak erforderlich. Ab Anfang der neunziger Jahre werden stündlich ca. 40 t Ammoniak in Steinkohlekraftwerken der Bundesrepublik Deutschland zum Einsatz kommen [2]. Das bedeutet, daß bei einer Vorratshaltung von 10 Tagen insgesamt 10.000 t Ammoniak auf Kraftwerksgeländen gelagert werden müssen.

Die Kraftwerke müssen für den Betrieb der Stickstoffoxidminderungsanlage (DeNO_x-Anlage) ein Ammoniaklager unterhalten. In ganz wenigen Fällen gelangt das Ammoniak per Pipeline direkt vom Hersteller zum Verbraucher. Die Größe eines derartigen Ammoniaklagers richtet sich nach der Kraftwerksleistung und der erforderlichen Vorratshaltung an Ammoniak. Die Lagermengen können zwischen 50 und mehreren hundert Tonnen betragen.

Üblich ist bei den bereits gebauten sowie bei den geplanten Ammoniaklagern die Lagerung des Ammoniaks als druckverflüssigtes Gas. Das Ammoniak befindet sich hierbei während des Transportes vom Hersteller zum Kraftwerk per Bahnkesselwagen und während der Lagerung auf dem Kraftwerksgelände ständig in druckverflüssigter Form. Für den Einsatz in eine Stickstoffoxidminderungsanlage wird es druckverflüssigt den Lagerbehältern entnommen, in einem Verdampfer verdampft und gasförmig zusammen mit Luft dem Rauchgas zugemischt.

Anlagen zum Lagern von Ammoniak unterliegen u. a. auch den Vorschriften der Störfall-Verordnung (Störfall-VO) [3]. Ammoniak ist im Anhang II der neugefaßten Störfall-VO als Stoff Nr. 25 genannt. In den Technischen Regeln Druckbehälter, TRB 610, ist Ammoniak als sehr giftig und brennbar eingestuft. Im Anhang I zur Störfall-VO sind auch Anlagen zum Lagern von brennbaren Gasen in Behältern mit einem Fassungsvermögen von insgesamt 300 Tonnen und mehr aufgeführt. Für derartige Anlagen ist gemäß § 1, Abs. 2 der Störfall-VO eine Sicherheitsanalyse zu erstellen.

An manchen Kraftwerksstandorten, z. B. im innerstädtischen Bereich und in der Nähe von Gewässern, kann die Lagerung von druckverflüssigtem Ammoniak unter störfallrelevanten Aspekten problematisch sein. In solchen Fällen stellt die Lagerung von Ammoniakwasser eine Alternative dar. Aufgrund seiner guten Löslichkeit in Wasser kann Ammoniak als wäßrige Ammoniaklösung mit 25 Gew. % NH_3 (Ammoniakwasser, Starkwasser, Salmiakgeist) drucklos gelagert werden. Kraftwerke unterliegen seit 1. September 1988 der Störfall-VO. Die Störfall-VO gilt gemäß § 1, Abs. 1 nicht für Anlagen, in denen nur so geringe Mengen der im Anhang II genannten Stoffe vorhanden sein oder entstehen können, daß eine Gemeingefahr infolge einer Störung des bestimmungsgemäßen Betriebes offensichtlich ausgeschlossen ist. Im Einzelfall ist dieser Sachverhalt bei der Lagerung von Ammoniakwasser zu prüfen. Für die Lagerung von Ammoniakwasser in Kraftwerken ist keine Sicherheitsanalyse erforderlich, da Anlagen zum Lagern von Ammoniakwasser im Anhang I der Störfall-VO nicht genannt sind.

Wird für den Betrieb von Stickstoffoxidminderungsanlagen an Stelle von druckverflüssigtem Ammoniak Ammoniakwasser bevorratet, dann gibt es im Prinzip zwei Möglichkeiten, das für die Reduktion in der DeNOx-Anlage erforderliche Ammoniak bereitzustellen.

- a) Das Ammoniak kann aus der wäßrigen Ammoniaklösung ausgedampft und gasförmig mit Trägerluft in das Rauchgas eingedüst werden. Der Wasseranteil im gasförmigen Ammoniak beträgt dann noch ca. 6 %. Das hierbei anfallende Restwasser (Schwachwasser) enthält 1 bis 2 Gew. % Ammoniak. Dieses Restwasser muß an den Lieferanten zurückgegeben oder einer anderweitigen Verwendung zugeführt werden. Der Rücktransport des Restwassers zum Lieferanten kann in denselben Kesselwagen erfolgen, in denen das Ammoniakwasser angeliefert wurde.
- b) Das Ammoniakwasser kann vollständig zu Wasserdampf und gasförmigem Ammoniak verdampft werden. Wasserdampf und gasförmiges Ammoniak werden mit Trägerluft in das Rauchgas eingedüst. Wichtig ist bei dieser Art der Ammoniakzugabe in das Rauchgas, daß eine Tröpfchenbildung vermieden wird. Vorteilhaft ist, daß die Problematik der Restwasserentsorgung entfällt. Der Wasserdampfgehalt des Rauchgases wird nur gering erhöht (< 0,2 Prozent).

2. Ziel der Untersuchungen

Ziel der Untersuchungen war es, den Einsatz von Ammoniakwasser an Stelle von gasförmigem Ammoniak als Reduktionsmittel in katalytischen DeNO_x-Anlagen in einer Versuchsanlage unter realistischen Bedingungen zu erproben. Das Ammoniakwasser sollte vollständig verdampft dem Rauchgas zugegeben werden. Insbesondere sollte untersucht werden, ob und inwieweit der Stickstoffoxidumsatzgrad durch den gemeinsam mit dem Ammoniak eingedüsten Wasserdampf beeinflusst wird und ob dieser Wasserdampf schädlichen Einfluß auf das Katalysatorverhalten hat. Recherchen haben ergeben, daß noch keine Erkenntnisse über den Einsatz von Ammoniakwasser in katalytischen DeNO_x-Anlagen in Kohlekraftwerken vorlagen.

Es wird bereits in mehreren Blockheizkraftwerken der Größe 2 bis 3 MW, die mit Erdgas oder Heizöl EL befeuert werden, Ammoniakwasser zur katalytischen Stickstoffoxidminderung eingesetzt. Bei diesen Brennstoffen ist der Staubanteil im Rauchgas im Vergleich zu Kohle sehr gering. Eine Beeinträchtigung des Katalysators infolge des Vorhandenseins von Staub ist bei diesen Anlagen nicht zu befürchten. Dagegen kann bei Kohlekraftwerken der im Rauchgas vorhandene Staub zusammen mit Wasser, wenn dieses in Form von Tropfen oder Aerosolen vorhanden ist, im Katalysator der DeNO_x-Anlage zu erheblichen Problemen führen.

3. Versuchsanlage

Eine Versuchsanlage zur Erprobung des Einsatzes von Ammoniakwasser in katalytischen Stickstoffoxidminderungsanlagen existierte bei der Planung der Untersuchungen noch nicht; es hätte eine entsprechende Anlage gebaut werden müssen, um die Versuche mit Ammoniakwasser durchführen zu können. Die Versuchsbedingungen sollten den tatsächlichen Bedingungen in einem Kohlekraftwerk möglichst nahe kommen.

Es wurde zunächst angestrebt, die Versuche in einem Kohlekraftwerk durchzuführen, dessen Stickstoffoxidminderungsanlage bereits in Betrieb genommen war und bei dem druckverflüssigtes Ammoniak gelagert und gasförmig eingesetzt wurde. Bereits nach den ersten Gesprächen mit dem Lieferanten der Stickstoffoxidminderungsanlage stellte sich heraus, daß die geplanten Versuche weder an dieser, noch an einer anderen Großanlage durchgeführt werden konnten. Folgende Gründe sprachen dagegen: Die japanischen Lizenzgeber für die in der BRD eingesetzten Katalysatoren hatten keine Erfahrungen mit dem Einsatz von Ammoniakwasser bei der SCR-Technologie und rieten infolgedessen davon ab. Die betreffende Stickstoffoxidminderungsanlage einschließlich des Katalysators befand sich außerdem noch in der Garanzzeit. Angesichts der großen Katalysatorvolumina, welche in katalytischen Stickstoffoxidminderungsanlagen vorhanden sind und deren Wert mehrere Millionen DM ausmachen, sowie der unübersehbaren Beeinflussung des Katalysators können solche Versuche erst nach Erfüllung der Garantien angestrebt werden. Die Garanzzeiten betragen in der Regel 5 Jahre, d. h., alle katalytischen Stickstoffoxidminderungsanlagen in Kohlekraftwerken befinden sich ca. bis zum Jahre 1994 in der Garanzzeit.

Als eine für die geplante Versuchsdurchführung geeignete Anlage erwies sich die Katalysatortestanlage der STEAG AG im Kohlekraftwerk Herne. In dieser Anlage wurden seit Sept. 1984 Katalysatoren auf ihre Eignung für den Einsatz in Stickstoffoxidminderungsanlagen getestet. Die Anlage befand sich vor dem Luftvorwärmer direkt hinter dem Kessel einer Schmelzkammerfeuerung mit Ascherückführung [4].

3.1 Katalysatororttestanlage der STEAG AG im Heizkraftwerk Herne

Im folgenden wird zunächst die Katalysatororttestanlage der STEAG AG beschrieben. Die Kohle- und Rauchgasdaten sind in Abb. 1 dargestellt. Abb. 2 zeigt das Verfahrensschema einer Teststrecke der Katalysatororttestanlage. Die gesamte Testanlage bestand aus 5 Teststrecken mit einem Querschnitt von ca. 30 x 30 cm und einer Höhe von ca. 8,5 m. Alle Teststrecken konnten gleichzeitig über je ein Gebläse mit ca. 500 bis 800 m³/h (im Normzustand) Rauchgas aus dem Rauchgaskanal des Kraftwerkkesells IIB von oben nach unten durchströmt werden. In jeder Teststrecke war Platz für vier Katalysatorlagen. Das zur Reduktion benötigte Ammoniak wurde am Kopf der Strecken zusammen mit Luft entgegengesetzt zum Rauchgasstrom eingedüst. Die Temperatur, der Stickstoffoxid- und der Sauerstoffgehalt des Rauchgases wurden im Rauchgaskanal vor Eintritt in die Teststrecken sowie hinter jeder Katalysatorlage gemessen und die ermittelten Werte einer zentralen Datenerfassungsanlage zugeleitet [4].

Kohle-Daten

unterer Heizwert	20 MJ/kg
flüchtige Bestandteile	17 - 20 %
Asche	25 - 28 %
Wasser	8 - 11 %
Schwefel	1,1 %

Rauchgasdaten vor Luftvorwärmer

CO _{2tr}	17 %
O _{2tr}	2 %
H ₂ O	8 %
SO _{2tr}	3000 mg/m ³ 1)
NO _{xtr}	1100 mg/m ³
Staub	30 g/m ³ 2)

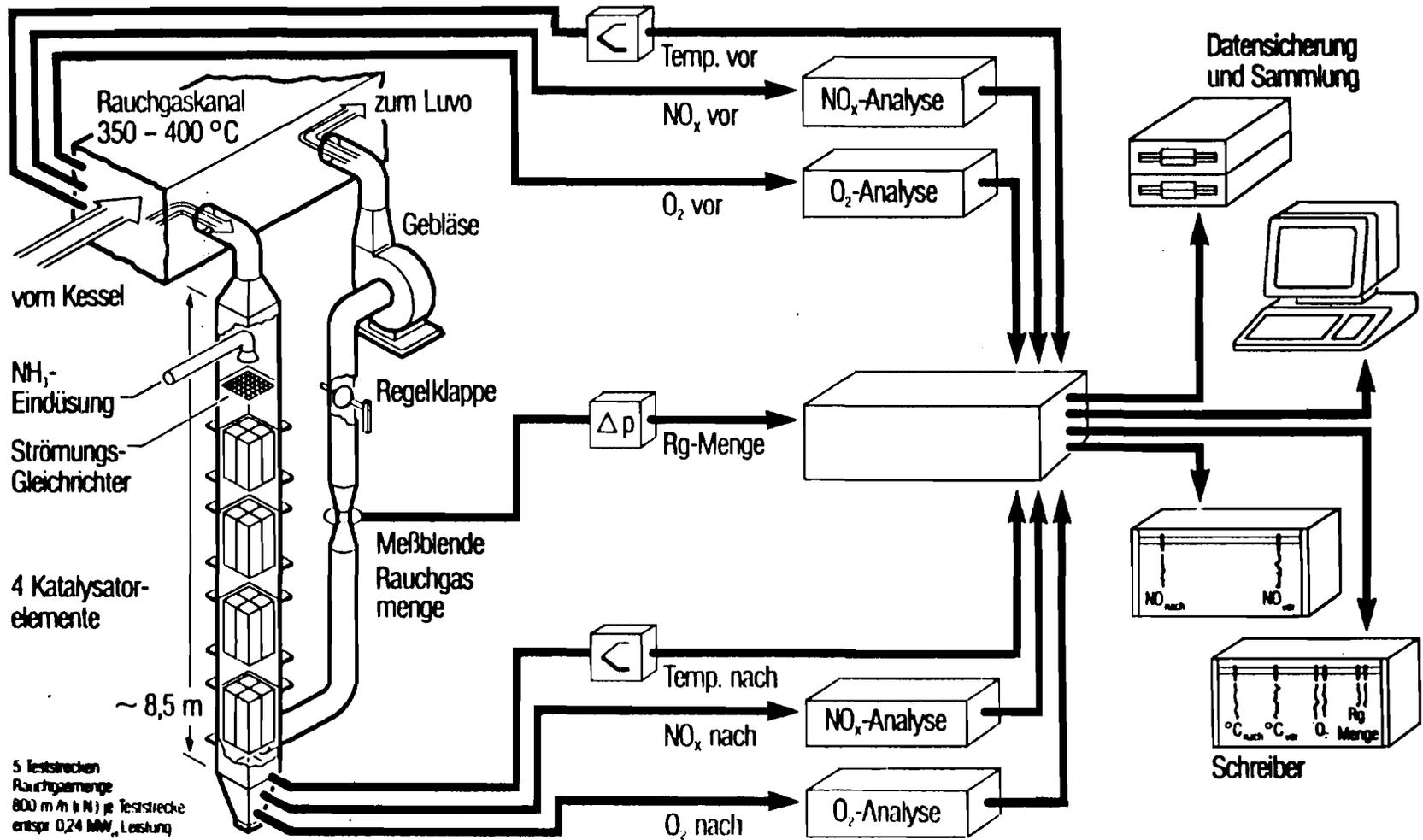
1) nach der REA < 400 mg/m³

2) nach dem E-Filter < 30 mg/m³

Abb. 1 Kohle- und Rauchgasdaten

steag

NO_x-VERSUCHSANLAGE HERNE



LIS-Berichte Nr. 86 (1989)

Abb. 2: Verfahrensschema der Katalysatorortestanlage der STEAG AG [4]

3.2 Erweiterung der Katalysatorortestanlage der STEAG AG für den Einsatz von Ammoniakwasser

Die Versuche mit Ammoniakwasser wurden an zwei Teststrecken der Katalysatorortestanlage der Steag AG durchgeführt. Für den Einsatz von Ammoniakwasser wurde bei einer Teststrecke ein Verdampferrohr vorgeschaltet.

Abb. 3 zeigt hierzu ein vereinfachtes Schema. Bei Teststrecke A wird Ammoniak, das in druckverflüssigter Form vorliegt, aus der Gasphase eines Druckbehälters entnommen und mit einem Trägerluftstrom in das Rauchgas oberhalb des Katalysators entgegen der Strömungsrichtung eingedüst. Bei Teststrecke B gelangt Ammoniakwasser zusammen mit einem Teilluftstrom in ein Verdampferrohr, wird dort in einem aufgeheizten Hauptluftstrom vollständig verdampft und anschließend in die Teststrecke, wiederum entgegen der Strömungsrichtung, eingedüst.

Beide Teststrecken wurden mit dem gleichen Katalysator eines deutschen Herstellers ausgestattet. Es sollte untersucht werden, ob bei Zugabe von vollständig verdampfter wässriger Ammoniaklösung in das Rauchgas an den Katalysatoren gleichwertige Umsatzraten für Stickstoffoxide erreicht werden können, wie bei Zugabe von gasförmigem Ammoniak. Die Umsatzraten sollten bei konstanten und gleichen Bedingungen in den beiden Teststrecken über einen längeren Zeitraum bestimmt und miteinander verglichen werden.

3.3 Aufbau der Versuchsanlage für den Einsatz von Ammoniakwasser

Um an Teststrecke B der Katalysatorortestanlage vollständig verdampftes Ammoniakwasser einsetzen zu können, mußte diese um einige Anlagenteile erweitert werden. Das Kernstück dieser Erweiterung ist ein Verdampferrohr. Darin wurde das Ammoniakwasser mittels heißer Luft vollständig verdampft und anschließend in die Teststrecke eingedüst. Das Ammoniakwasser wurde in einem Tank bevorratet und mittels einer Pumpe über eine Steigleitung zu dem Verdampferrohr gepumpt. Die für die Verdampfung erforderliche Luft wurde dem Druckluftsystem des Kraftwerkes entnommen, in elektrischen Heizern erhitzt und durch das Verdampferrohr geleitet. Abb. 4 zeigt das Fließbild der erweiterten Teststrecke B.

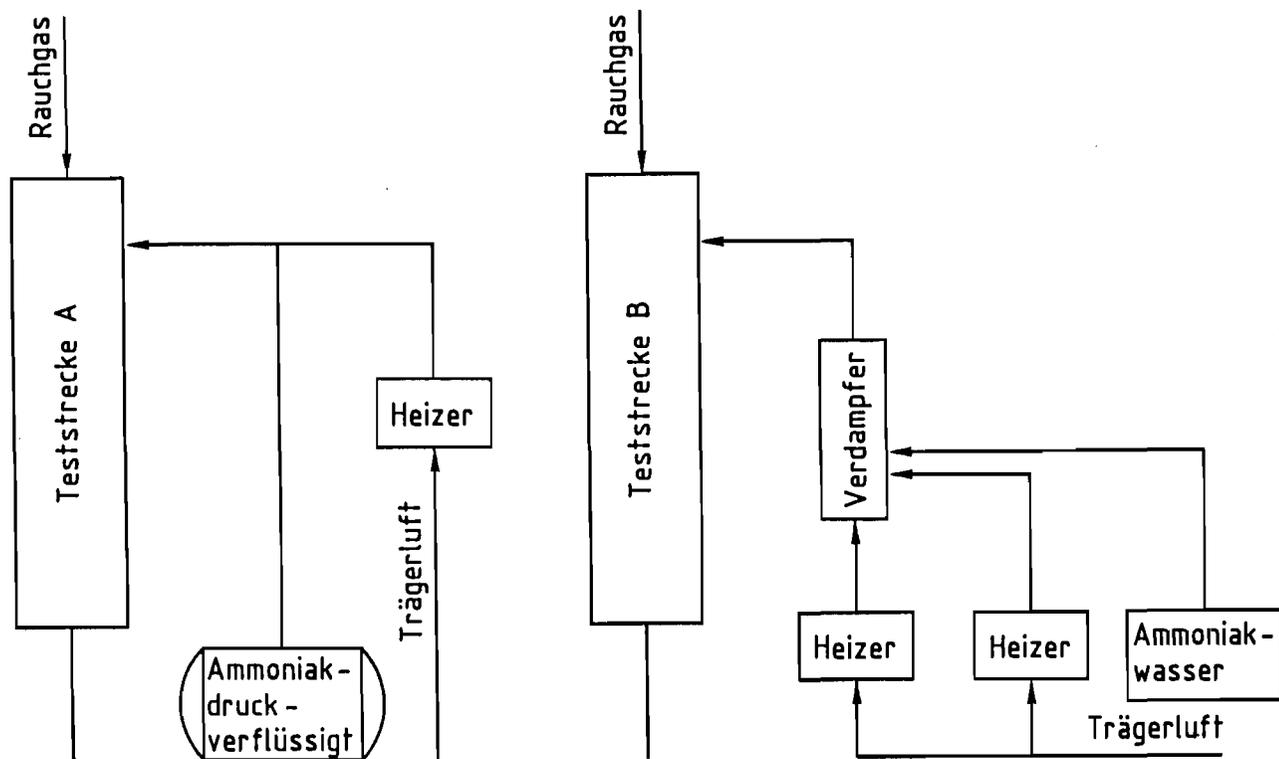


Abb. 3: Vereinfachtes Schema der Teststrecke A und der erweiterten Teststrecke B

- Ammoniakwasser-Bereitstellung

Handelsübliches Ammoniakwasser mit 25 Gew. % NH_3 und 75 Gew. % Wasser in der Qualität technisch rein wurde in einem 500 l Vorratstank mit Auffangwanne drucklos gelagert. Der Vorratstank befand sich im Kraftwerksblock auf dem Höhenniveau 0 m. Der Gasraum des Tanks war über einen Entlüftungsschlauch an das kraftwerkseitig vorhandene Entlüftungssystem angeschlossen, so daß durch Atmungsvorgänge verursachte Ammoniakemissionen abgeleitet wurden. Mit einer Membrandosierpumpe wurde das Ammoniakwasser auf 20 m Höhe gepumpt. Die Dosierpumpe hatte eine maximale Pumpleistung von 2,4 l Ammoniakwasser pro Stunde. Die Entnahme des Ammoniakwassers aus dem Tank erfolgte über ein Saugrohr, das mit einem Rückschlagventil ausgerüstet war.

Die tatsächliche Pumpenleistung wurde zu Beginn der Versuche durch Auslitern ermittelt und im Versuchszeitraum mehrfach kontrolliert. Außerdem wurden Diagramme über die Abhängigkeit zwischen Volumenstrom und Hubfrequenz sowie Volumenstrom und Pumpenvordruck erstellt.

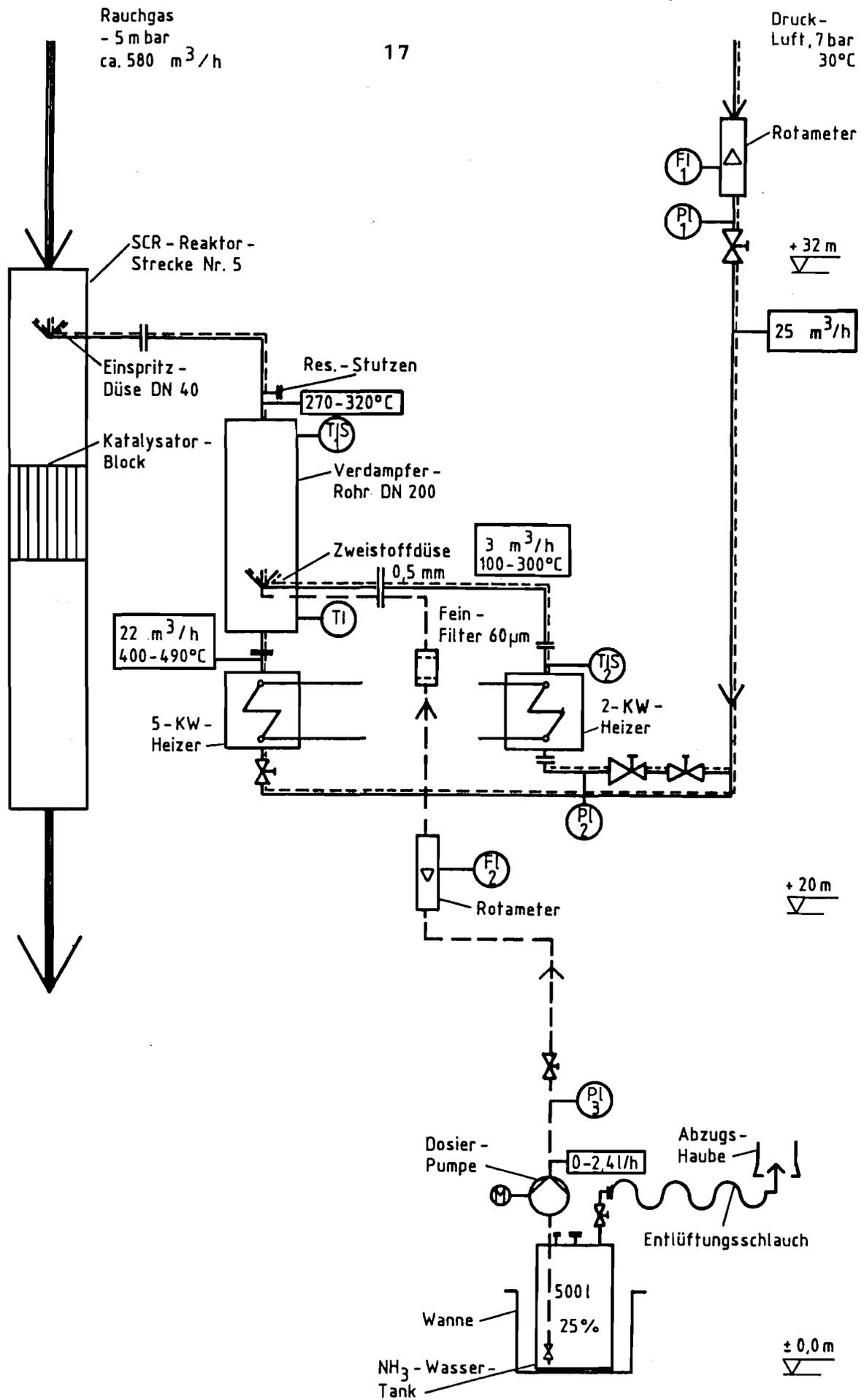


Abb. 4: Fließbild der erweiterten Teststrecke B

Die Pumpe wurde bei konstantem maximalem Hub und variabler Hubfrequenz betrieben. Die Förderleistung der Pumpe wurde automatisch über die zentrale Datenerfassungsanlage in Abhängigkeit von dem Stickstoffoxidgehalt des Rauchgases eingestellt.

Das Ammoniakwasser wurde durch eine DN10 Edelstahlleitung vom Vorratstank zum Verdampferrohr gepumpt. Hinter der Dosierpumpe befand sich ein Manometer zur Überwachung des in der Leitung herrschenden Druckes. Der Druckbereich des Manometers lag zwischen 0 und 6 bar. Der daran anschließende Kugelhahn diente zur Handabspernung während Wartungsarbeiten. Im oberen Bereich der Leitung, auf 20 m Höhe, durchströmte das Ammoniakwasser einen Schwebekörper-Durchsatzmesser (Rotameter) und einen Filter aus gesintertem Edelstahl mit einer Porengröße von $60 \mu\text{m}$.

- Ammoniakwasser-Verdampfung

Die Verdampfung des Ammoniakwassers erfolgte in dem eigens dafür angefertigten Verdampferrohr mit einem Durchmesser von 160 mm und einer Länge von ca. 1800 mm. Das Ammoniakwasser wurde im unteren Bereich des Verdampferrohres zusammen mit Luft durch eine Zweistoffdüse eingedüst (Abb. 5). Das Ammoniakwasser durchströmte im Kern der Düse einen Düseneinsatz mit 0,5 mm Durchmesser und wurde beim Austritt aus der Düse mit Hilfe eines Teilluftstromes ($3 \text{ m}^3/\text{h}$ *) zerstäubt. Zusätzlich wurde das Verdampferrohr von einem Hauptluftstrom ($22 \text{ m}^3/\text{h}$) von unten nach oben durchströmt. Hauptluftstrom und Teilluftstrom wurden vor Eintritt in das Verdampferrohr in elektrischen, stufenlos regelbaren 5-kW- bzw. 2-kW-Heizern erhitzt. Die Heizer waren mit Überhitzerschutz ausgestattet. Der Hauptluftstrom lieferte die für die Verdampfung des Ammoniakwassers erforderliche Wärmemenge. Der Teilluftstrom wurde nur deshalb erwärmt, um das Einbringen kalter Zonen in das Verdampferrohr zu vermeiden. Verdampferrohr, Heizer und Luftströme waren für die vollständige Verdampfung des Ammoniakwassers ausgelegt. Der Hauptluftstrom wurde in dem 5-kW-Heizer auf $400 - 490^\circ\text{C}$ erhitzt. Am Austritt des Verdampferrohres, d. h. nach der vollständigen Verdampfung des Ammoniakwassers, wurden Temperaturen zwischen 270 und 320°C gemessen.

*) im Normzustand (0°C , 1013 mbar)

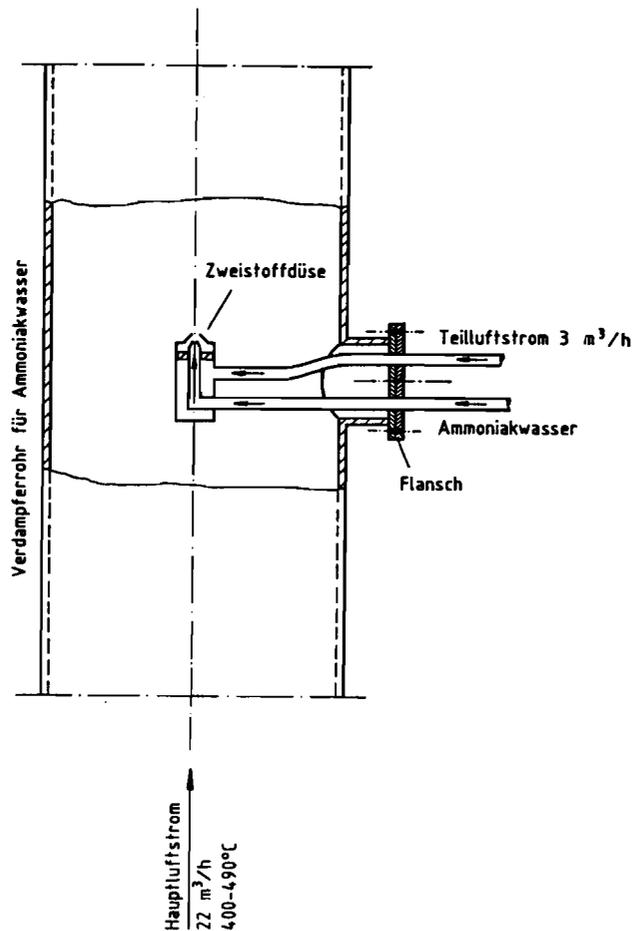


Abb. 5: Schematische Darstellung der Eindüsung von Ammoniakwasser in das Verdampferrohr

Die Temperaturen am Eintritt und Austritt des Verdampferrohres wurden vor Ort an Thermometern abgelesen. Zur Überwachung der Funktion des 2-kW-Heizers war in diesem ein Temperatur-Min-Grenzwertgeber eingebaut, der bei Ausfall des 2-kW-Heizers die Ammoniakwasserversorgung, die Druckluftversorgung und den 5-kW-Heizer abschalten sollte. Am Ausgang des Verdampferrohres befand sich ein weiterer Temperatur-Min-Grenzwertgeber, mit dem das Versagen des Prebluftsystems detektiert werden konnte und der beim Unterschreiten des Grenzwertes die Ammoniakwasserpumpe, die beiden Heizer und das Prebluftsystem abschaltete. Der Volumenstrom der aus dem Druckluftsystem entnommenen Luft konnte an einem Handventil und einem Rotameter bei einem Druck von 7 bar eingestellt werden. Im Bereich der 20 m Bühne wurde der Gesamtluftstrom in den Hauptluftstrom ($22 \text{ m}^3/\text{h}$ *) und den Teilluftstrom ($3 \text{ m}^3/\text{h}$ *) unterteilt.

*) im Normzustand (0°C , 1013 mbar)

- Zugabe des Ammoniak-Wasserdampf-Luftgemisches zum Rauchgas

Das im Verdampferrohr vollständig verdampfte Ammoniakwasser wurde zusammen mit der Luft in die Teststrecke B oberhalb des Katalysators im Gegenstrom zum Rauchgas eingedüst (Abb. 6).

Das vertikal angeordnete Verdampferrohr mit 160 mm Durchmesser mündete in ein horizontales Rohr mit 100 mm Durchmesser, welches an die Teststrecke B angeflanscht war. Das eigentliche Eindüserrohr hatte einen Durchmesser von 40 mm und reichte horizontal bis in die Mitte der Teststrecke. Die Öffnung war nach oben gerichtet. Das Ammoniak-Wasserdampf-Luftgemisch hatte eine Austrittsgeschwindigkeit von ca 11 m/s. Das Rauchgas durchströmte die Teststrecken in diesem Bereich mit annähernd gleicher Geschwindigkeit. Das Ammoniak-Luftgemisch in der Vergleichsstrecke A hatte eine ca. 4 mal höhere Austrittsgeschwindigkeit bei einem Rohrdurchmesser von 13 mm.

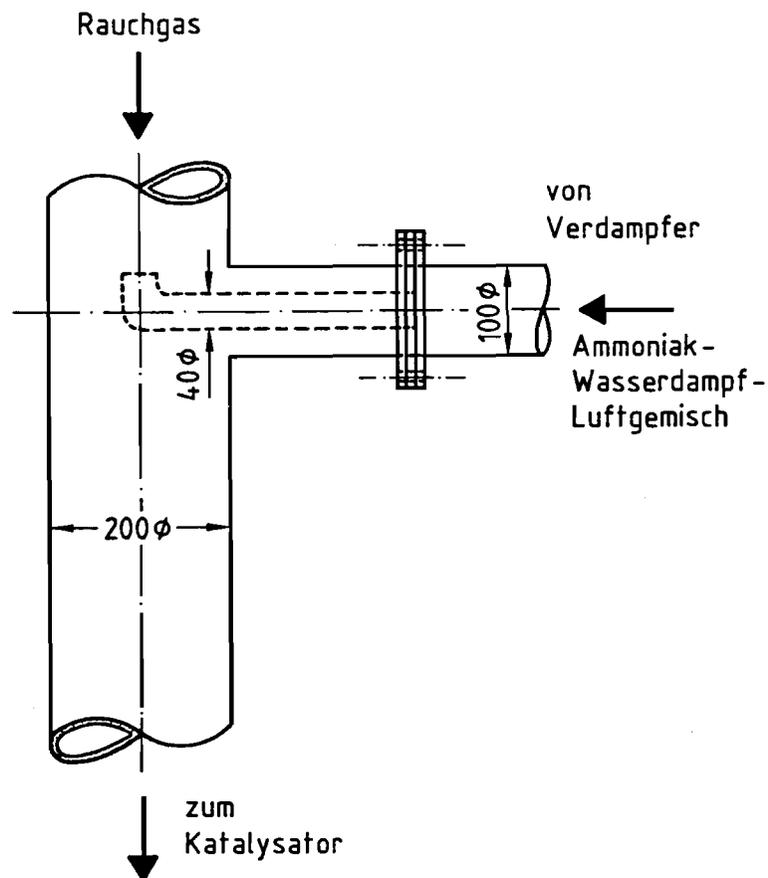


Abb. 6: Zugabe des Ammoniak-Wasserdampf-Luftgemisches bei Teststrecke B

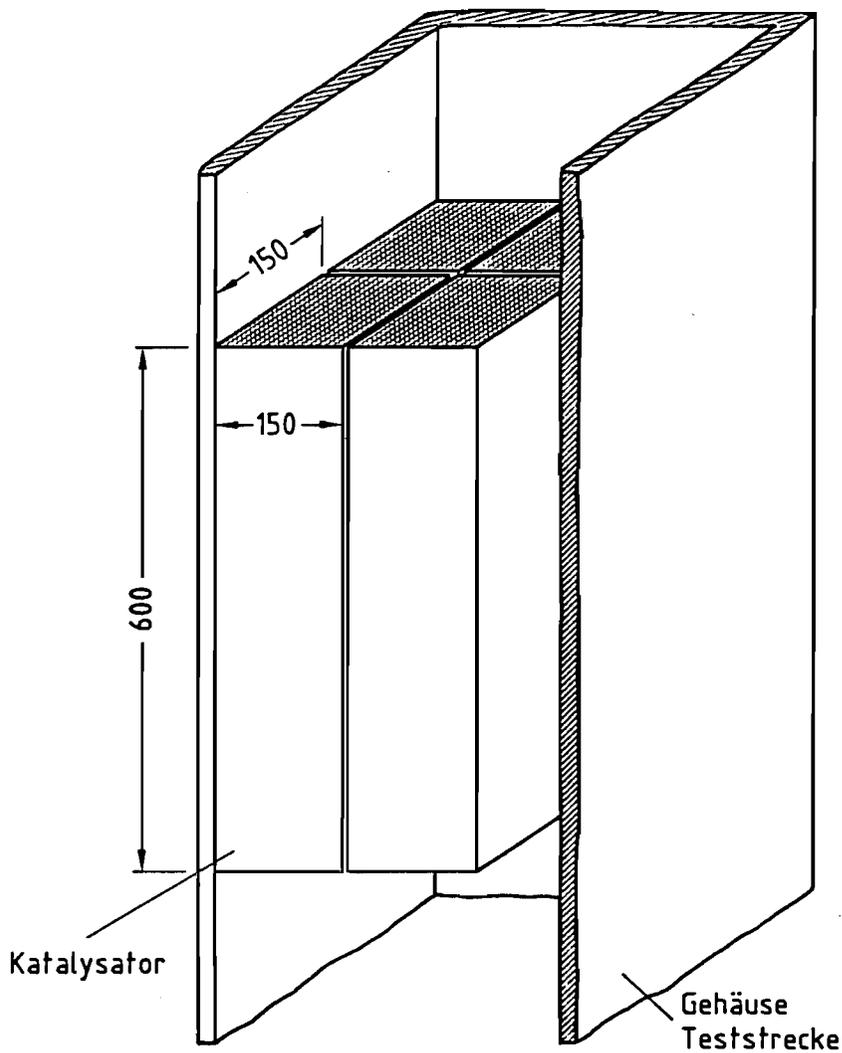


Abb. 7: Teststrecke mit 4 Wabenkatalysatoren

Die Teststrecken hatten im Bereich der Ammoniak-eindüsung einen runden Querschnitt mit 200 mm Durchmesser und in Höhe der Katalysatorlagen einen quadratischen Querschnitt von 300 x 300 mm . Jede Teststrecke konnte insgesamt mit vier Katalysatorlagen bestückt werden.

Die Versuche wurden mit einer Katalysatorlage pro Teststrecke durchgeführt. Jede Katalysatorlage bestand aus vier Wabenkatalysatoren der Fa. Siemens mit den Abmessungen 150 x 150 x 600 mm. Abb. 7 zeigt die schematische Darstellung einer Teststrecke mit Wabenkatalysatoren. Die Katalysatoren befanden sich im obersten Bereich der Teststrecken. Einige technische Daten für eine Katalysatorlage sind in Abb. 8 aufgeführt.

Querschnitt, Anströmfläche	[m ²]	0,09
Länge	[mm]	600
Anzahl der Zellen	[Stück]	1600
Zellendurchmesser	[mm]	6,0 - 6,25
geometrische Oberfläche	[m ²]	23,5
Volumen	[m ³]	0,054

Abb. 8: Technische Daten einer Katalysatorlage [5]

Die bei den Versuchen eingesetzten Katalysatoren sind ausgelegt für Rauchgase aus Kohlefeuerungen mit hohem Staubanteil. Sie besitzen im Vergleich zu Katalysatoren für Rauchgase, die entweder staubfrei sind oder einen niedrigen Staubgehalt haben, eine geringere Anzahl von Zellen bei größerem Durchmesser der Zellen.

4. Praktische Versuchsdurchführung und Erfahrungen aus dem Betrieb der Versuchsanlage

Bevor mit der kontinuierlichen Versuchsdurchführung begonnen wurde, erfolgte während eines Probetriebes eine Feinabstimmung der an Teststrecke B für den Einsatz von Ammoniakwasser installierten Anlagenteile. Im folgenden werden einige Erfahrungen aus dem Probetrieb aufgezeigt.

Der Staubgehalt des Rauchgases vor Eintritt in die Teststrecken betrug 30 g/m^3 (Abb. 1). Um Staubablagerungen auf den Oberflächen der Katalysatoren und einer dadurch bedingten Beeinträchtigung der katalytischen Wirkung vorzubeugen, wurden die Katalysatoren in beiden Teststrecken gleichermaßen in Abstand von wenigen Tagen mit Preßluft durchgeblasen. Die Staubbeladung der Katalysatoren wurde über den Druckverlust in den Teststrecken beobachtet. Der Druckverlust in der Teststrecke mit Ammoniakwasser (B) war immer etwas höher, als in der Vergleichsstrecke (A). Der Unterschied liegt im Bereich der Meßgenauigkeit.

Aufgrund der Staubbeladung des Rauchgases mußte die vollständige Verdampfung des Ammoniakwassers sichergestellt werden. Das Verdampferrohr für Ammoniakwasser wurde für vollständige Verdampfung ausgelegt. Gleichwertige Wirkungsgrade in beiden Teststrecken lassen darauf schließen, daß das Wasser vollständig verdampft wurde. Darüber hinaus mußte aber auch sichergestellt werden, daß beim An- und Abfahren der Anlage, bei Störungen der Ammoniakwasserverdampfung u.ä. kein Wasser in die Katalysatoren gelangen konnte.

Die vollständige Verdampfung des Ammoniakwassers im Verdampferrohr hing auch von dessen Verteilung im Verdampfermedium Luft ab. Diese Verteilung des Ammoniakwassers im Verdampferrohr erfolgte durch einen Teilluftstrom, der durch den äußeren Ring einer Zweistoffdüse in das Verdampferrohr geleitet wurde (Abb. 5). Der Öffnungsquerschnitt war verstellbar. Der optimale Öffnungsquerschnitt wurde experimentell bestimmt.

Das Ammoniakwasser wurde durch die im Kern einer Zweistoffdüse befindliche Öffnung mit $0,5 \text{ mm}$ Durchmesser zugegeben. Eine zuvor eingebaute Düse mit $0,3 \text{ mm}$ Öffnungsdurchmesser war ungeeignet, da diese ständig verstopfte. Eine Düse mit $0,7 \text{ mm}$ Durchmesser brachte nicht die nötige Verteilung im Verdampferrohr.

Es hat sich gezeigt, daß die Düse wartungsanfällig ist und deshalb leicht zugänglich eingebaut werden sollte. Ein Feinfilter in der Leitung vor der Düse schützt diese vor Verschmutzung und ist zwingend erforderlich.

Es ist darauf zu achten, daß alle Bauteile, die mit Ammoniakwasser in Kontakt gelangen, buntmetallfrei sind.

Eine zu frühzeitige Verdampfung des Ammoniakwassers in der Düse führte zu einem Druckanstieg in der Steigleitung für Ammoniak. Diese Problematik trat vor allem beim Anfahren der Anlage auf, wenn Ammoniakwasser erstmalig in die heiße Düse gelangte. Mit dem Teilluftstrom konnte die Düse gekühlt werden.

Nach Beendigung des Probetriebes wurden beide Teststrecken mit neuen Katalysatoren für die kontinuierliche Versuchsdurchführung ausgerüstet. Die Versuche mit Ammoniakwasser wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt (Abb. 4):

Gesamtvolumenstrom der eingesetzten Luft:	$[m^3/h]^*)$ 25
Hauptluftstrom für die Verdampfung des Ammoniakwassers:	$[m^3/h]^*)$ 22
Teilluftstrom für die Verteilung des Ammoniakwassers im Verdampferrohr:	$[m^3/h]^*)$ 3

Temperaturen an den Ausgängen der Heizaggregate, am Verdampferrohrende und im Rauchgas:

2-kW-Heizer	$[^{\circ}C]$ 100 - 160
5-kW-Heizer	$[^{\circ}C]$ 470 - 490
Verdampferrohr	$[^{\circ}C]$ 300 - 320
Temperatur im Rauchgas	$[^{\circ}C]$ 370 - 400

Die Zugabe des Ammoniaks als Gas bzw. als verdampftes Ammoniakwasser erfolgte überstöchiometrisch mit einem Stöchiometriefaktor = 1,1. Der Stöchiometriefaktor = 1 bedeutet, daß die Menge Ammoniak zugegeben wird, die theoretisch erforderlich ist, um die gesamten im Rauchgas vorhandenen Stickstoffoxide vollständig zu molekularem Stickstoff (N_2) und Wasserdampf umzusetzen.

*) im Normzustand ($0^{\circ}C$, 1013 mbar)

5. Meßergebnisse

5.1 Erfassung der Meßwerte in der Katalysatororttestanlage der STEAG AG

Die zu untersuchenden Rauchgasproben jeder Teststrecke wurden mittels einer Gasentnahmesonde aus dem Rauchgasstrom hinter dem Katalysator gezogen. Die Proben durchströmten einen beheizten Keramikfilter (80°C) und eine Abscheideflasche (Waschflasche), um Staubpartikel zu entfernen. Danach wurden die Rauchgasproben zur Entwässerung in einem Meßgaskühler auf 3°C gekühlt. In dem Meßgaskühler wurde das in den Proben vorhandene Wasser kondensiert und abgetrennt. Die Rauchgasproben wurden abschließend in einem Membranfilter gereinigt und gelangten wie auch die gereinigten Proben der anderen Teststrecken durch jeweils einen Teflonschlauch zu einem Meßstellenumschalter. Dieser wurde von der zentralen Datenerfassungsanlage so gesteuert, daß die Proben der jeweiligen Teststrecken nacheinander einem gemeinsamen Meßgasanalysator zugeführt werden konnten. Zwischen Meßstellenumschalter und NO_x-Analysator befand sich in der Meßgasleitung ein Strömungsmesser zur Kontrolle des Gasflusses. Nach der Bestimmung des NO_x-Gehaltes im NO_x-Analysator durchströmten die Proben eine Silicagel-Trockenstrecke und einen Sauerstoffanalysator zur Bestimmung des O₂-Gehaltes. Abb. 9 zeigt die Meßstrecke zur Rauchgasanalyse.

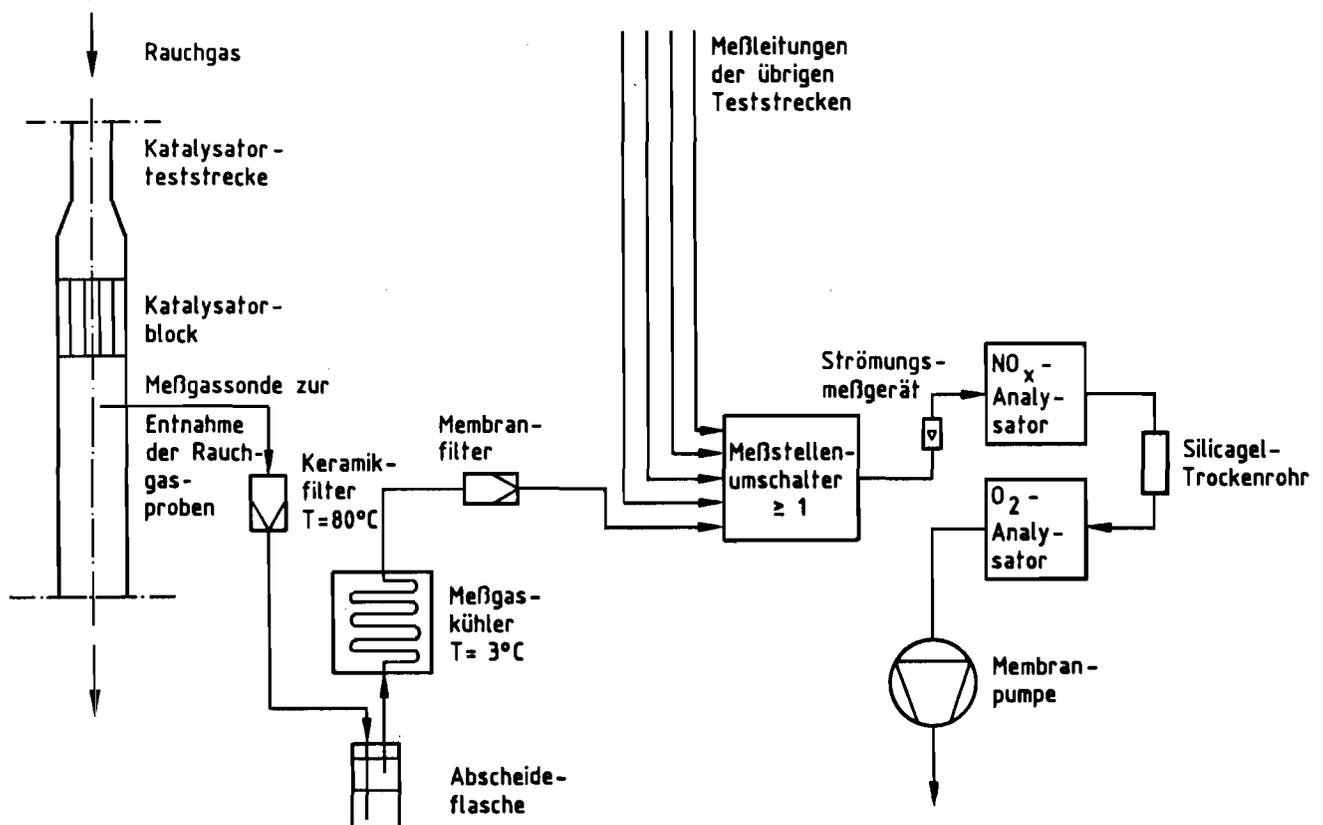


Abb. 9: Meßstrecke zur Rauchgasanalyse

Die zur definierten Ammoniakzugabe benötigten Rohrauchgasproben wurden vor dem Katalysator aus dem Rauchgaskanal des Kraftwerkkesells mittels einer weiteren Gasentnahmesonde gezogen. Diese Proben wurden in der gleichen Weise aufbereitet wie die Proben aus den Teststrecken. Sie wurden jedoch nach ihrer Reinigung nicht über den Meßgasumschalter geleitet, sondern konnten direkt und kontinuierlich analysiert werden. Die gemessenen Rohrauchgaswerte waren für alle Teststrecken gleich.

In den Teststrecken wurde die Temperatur des Rauchgases vor und hinter den Katalysatoren mit Nickel-Chrom-Nickel-Thermoelementen gemessen.

Die durch die Teststrecken strömende Rauchgasmenge wurde mit einer Venturi-Düse bestimmt. Aus der Messung des Druckabfalles hinter der Düse und des absoluten Druckes und der Temperatur vor der Düse, konnte auf die Rauchgasmenge geschlossen werden. Durch Betätigung einer Regelklappe vor dem Gebläse konnte eine Änderung des Rauchgasvolumenstromes erreicht werden.

Alle ermittelten Meßwerte wurden der elektronischen Datenerfassung des steuernden Computers zugeführt und auf Disketten gespeichert, bzw. mittels Meßwertschreiber aufgezeichnet.

5.2 Erfassung der Meßwerte bei den Versuchen mit Ammoniakwasser

Die Zeit, während der die Katalysatoren in Teststrecke A und B gleichermaßen von Rauchgas durchströmt wurden, wird im folgenden als Betriebszeit bezeichnet. Die gesamte Betriebszeit wurde von der zentralen Datenerfassungsanlage aufaddiert und gespeichert. Zeiten, in denen die Testanlage nicht betrieben wurde, z. B. bei Umbauten und Reinigung der Teststrecken oder an Wochenenden und Feiertagen, wenn der Kraftwerksblock abgeschaltet war, wurden nicht als Betriebszeit erfaßt.

Wie in Kap. 5.1 ausführlich dargestellt wurden Proben des Rauchgases aus dem Rauchgaskanal vor dem Katalysator und aus den Teststrecken A und B hinter dem Katalysator analysiert. Es wurden der Stickstoffoxidgehalt, der Sauerstoffgehalt, die Temperatur, der Druckverlust und der Rauchgasvolumenstrom gemessen. Die Daten wurden in der zentralen Datenerfassungsanlage mit Zuordnung zur Betriebszeit verarbeitet und gespeichert. Bei einem vorgegebenen Stöchiometriefaktor wurde die erforderliche Ammoniakmenge ermittelt und die Dosierung von Ammoniakwasser in Strecke B bzw. von gasförmigem Ammoniak in Strecke A ohne zeitliche Verzögerung geregelt.

Die Versuche wurden mit konstantem Stöchiometriefaktor ($\lambda = 1,1$) durchgeführt. Es wurde für beide Teststrecken ein Datenprotokoll über die gesamte Betriebszeit erstellt. Abb. 10 zeigt einen Ausschnitt aus diesem Datenprotokoll.

5.3 Darstellung der Meßergebnisse

Die Versuchsanlage wurde 700 Stunden lang betrieben. Abb. 11 zeigt die Meßpunkte beider Teststrecken über die gesamte Betriebszeit. Es sind die Wirkungsgrade der Katalysatoren (Reduktionsgrade) über den Betriebsstunden aufgetragen. Wirkungsgrad 1 entspricht der vollständigen Umsetzung von NO_x zu N_2 und H_2O . Der Wirkungsgrad errechnet sich wie folgt:

$$\text{Wirkungsgrad } \eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1}$$

C_1 gibt die NO_x -Konzentration vor dem Katalysator im Rauchgaskanal und C_2 die NO_x -Konzentration hinter dem Katalysator in den Teststrecken an. In den Abb. 13 bis 20 werden die Meßergebnisse unterteilt in einzelne Abschnitte der Betriebszeit dargestellt. Abb. 12 gibt hierzu eine Übersicht.

**Messdaten aus der Katalysatorortestanlage der STEAG AG im HKW-Herne
Teststrecke B**

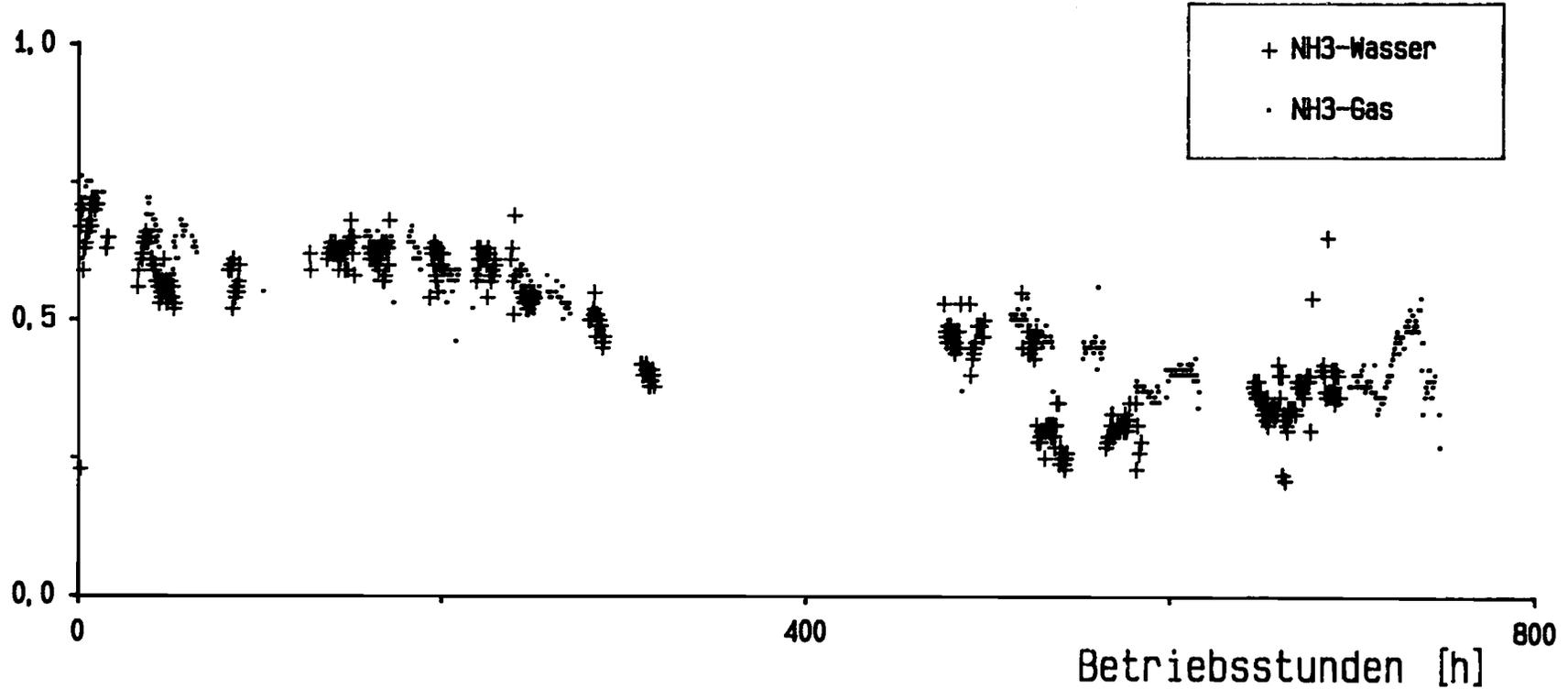
Datum	Zeit	Last [t/h]	RG-Str. [m ³ /h]	NOX vor [mg/m ³]	NOX nach [mg/m ³]	O2 vor [%]	O2 nach [%]	Del.P [mbar]	T.v [°C]	T.n [°C]	NH3-Zuf. [L/h]*)	Alpha	Eta [%]
29.3.	11:14	275	641	968	437	1,90	4.59	2.05	379	314	0		
1988	11:44	261	609	960	594	1,99	2.41	1.99	385	332	346	1.11	38
	12:14	275	597	947	573	1,82	2.30	1.98	387	339	334	1.11	39
	12:53	271	593	919	576	1,96	2.20	1.97	389	344	318	1.10	37
	13:23	265	593	941	602	1,86	2.19	1.97	390	346	327	1.10	36
	13:53	256	590	952	604	1,94	2.34	1.96	391	347	329	1.10	37
	14:23	272	592	964	589	2,11	2.22	1.98	391	347	328	1.09	39
	14:53	257	588	954	607	1,96	2.16	1.97	391	347	330	1.11	36
	15:23	266	594	954	605	1,76	2.20	1.97	390	347	332	1.09	37
	15:53	276	592	924	591	1,91	2.19	1.97	391	348	319	1.10	36
	16:23	262	592	942	614	1,88	2.24	1.97	391	349	326	1.10	35
	16:53	256	598	897	604	1,75	2.24	1.97	390	349	316	1.09	33
	17:23	253	599	881	570	1,51	1.84	1.97	389	348	313	1.09	35
	17:53	260	593	902	593	1,76	2.16	1.97	389	348	316	1.10	34
	18:23	267	600	922	601	1,71	1.99	1.97	389	346	321	1.08	35
	18:53	265	592	916	619	1,62	2.01	1.97	388	347	325	1.11	32
	19:23	261	606	864	556	1,65	2.22	1.96	380	342	313	1.11	36
	19:53	270	619	957	662	1,50	1.89	1.96	382	342	356	1.10	31
	20:23	259	606	981	656	1,60	2.03	1.96	383	342	361	1.12	33
	20:53	272	615	954	642	1,67	2.15	1.99	384	343	342	1.08	33
	21:23	275	616	921	612	1,60	2.14	1.97	384	343	332	1.08	34
	21:53	268	596	940	620	1,63	2.08	1.96	384	344	336	1.11	34
	22:23	277	610	906	595	1,38	1.76	1.97	385	344	330	1.09	34
	22:53	247	615	938	633	1,69	1.94	1.97	382	344	342	1.10	33
	23:23	202	624	908	601	2,97	3.60	1.94	365	333	347	1.11	34
	23:53	205	650	799	530	1,71	2.23	1.94	360	327	300	1.07	34
30.3.	0:23	208	634	798	531	1,69	2.06	1.94	358	325	300	1.10	33
1988	0:53	174	631	757	503	1,51	1.85	1.88	347	321	288	1.11	34
	1:23	139	646	732	427	4,09	5.27	1.88	331	307	243	1.09	42
	1:53	149	651	793	476	4,78	6.24	1.86	331	302	255	1.09	40
	2:23	143	650	742	471	4,31	5.93	1.87	331	302	250	1.11	36
	2:53	139	662	778	469	4,51	5.98	1.85	328	300	256	1.08	40
	3:24	136	664	690	414	4,89	6.08	1.84	330	300	226	1.10	40
	3:53	177	661	792	619	4,08	5.68	1.84	331	303	268	1.08	22
	4:23	219	665	780	520	4,21	4.31	1.92	354	315	266	1.09	33
	4:53	218	661	860	581	1,85	2.35	1.94	362	324	339	1.12	32
	5:23	223	604	867	688	1,76	2.33	1.94	365	327	311	1.11	21
	5:53	247	591	886	608	2,13	2.53	1.95	375	334	309	1.12	31
	6:33	260	587	919	642	1,47	1.99	1.98	383	342	322	1.10	30
	7:03	261	582	905	599	1,43	2.01	1.97	384	344	318	1.11	34
	7:33	272	568	900	591	1,36	1.89	1.96	385	345	305	1.09	34
	8:03	274	564	915	613	1,33	2.14	1.96	384	345	311	1.10	33
	8:33	257	566	920	618	1,62	2.24	1.97	384	345	308	1.09	33
	9:03	265	566	910	599	1,80	2.45	1.97	385	345	303	1.10	34
	9:33	247	566	934	616	1,61	2.20	1.97	385	346	311	1.09	34

Abb. 10: Ausschnitt aus dem Datenprotokoll der STEAG AG

*) im Normzustand (0°C, 1013 mbar)

NO_x-Minderung durch die Eindüsung von NH₃-Wasser oder NH₃-Gas

Wirkungsgrad



LIS-Berichte Nr. 86 (1989)

Abb. 11: Katalysatorwirkungsgrade bei Teststrecke A und B über die gesamte Betriebszeit

NOx-Minderung durch die Eindüsung von NH3-Wasser oder NH3-Gas

Wirkungsgrad

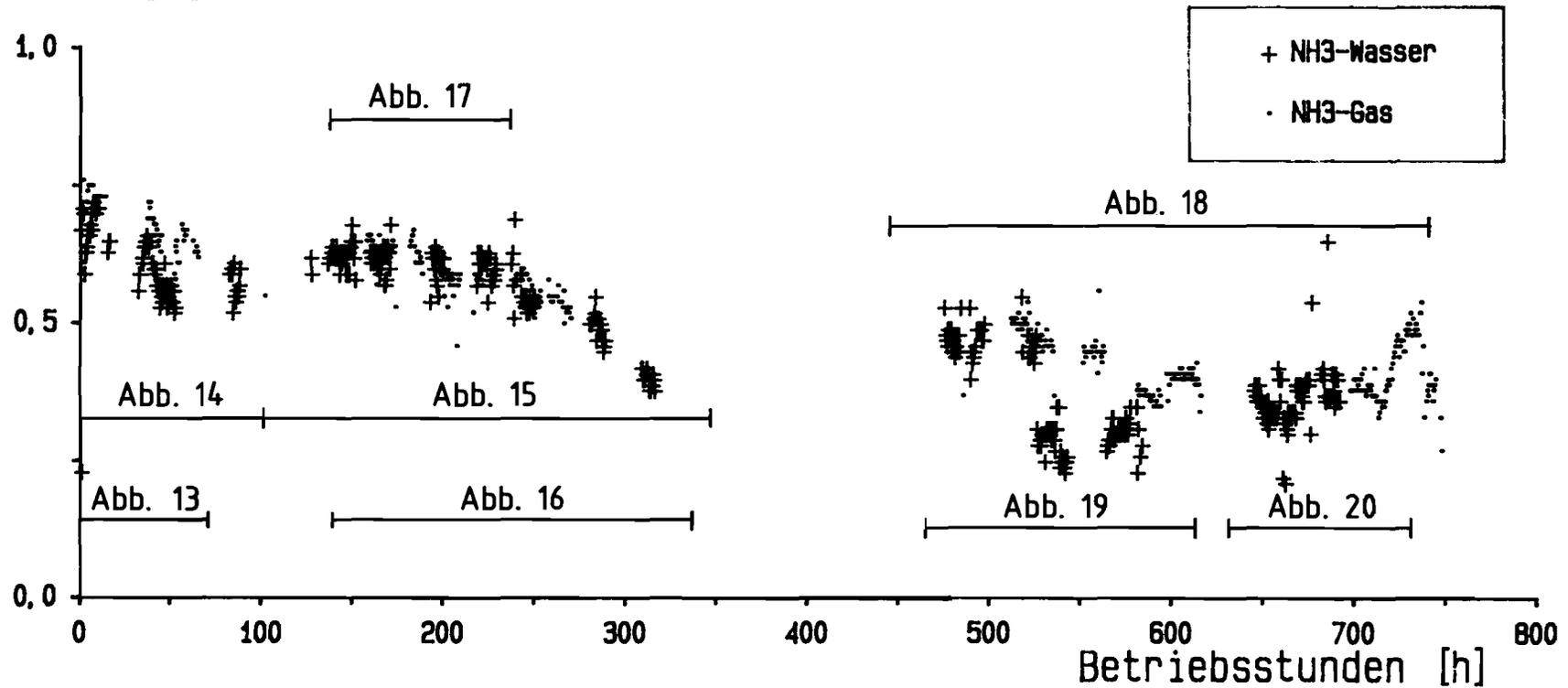


Abb. 12: Übersicht zu den Abbildungen 13 - 20

In Abb. 13 werden die Wirkungsgrade der Katalysatororteststrecken A und B während der ersten 70 Betriebsstunden gezeigt. Im Zeitraum 16 bis 33 Betriebsstunden konnten meßtechnisch für beide Teststrecken keine brauchbaren Meßwerte ermittelt werden. Im Zeitraum 54 bis 66 Stunden waren nur für die Ammoniakgasstrecke Meßwerte zu erhalten. Die dargestellten Meßwerte zeigen, daß die Teststrecke mit Ammoniakwasser (B) zum größten Teil niedrigere Wirkungsgrade aufweist, als die mit Ammoniakgas (A). Der Unterschied der Wirkungsgrade in beiden Strecken ist jedoch nur geringfügig und liegt im Bereich der Meßgenauigkeit der Analysengeräte. In Abb. 14 sind weitere Wirkungsgrade für Ammoniakwasser dargestellt.

Abb. 15 zeigt die Wirkungsgrade in dem Betriebszeitraum 100 bis 350 Stunden. Im Zeitraum 150 bis 275 Betriebsstunden sind für beide Teststrecken Meßwerte vorhanden, im Zeitraum 100 bis 150 bzw. 275 bis 350 Betriebsstunden nur für Ammoniakwasser. Die ermittelten Wirkungsgrade sind für beide Teststrecken gleichwertig. Der Wirkungsgrad der Katalysatoren nimmt gleichmäßig auf beiden Teststrecken ab, was auf eine Verstaubung der Katalysatoren zurückzuführen ist. Bei Ammoniakwasser betrug im Zeitraum 150 bis 350 Betriebsstunden die Abnahme des Wirkungsgrades 20 Prozentpunkte. In Abb. 16 sind die Meßwerte aus Abb. 15 in einem größeren Maßstab dargestellt. Man kann hierbei deutlich die Streuung der Meßwerte erkennen.

In Abb. 17 wird noch einmal die Betriebszeit 140 bis 240 Stunden dargestellt. Es ist zu erkennen, daß der Wirkungsgrad in beiden Teststrecken während des gesamten Zeitraumes konstant blieb. Der mittlere Stickstoffoxidumsatzgrad beträgt bei Ammoniakwasser und gasförmigem Ammoniak 60 Prozent.

In der Betriebszeit 350 bis 450 Stunden wurden an beiden Teststrecken keine Meßwerte ermittelt. Beide Katalysatoren wurden aber mit Rauchgas beaufschlagt. Nach 350 Betriebsstunden und nach weiteren 275 Betriebsstunden wurden die Katalysatoren in beiden Strecken gereinigt. Dabei wurden die Teststrecken geöffnet und die Katalysatoren in beiden Strecken gleichermaßen mit Preßluft durchgeblasen.

Abb. 18 zeigt die Wirkungsgrade beider Teststrecken in der Betriebszeit 450 bis 750 Stunden. Nach dem ersten Reinigen der Katalysatoren (nach 350 Betriebsstunden) betragen die Stickstoffoxidumsatzgrade in beiden Strecken etwa 50 Prozent. Ein Vergleich mit Abb. 15 zeigt, daß bei gasförmigem Ammoniak (A) der Wirkungsgrad vor und nach dem Reinigen in etwa konstant blieb, während bei Ammoniakwasser (B) der Wirkungsgrad vor dem Reinigen nur noch 40 Prozent betrug.

Es erfolgte dann eine größere und schnellere Abnahme des Stickstoffoxidumsatzgrades bei Ammoniakwasser, als bei gasförmigem Ammoniak (Abb. 19). Die Werte fielen bei Ammoniakwasser auf 30 Prozent, die bei gasförmigem Ammoniak auf 40 Prozent ab. Es war in diesem Zeitabschnitt in Teststrecke B (Ammoniakwasser) eine stärkere Staubablagerung auf der Katalysatoranströmfläche zu beobachten, als in Teststrecke A (gasförmiges Ammoniak).

Nach dem zweiten Reinigen (nach 625 Betriebsstunden) konnten keine zeitlich übereinstimmenden Meßwerte ermittelt werden (Abb. 20). Im Bereich 640 bis 700 Betriebsstunden sind nur Werte für Ammoniakwasser vorhanden, der Wirkungsgrad liegt zwischen 30 und 45 %. Ab 700 Betriebsstunden konnten nur Meßwerte für gasförmiges Ammoniak ermittelt werden. Der Wirkungsgrad beträgt 40 % und hat steigende Tendenz. In diesem letzten Zeitraum ist kein direkter Vergleich der Stickstoffoxidumsatzgrade möglich.

NO_x-Minderung durch die Eindüsung von NH₃-Wasser oder NH₃-Gas

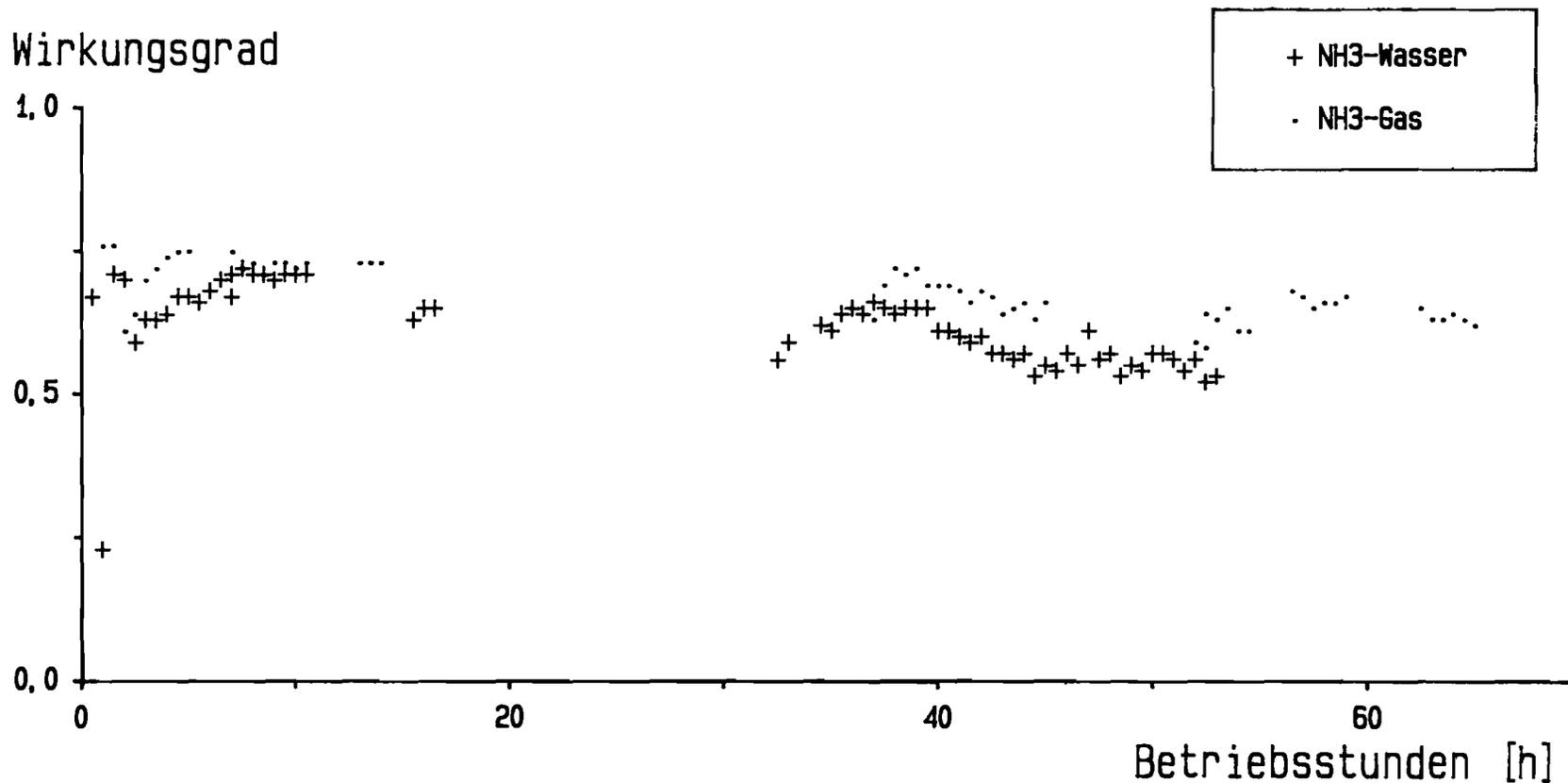
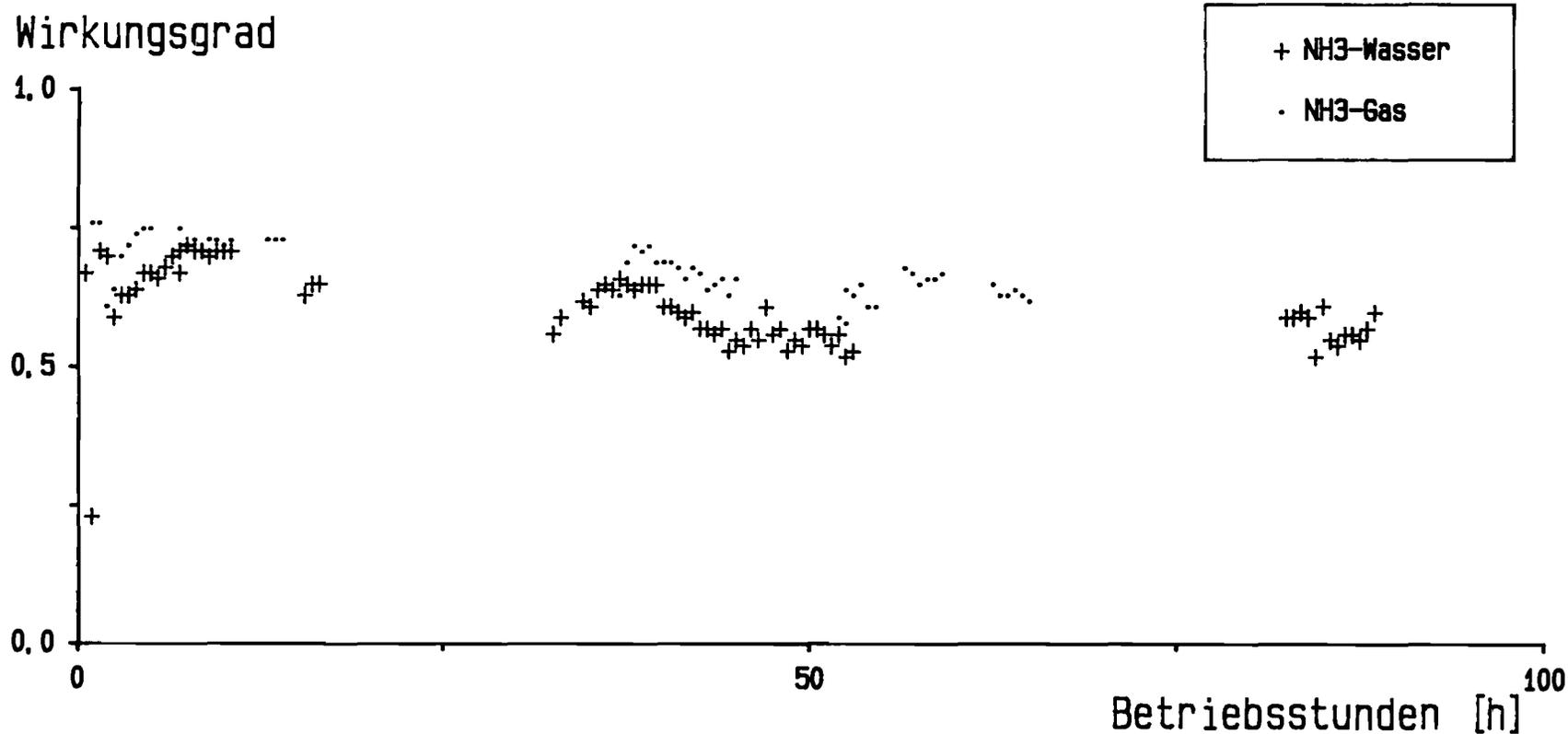


Abb. 13: Katalysatorwirkungsgrade bei Teststrecke A und B in der Betriebszeit 0 bis 70 Stunden

NO_x-Minderung durch die Eindüsung von NH₃-Wasser oder NH₃-Gas



LIS-Berichte Nr. 86 (1989)

Abb. 14: Katalysatorwirkungsgrade bei Teststrecke A und B in der Betriebszeit 0 bis 100 Stunden

NO_x-Minderung durch die Eindüsung von NH₃-Wasser oder NH₃-Gas

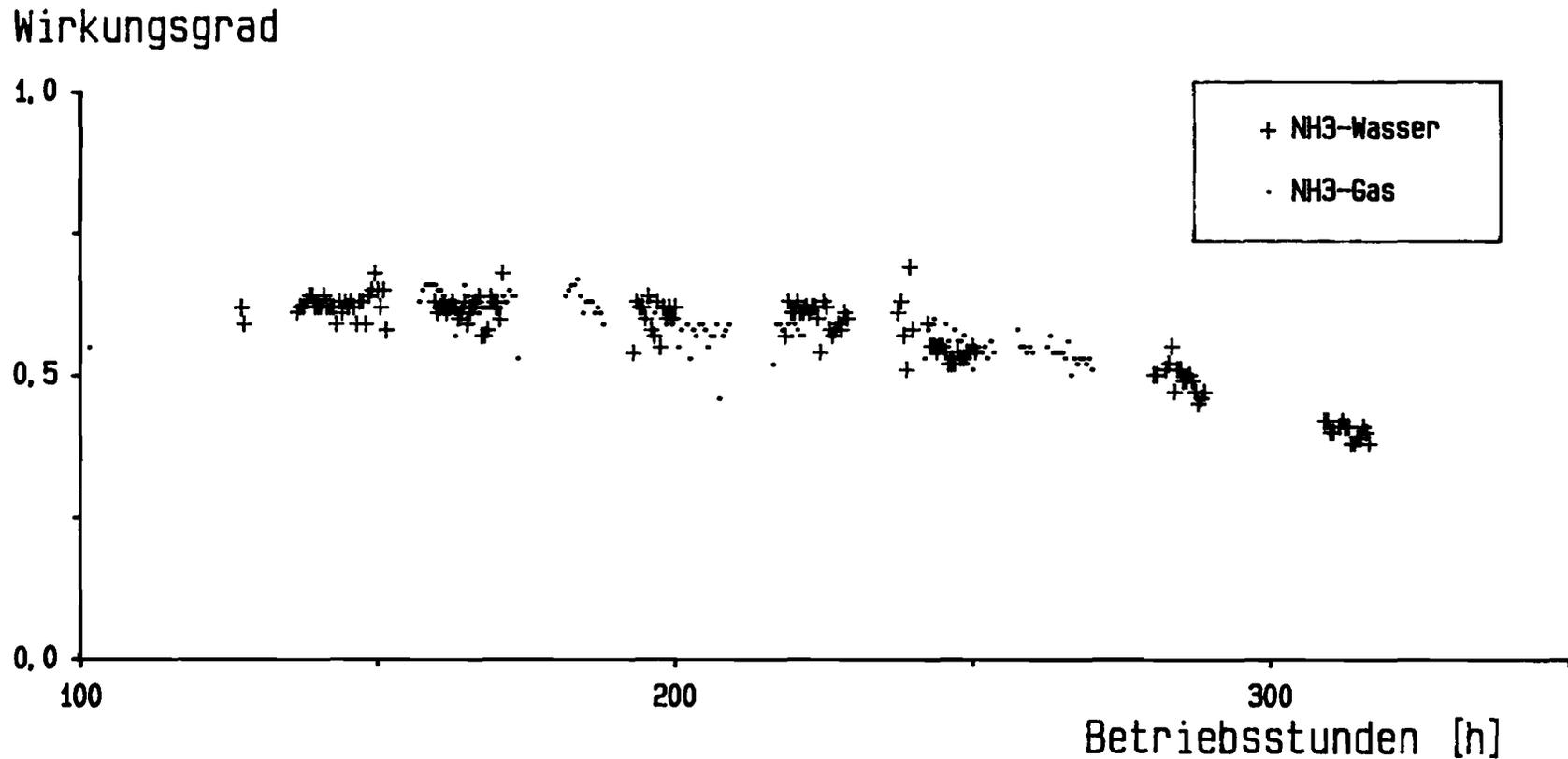


Abb. 15: Katalysatorwirkungsgrade bei Teststrecke A und B in der Betriebszeit 100 bis 350 Stunden

NO_x-Minderung durch die Eindüsung von NH₃-Wasser oder NH₃-Gas

LIS-Berichte Nr. 86 (1989)

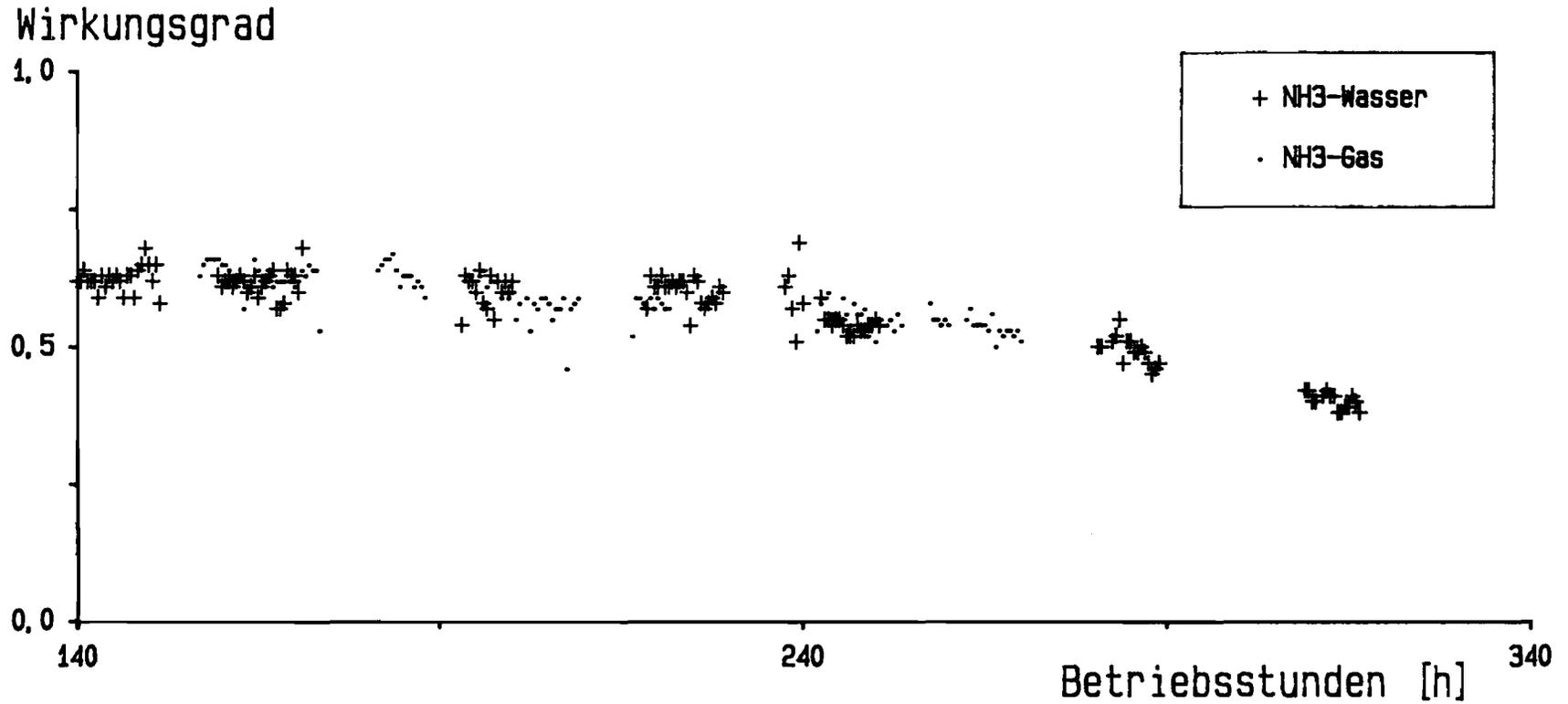
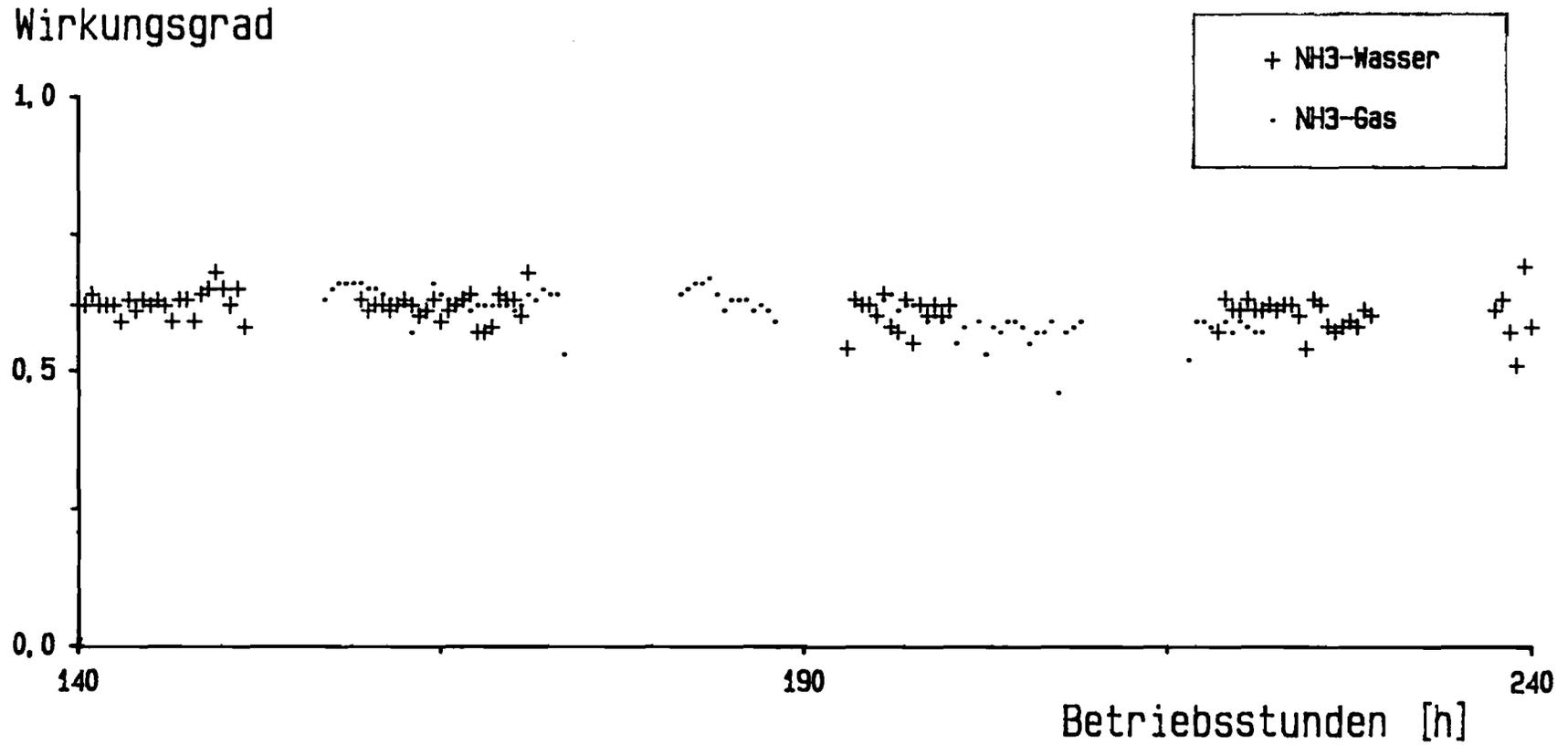


Abb. 16: Katalysatorwirkungsgrade bei Teststrecke A und B in der Betriebszeit 140 bis 340 Stunden

NO_x-Minderung durch die Eindüsung von NH₃-Wasser oder NH₃-Gas



LIS-Berichte Nr. 86 (1989)

Abb. 17: Katalysatorwirkungsgrade bei Teststrecke A und B in der Betriebszeit 140 bis 240 Stunden

NO_x-Minderung durch die Eindüsung von NH₃-Wasser oder NH₃-Gas

Wirkungsgrad

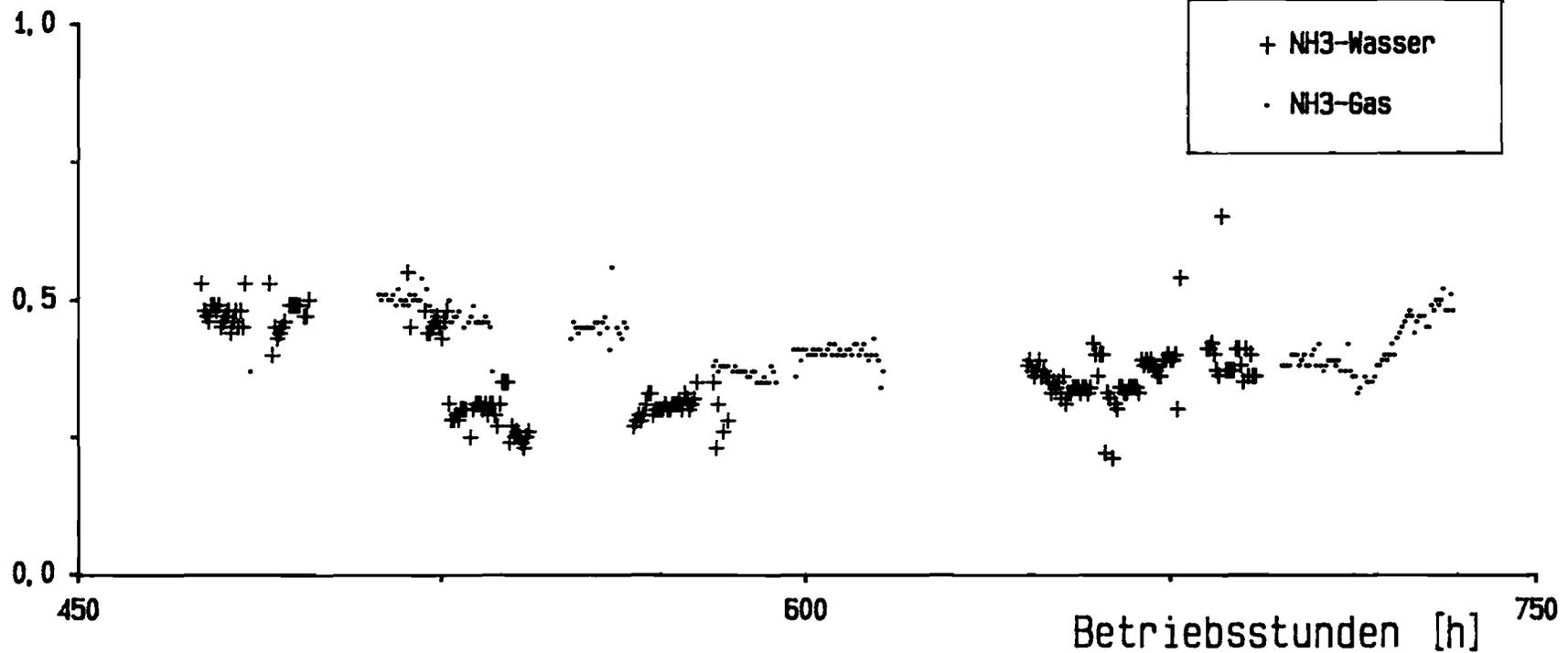


Abb. 18: Katalysatorwirkungsgrade bei Teststrecke A und B in der Betriebszeit 450 bis 750 Stunden

NO_x-Minderung durch die Eindüsung von NH₃-Wasser oder NH₃-Gas

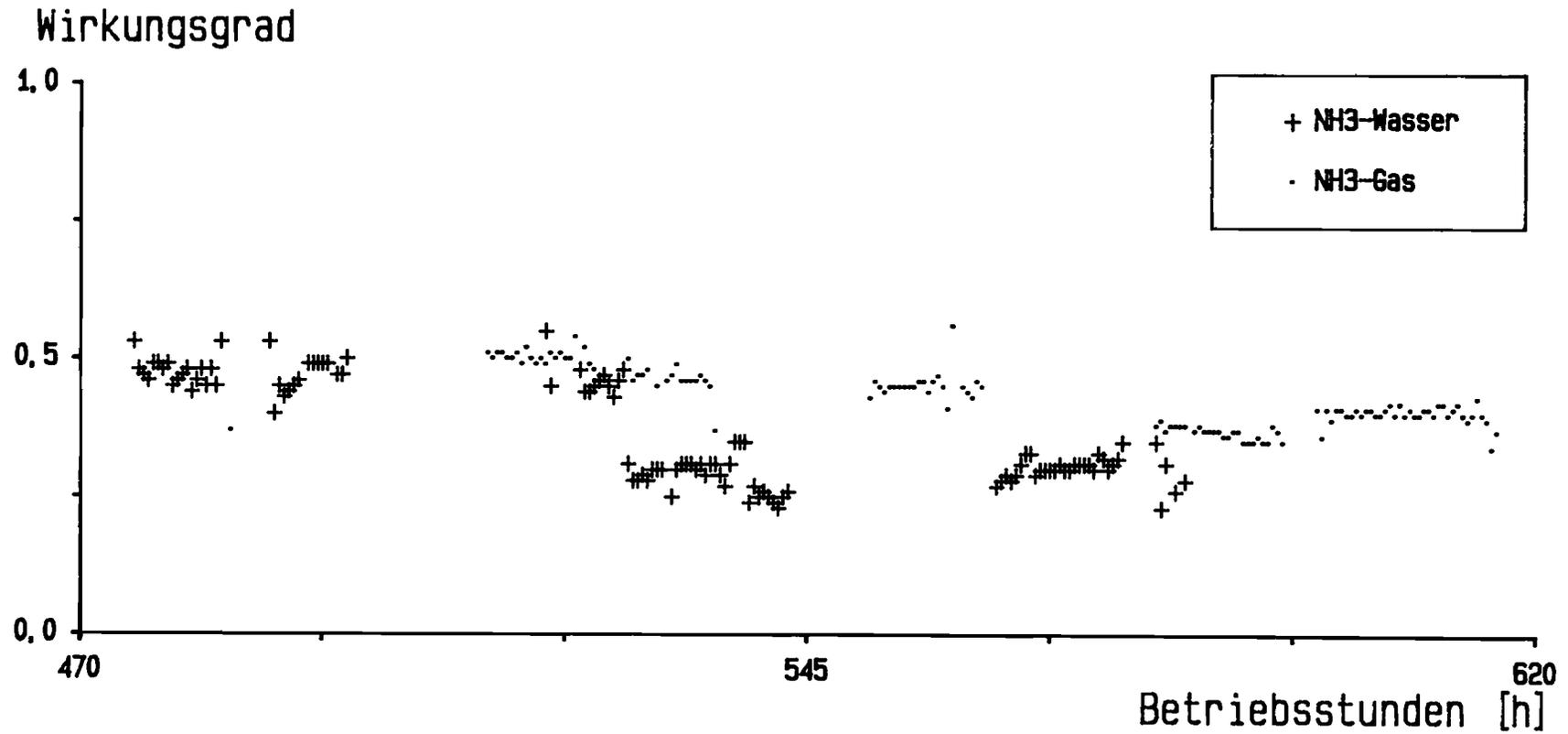
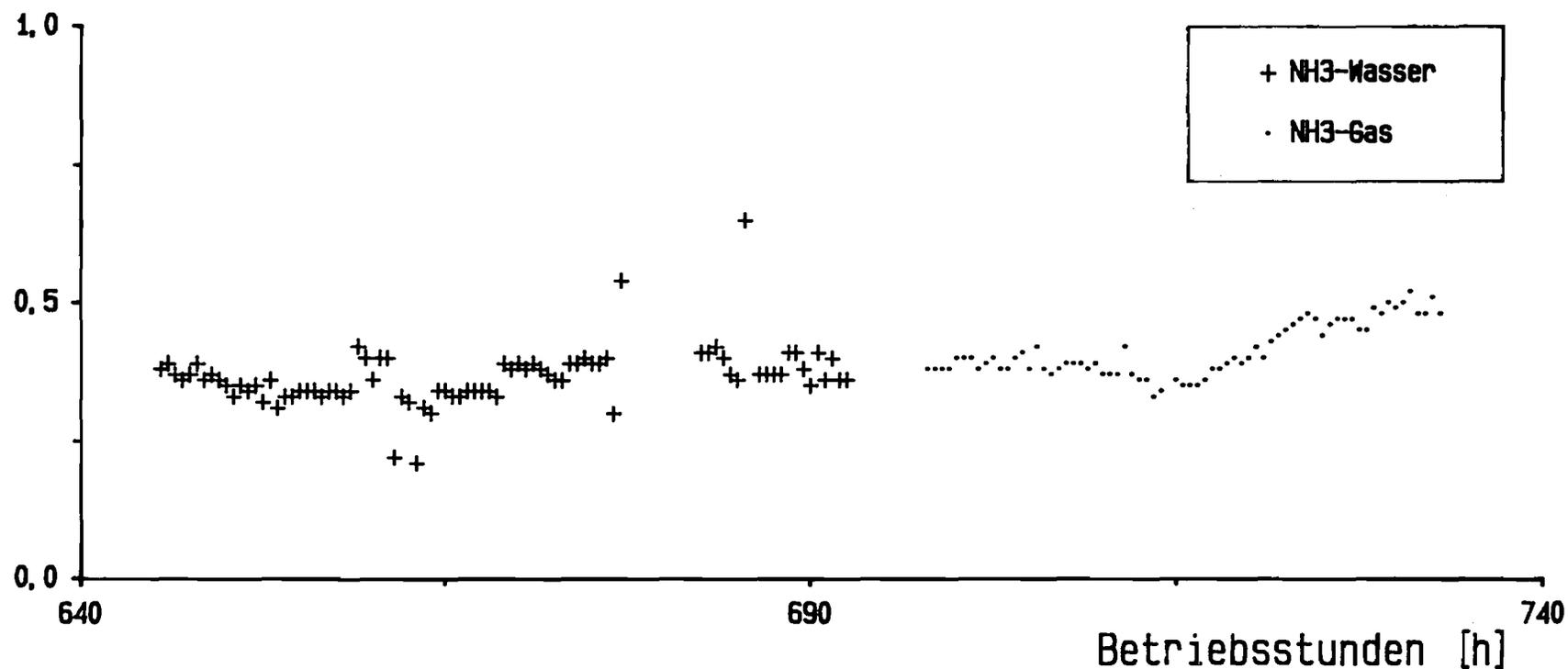


Abb. 19: Katalysatorwirkungsgrade bei Teststrecke A und B in der Betriebszeit 470 bis 620 Stunden

NO_x-Minderung durch die Eindüsung von NH₃-Wasser oder NH₃-Gas

Wirkungsgrad



LIS-Berichte Nr. 86 (1989)

40

Abb. 20: Katalysatorwirkungsgrade bei Teststrecke A und B in der Betriebszeit 640 bis 740 Stunden

5.4 Vergleichsmessungen des Meß- und Prüfdienstes der LIS

An zwei Tagen innerhalb der Betriebszeit wurden an Versuchsstrecke B Messungen vom Meß- und Prüfdienst der LIS durchgeführt. Es handelte sich dabei um Vergleichsmessungen, die dazu dienen sollten, die an der Katalysatortestanlage durch die STEAG AG ermittelten Meßwerte zu überprüfen.

Das zu analysierende Rauchgas (Reingas) wurde in Teststrecke B unterhalb des Katalysators entnommen. Der Stickstoffoxid- und der Sauerstoffgehalt wurde kontinuierlich gemessen. Die Meßwerte wurden von einem Rechner in 10-Minuten- und 30-Minuten-Mittelwerte umgewandelt.

Die Messungen wurden folgendermaßen durchgeführt:

Sauerstoff: Kontinuierliche Messung mit vorgeschaltetem Meßkühler mit Sauerstoff-Analysator SERVOMEX OA 540 (paramagnetischer Effekt), Hersteller Fa. Sybron.

Stickstoffoxide: Kontinuierliche Messung mit vorgeschaltetem Meßgaskühler nach dem Chemolumineszenz-Verfahren (NO und Summe NO/NO_x) mit Beckman 950 A, Hersteller Fa. Beckman.

Abb. 21 zeigt die Meßergebnisse der Vergleichsmessungen der LIS und der kontinuierlichen Messungen der STEAG AG als 30-Minuten-Mittelwerte [6].

Pos.-Nr.	Zeit		Rohgas, STEAG AG	Reingas, STEAG AG	Reingas, LIS	
	Anfang	Ende	NO_x [mg/m^3] ^{*)} (5 % O_2 Bezug)	NO_x [mg/m^3] ^{*)} (5 % O_2 Bezug)	NO_x [mg/m^3] ^{*)} (5 % O_2 Bezug)	
vom 23.2.88	1	10:36	11:06	956	284	274
	2	11:06	11:36	989	289	286
	3	10:36	12:06	968	276	281
	4	12:06	12:36	944	274	279
	5	12:36	13:06	961	234	260
	6	13:06	13:36	932	221	228
	7	13:36	14:06	933	223	223
vom 17.2.88	1	13:34	14:04	921	587	654
	2	14:04	14:34	909	573	604
	3	14:34	14:34	941	607	610

^{*)} NO_x gerechnet als NO_2
im Normzustand (0°C, 1013 mbar)

Abb. 21: Meßwerte der Vergleichsmessungen der LIS und der kontinuierlichen Messungen der Steag AG als 30-Minuten-Mittelwerte [6].

6. Zusammenfassende Darstellung der Untersuchungen und Bewertung

Die Nachrüstung von Kraftwerken mit Stickstoffoxidminderungsanlagen erfordert, daß ab Anfang der 90iger Jahre bundesweit bis zu 10.000 t Ammoniak auf Kraftwerksgeländen gelagert werden müssen. Üblich ist bei den bereits gebauten sowie bei den geplanten Ammoniaklagern die Lagerung des Ammoniaks als druckverflüssigtes Gas. Anforderungen an solche Läger sind u. a. im LIS-Bericht Nr. 71 dargestellt [9].

Die Lagerung von druckverflüssigtem Ammoniak kann an manchen Kraftwerksstandorten, z. B. im innerstädtischen Bereich und in der Nähe von Gewässern, unter störfallrelevanten Aspekten problematisch werden. In solchen Fällen stellt die Lagerung einer wäßrigen Ammoniaklösung eine Alternative dar.

Die Zentralstelle Störfall-Verordnung und gefährliche Stoffe (ZStVO) der LIS hat Untersuchungen durchgeführt, deren Ziel es war, den Einsatz von Ammoniakwasser an Stelle von gasförmigem Ammoniak als Reduktionsmittel in katalytischen DeNO_x -Anlagen an einer Versuchsanlage bei bestimmten technischen Bedingungen zu erproben. Insbesondere sollte untersucht werden, ob und inwieweit der Grad der Stickstoffoxidreduktion durch den gemeinsam mit dem Ammoniak eingedüsten Wasserdampf beeinflußt wird und ob dieser Wasserdampf schädlichen Einfluß auf das Katalysatorverhalten hat. Der Wasserdampfgehalt des Rauchgases erhöht sich bei Einsatz von Ammoniakwasser um ca. 0,2 Prozent.

Die Versuche wurden in der Katalysatorrestanlage der STEAG AG im Kohlekraftwerk Herne durchgeführt. Die seit Sept. 1984 betriebene Anlage ist vor dem Luvo hinter einer Schmelzkammerfeuerung installiert. Die Staubbelastung des Rauchgases beträgt ca. 30 g/m^3 .

Die STEAG-Versuchsanlage hatte insgesamt 5 Katalysatorreststrecken. Eine Teststrecke wurde auf Ammoniakwasser-Versorgung umgestellt. Das Ammoniakwasser wurde in einem der Teststrecke vorgeschalteten Verdampferrohr vollständig verdampft und als Ammoniakwasserdampf-Gemisch zusammen mit Trägerluft in das Rauchgas eingedüst. In einer zweiten Teststrecke, die als Vergleichsstrecke dienen sollte, wurde gasförmiges Ammoniak zusammen mit Trägerluft eingedüst. Um den Einfluß des gemeinsam mit Ammoniak eingedüsten Wasserdampfes beurteilen zu können, wurden beide Teststrecken mit gleichen Katalysatorelementen bestückt und gleichzeitig unter sonst gleichen Versuchsbedingungen betrieben.

Die beiden Teststrecken der Katalysator-testanlage im Kraftwerk in Herne einschließlich der vorhandenen Infrastruktur wurden von Oktober 1987 bis März 1988 bei der STEAG AG, Essen, angemietet. Mit der Auslegung, dem Bau und der Montage des Verdampferrohres für Ammoniakwasser wurde die Fa. Lurgi, Frankfurt, beauftragt. Die Katalysatoren wurden von der Fa. Siemens, Redwitz, kostenlos zur Verfügung gestellt.

Die Planung des gesamten Vorhabens erfolgte durch die LIS. Die Versuche wurden an der Anlage von Mitarbeitern der STEAG AG und der LIS durchgeführt.

Die stufenweise Optimierung der Versuchsstrecke für den Einsatz von Ammoniakwasser erfolgte durch die STEAG AG nach Rücksprache mit der LIS. Dabei waren das Fachwissen und die Erfahrungen aus dem Betrieb der Katalysator-testanlage der STEAG AG sehr hilfreich. Die computererfaßten Meßdaten wurden durch die LIS mit Unterstützung der STEAG AG ausgewertet.

Die Meßergebnisse aus knapp 700 Betriebsstunden zeigen, daß mit Ammoniakwasser gleiche Stickstoffoxidumsatzgrade erreicht werden können wie mit gasförmigem Ammoniak. Der Unterschied zwischen den Abscheidegraden war kleiner fünf Prozentpunkte, wobei bei Ammoniakwasser häufig die niedrigeren Werte gefunden wurden. Zusammenfassend ist festzuhalten, daß

- der Einsatz von Ammoniakwasser in einer katalytischen DeNOx-Versuchsanlage mit ca. 600 m³ Rauchgas/h und einem Staubgehalt des Rauchgases von 30 g/m³ in 700 Betriebsstunden erfolgreich durchgeführt werden konnte,
- Probleme zu erwarten sind, wenn Wasser zusammen mit Staub in den Katalysator gelangt,
- Ammoniakwasser einschließlich seines Wasseranteils eingesetzt werden kann, wenn die vollständige Verdampfung des Wassers vor Eintritt in den Katalysator sichergestellt ist.

In jüngster Zeit haben sich neben den Stadtwerken Duisburg weitere Kraftwerksbetreiber für den Einsatz von Ammoniakwasser entschieden. Ein Betreiber beabsichtigt, in zwei Kohlekraftwerken Ammoniakwasser einzusetzen. Die katalytischen DeNOx-Anlagen befinden sich in diesen Fällen hinter der Rauchgasentschwefelungsanlage. Des weiteren ist in drei Kohlekraftwerken im norddeutschen Raum der Einsatz von Ammoniakwasser geplant. Hierbei sind die katalytischen DeNOx-Anlagen vor dem Luftvorwärmer angeordnet.

Anhang I:Eigenschaften von Ammoniak [8]Physikalische Daten:

Molgewicht	17	g/mol
Molvolumen (0°C, 101,3kPa)	22,08	l/mol
Dichte (Gas, 0°C, 101,3kPa)	0,771	kg/m ³
Schmelztemperatur (101,3kPa)	-77,71	°C
Siedetemperatur (101,3kPa)	-33,43	°C
Verdampfungswärme (101,3kPa)	1370	kJ/kg

Dampfdruck von NH₃ in Abhängigkeit von der Temperatur:

Temperatur [°C]	0	10	20	30	40	50
Dampfdruck [kPa]	429,34	614,86	857,08	1166,6	1554,6	2033,0

Löslichkeit von NH₃ in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur:

Temperatur [°C]	0	10	20	30	40	50
NH ₃ in gesättigten wäßrigen Lösungen [Gew%]	47,2	40,7	34,1	29,0	25,3	22,2

Dichte einer 25-Gew.-%-igen wäßrigen NH₃-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur:

Temperatur [°C]	-10	0	5	10	15	20
Dichte [kg/m ³]	922,4	917,5	915,1	912,6	909,9	907,1

Chemische Reaktionen:

Ammoniak reagiert u. a. mit Sauerstoff explosionsartig. Ammoniakdämpfe können mit Luft explosionsfähige Gemische bilden.

Explosionsgrenzen in Luft	15 - 28 Vol.% NH ₃
Zündtemperatur	630 °C

Buntmetalle wie Kupfer, Zink und deren Legierungen werden von Ammoniak sehr stark angegriffen. Ammoniak kann Spannungsrißkorrosion verursachen.

Anhang II:Handelsformen von Ammoniak [8]*Ammoniak flüssig:*

	NH_3	$\text{H}_2\text{O}^{1)}$
Qualität:	[Gew. %]	[Gew. %]
technisch rein	99,9	0,1
besonders gereinigt	99,98	0,01

1) Höhere Wassergehalte bis 0,2 Gew. % sollen der Spannungsrißkorrosion entgegenwirken.

Wäßrige Ammoniaklösung:

Salmiakgeist technisch rein mit 25 Gew. % NH_3 und mit 30 - 32 Gew. % NH_3 .

Verzeichnis der Abbildungen

	<i>Seite</i>
Abb. 1 Kohle- und Rauchgasdaten	13
Abb. 2 Verfahrensschema der Katalysatorortestanlage	14
Abb. 3 Vereinfachtes Schema der Teststrecke A und der erweiterten Teststrecke B	16
Abb. 4 Fließbild der erweiterten Teststrecke B	17
Abb. 5 Schematische Darstellung der Eindüsung von Ammoniakwasser in das Verdampferrohr	19
Abb. 6 Zugabe des Ammoniak-Wasserdampf-Luftgemisches bei Teststrecke B	20
Abb. 7 Teststrecke mit 4 Wabenkatalysatoren	21
Abb. 8 Technische Daten einer Katalysatoranlage	22
Abb. 9 Meßstrecke zur Rauchgasanalyse	25
Abb. 10 Ausschnitt aus dem Datenprotokoll der STEAG AG	28
Abb. 11 Katalysatorwirkungsgrade bei Teststrecke A und B über die gesamte Betriebszeit	29
Abb. 12 Übersicht zu den Abbildungen 13 - 20	30
Abb. 13 Katalysatorwirkungsgrade bei Teststrecke A u. B in der Betriebszeit 0 bis 70 Stunden	33
Abb. 14 Katalysatorwirkungsgrade bei Teststrecke A u. B in der Betriebszeit 0 bis 100 Stunden	34
Abb. 15 Katalysatorwirkungsgrade bei Teststrecke A u. B in der Betriebszeit 100 bis 350 Stunden	35
Abb. 16 Katalysatorwirkungsgrade bei Teststrecke A u. B in der Betriebszeit 140 bis 340 Stunden	36
Abb. 17 Katalysatorwirkungsgrade bei Teststrecke A u. B in der Betriebszeit 140 bis 240 Stunden	37
Abb. 18 Katalysatorwirkungsgrade bei Teststrecke A u. B in der Betriebszeit 450 bis 750 Stunden	38
Abb. 19 Katalysatorwirkungsgrade bei Teststrecke A u. B in der Betriebszeit 470 bis 620 Stunden	39
Abb. 20 Katalysatorwirkungsgrade bei Teststrecke A u. B in der Betriebszeit 640 bis 740 Stunden	40
Abb. 21 Meßwerte der Vergleichsmessungen der LIS und der kontinuierlichen Messungen der STEAG AG als 30-Minuten-Mittelwerte	42

Literaturverzeichnis

- [1] Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissions-
schutzgesetzes (Verordnung über Großfeuerungsanlagen
- 13. BImSchV) vom 22. Juni 1983
- [2] G. Fleischer
"Was ist schon Ammoniak?"
Sicherheitsingenieur 11/87
- [3] Zwölfte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissions-
schutzgesetzes (Störfall-Verordnung) - 12. BImSchV -
vom 19. Mai 1988 BGBl. I S. 626
- [4] K. Hannes, A. Eichholtz
"Erfahrungen der STEAG AG mit Versuchsanlagen zur Stick-
oxidminderung"
Anwenderreport Rauchgasreinigung
- [5] Prospekt der Fa. Siemens
"DeNOx-Katalysatoren für Kraftwerke" vom Mai 1987
- [6] Meßbericht des Meß- und Prüfdienstes der LIS vom 01.03.88
- [7] B. Schärer, N. Haug
"Kosten der NOx-Emissionsminderung bei Kraftwerken"
Technische Mitteilungen 80. Jg., H.9, Nov./Dez. 1987
- [8] Technische Information zu Ammoniak
BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen
Stand Juni 1987
- [9] H. Wefers, H. Katzer
"Zusammenstellung von zusätzlichen sicherheitstechnischen
Anforderungen an Anlagen zur Lagerung von druckverflüssig-
tem Ammoniak in Kraftwerken"
LIS-Berichte der Landesanstalt für Immissionsschutz
Nordrhein-Westfalen, Heft 71 (1987), 52 S.

Die LIS-Berichte haben spezielle Themen aus den wissenschaftlichen Untersuchungen der LIS zum Gegenstand. Die in der Regel umfangreichen Texte sind nur in begrenzter Auflage vorrätig. Sie werden - soweit nicht vergriffen - Interessenten auf Anforderung kostenlos zur Verfügung gestellt. Alle LIS-Berichte - auch die vergriffenen - stehen Interessenten in zahlreichen Universitäts- und Hochschulbibliotheken zur Einsichtnahme und Ausleihe zur Verfügung.

Anforderungen sind zu richten an die



- Berichte-Nr. 1: KRAUTSCHEID, S. und P. NEUTZ:
(vergriffen) LIDAR zur Fernüberwachung von Staubemissionen.
- Nachweis der Kalibrierfähigkeit eines LIDAR-Systems - (1978).
- Berichte-Nr. 2: BUCK, M.:
(vergriffen) Die Bedeutung unterschiedlicher Randbedingungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität (1978).
- Berichte-Nr. 3: SCHEICH, G.:
(vergriffen) Entwicklung und Anwendung von Ausbreitungsmodellen und Luftüberwachungsprogramme in den USA (1979).
- Berichte-Nr. 4: SPLITTGERBER, H. und K.H. WIETLAKE:
(vergriffen) Ermittlung der Luftschalldämmung von Bauelementen für Industriebauten am Bau (1979).
- Berichte-Nr. 5: SPLITTGERBER, H.:
(vergriffen) Zur Problematik der Meßgrößen und Meßwerte bei Erschütterungsimmissionen (1979).
- Berichte-Nr. 6: STRAUCH, H. und K.H. GOLDBERG:
(vergriffen) Ermittlung der Dämmwirkung von Dachentlüftern für Werkshallen im Einbauzustand unter Berücksichtigung der baulichen Nebenwege (1979).
- Berichte-Nr. 7: KRAUSE, G.M.H., B. PRINZ UND K. ADAMEK:
(vergriffen) Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Falschfarbenfotografie für die Aufdeckung und Dokumentation von Immissionswirkungen auf Pflanzen (1980).
- Berichte-Nr. 8: WIETLAKE, K.H.:
(vergriffen) Erschütterungsminderung durch "Direktabfederung" von Schabotte-Schmiedehämmern (1980).
- Berichte-Nr. 9: STRAUCH, H.:
(vergriffen) Methoden zur Aufstellung von Lärminderungsplänen (1980).
- Berichte-Nr. 10: HILLEN, R.:
(vergriffen) Untersuchung zur flächenbezogenen Geräuschbelastungs-Kennzeichnung -Ziele, Methodik, Ergebnisse- (1980).
- Berichte-Nr. 11: MANNS, H., H. GIES und W. STRAMPLAT:
(vergriffen) Erprobung des Staub-Immissionsmeßgerätes PH62I für die kontinuierliche Bestimmung der Schwebstoffkonzentration in Luft (1980).
- Berichte-Nr. 12: GIEBEL, J.:
(vergriffen) Verhalten und Eigenschaften atmosphärischer Sperrschichten (1981).
- Berichte-Nr. 13: BRÖKER, G., H. GLIWA und E. MEURISCH:
(vergriffen) Abscheidegrade von biologisch- und chemisch-aktiven Aggregaten zur Desodorierung osmogener Abluft von Tierkörperbeseitigungsanlagen (1981).

- Berichte-Nr. 14: BRANDT, C.J.:
(vergriffen) Untersuchungen über Wirkungen von Fluorwasserstoff auf Lolium Multiflorum und andere Nutzpflanzen (1981).
- Berichte-Nr. 15: WELZEL, K. und H.D. WINKLER:
(vergriffen) Emission und interner Kreislauf von Thallium bei einem Drehrohfen mit Schwebegaswärmeaustauscher zur Herstellung von Portlandzementklinker unter Einsatz von Purpurez als Eisenträger. - 1. Bericht - (1981).
- Berichte-Nr. 16: PRINZ, B. und E. KOCH:
(vergriffen) Umweltpolitik und technologische Entwicklung in der VR China (1984).
- Berichte-Nr. 17: BRÖKER, G. und H. GLIWA:
(vergriffen) Untersuchungen zu den Dioxin-Emissionen aus den kommunalen Hausmüllverbrennungsanlagen in Nordrhein-Westfalen (1982).
- Berichte-Nr. 18: BUCK, M., H. IXFELD und K. ELLERMANN:
Die Entwicklung der Immissionsbelastung in den letzten 15 Jahren in der Rhein-Ruhr-Region (1982).
- Berichte-Nr. 19: PFEFFER, H.U.:
(vergriffen) Das Telemetrische Echtzeit-Mehrkomponenten-Erfassungssystem TEMES zur Immissionsüberwachung in Nordrhein-Westfalen (1982).
- Berichte-Nr. 20: BACH, R.W.:
(vergriffen) Über Schätzfunktionen zur Bestimmung hoher Quantile der Grundgesamtheit luftverunreinigender Schadstoffkonzentrationen aus Stichproben (1982).
- Berichte-Nr. 21: STRAUCH, H.:
(vergriffen) Hinweise zur Anwendung flächenbezogener Schalleistungspegel (1982).
- Berichte-Nr. 22: SPLITZGERBER, H.:
(vergriffen) Verfahren zur Auswertung von Erschütterungsmessungen und zur Beurteilung von Erschütterungsimmissionen (1982).
- Berichte-Nr. 23: KRAUSE, G.M.H.:
(vergriffen) Immissionswirkungen auf Pflanzen - Forschungsschwerpunkte in den Vereinigten Staaten von Amerika. Bericht über eine Reise in die USA und die Teilnahme am 13. Air Pollution Workshop in Ithaca, N. Y., in der Zeit vom 02.05.-24.05.1981 (1982).
- Berichte-Nr. 24: KÜLSKE, S.:
(vergriffen) Analyse der Periode sehr hoher lokaler Schadstoffbelastungen im Ruhrgebiet vom 15.01.1982 bis 20.01.1982 (1982).
- Berichte-Nr. 25: VAN HAUT, H. und G.H.M. KRAUSE:
(vergriffen) Wirkungen von Fluorwasserstoff-Immissionen auf die Vegetation (1982).
- Berichte-Nr. 26: KOCH, E., V. THIELE, J. GIEBEL, H. STRAUCH und P. ALTENBECK:
(vergriffen) Empfehlungen für die problemgerechte Erstellung von Immissionsschutzgutachten in Bauleitplanverfahren (1982).
- Berichte-Nr. 27: MANNS, H., H. GIES und G. NITZ:
(vergriffen) Verbesserung der Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit von Messungen zur Ermittlung aromatischer Kohlenwasserstoffe in der Außenluft (1982).
- Berichte-Nr. 28: PRINZ, B., G.M.H. KRAUSE und H. STRATMANN:
Vorläufiger Bericht der Landesanstalt für Immissionsschutz über Untersuchungen zur Aufklärung der Waldschäden in der Bundesrepublik Deutschland (1982).
- Berichte-Nr. 29: GIEBEL, J.:
(vergriffen) Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen Sperrschichthöhen und Immissionsbelastung (1983).

- Berichte-Nr. 30: MANN, H. und H. GIES:
Ergebnisse der Laborprüfung und Optimierung des meßtechnischen Teiles der Ozon-
Meßplätze im Meßnetz LIMES-TEMES (1983).
- Berichte-Nr. 31: BEINE, H., R. SCHMIDT UND M. BUCK:
(vergriffen) Ein Meßverfahren zur Bestimmung des Schwefelsäure- und Sulfatgehaltes in Luft
(1983).
- Berichte-Nr. 32: BEIER, R. und P. BRUCKMANN:
Messung und Analyse von Kohlenwasserstoff-Profilen im Rhein-Ruhrgebiet (1983).
- Berichte-Nr. 33: FRONZ, W.:
(vergriffen) Ermittlung von Verkehrsrgeräusch-Immissionen
- zum tageszeitlichen Verlauf des Geräuschpegels und des Verkehrsaufkommens an
Bundes- und Sammelstraßen (1983).
- Berichte-Nr. 34: BRÖKER, G.:
Zusammenfassende Darstellung der Emissionssituation in Nordrhein-Westfalen und
der Bundesrepublik Deutschland für Stickstoffoxide (1983).
- Berichte-Nr. 35: PIORR, D. und R. HILLEN:
Veränderung akustischer Kenngrößen infolge der nächtlichen Abschaltung von
Lichtsignalanlagen (1983).
- Berichte-Nr. 36: BUCK, M., H. IXFELD und K. ELLERMANN:
(vergriffen) Benzol-Immissionsmessungen im Lande Nordrhein-Westfalen (1983).
- Berichte-Nr. 37: BACH, R.-W. und H. STRATMANN:
Untersuchungen zur Bestimmung der Aufnahme rate des IRMA-Gerätes bei verschiedenen
Anströmverhältnissen (1983).
- Berichte-Nr. 38: WIETLAKE, K.H.:
(vergriffen) Beurteilung und Minderung tieffrequenter Geräusche (1983).
- Berichte-Nr. 39: STRAUCH, H. und K. SCHWENGER:
(vergriffen) Geräusche und Erschütterungen, verursacht durch elektrisch angetriebene
Wärmepumpen (1983).
- Berichte-Nr. 40: BRÖKER, G. und B. SCHILLING:
Schwermetallemissionen bei der Verbrennung kommunaler Klärschlämme (1983).
- Berichte-Nr. 41: HILLEN, R.:
(vergriffen) Über Möglichkeiten zur Verbesserung der Qualität von Schießgeräuschmessungen im
Immissionsbereich (1983).
- Berichte-Nr. 42: KLEIN, M.:
(vergriffen) Untersuchung zur Schallausbreitung im Freien - Ziele, Physik der
Schallausbreitung, Vorgehensweise, Ergebnisse - (1983).
- Berichte-Nr. 43: PFEFFER, H.-U., S. KÜLSKE und R. BEIER:
(vergriffen) Jahresbericht 1981 über die Luftqualität an Rhein und Ruhr.
Ergebnisse aus dem telemetrischen Immissionsmeßnetz TEMES in Nordrhein-Westfalen.
(1984)
- Berichte-Nr. 44: BUCK, M., H. IXFELD und R. BEIER:
Immissionsbelastung durch Fluor-Verbindungen in der Nachbarschaft der
Aluminiumhütte LMG in Essen. (1984).
- Berichte-Nr. 45: STRAUCH, H. und R. HILLEN:
(vergriffen) Geräuschimmissionen in Großstädten; Flächenbezogene Kennzeichnung dieser
Geräuschimmissionen (1984).
- Berichte-Nr. 46: BUCK, M. und P. BRUCKMANN:
(vergriffen) Air quality surveillance in the Federal Republic of Germany (1984).

- Berichte-Nr. 47: BEIER, R.:
Kohlenwasserstoffbelastung in Ahlen - eine statistische Analyse -. (1984)
- Berichte-Nr. 48: SCHADE, H.:
(vergriffen) Prognose der Schadstoffemissionen aus Verbrennungsanlagen im Belastungsgebiet Rheinschiene-Süd für die Jahre 1985 und 1990. (1984)
- Berichte-Nr. 49: STRATMANN, H.:
Wirkungen von Luftverunreinigungen auf die Vegetation.
Bewertung der Luftanalyse auf der Grundlage weiterentwickelter Dosis-
Wirkungsbeziehungen für Schwefeldioxid und Ozon zur Ursachenaufklärung der
neuartigen Waldschäden. (1984)
- Berichte-Nr. 50: GOLDBERG, K.H.:
(vergriffen) Untersuchungen zu Schießlärmminderungen, dargestellt an Fallbeispielen. (1984)
- Berichte-Nr. 51: HERPERTZ, E., J. ASSMANN, D. KRANE, E. HARTMANN, B. STECK, E. BREWIG und
(vergriffen) J. KROCHMANN:
Messen und Beurteilen von Lichtimmissionen (1984).
- Berichte-Nr. 52: Pfeffer, H.-U.:
(vergriffen) Qualitätssicherung in automatischen Immissionsmeßnetzen.
Teil 3: Ringversuche der staatlichen Immissions- Meß- und Erhebungsstellen in der
Bundesrepublik Deutschland (STIMES).
Ergebnisse für die Komponenten SO₂, NO_x, O₃ und CO. (1984).
- Berichte-Nr. 53: BEIER, R.:
(vergriffen) Zur Planung und Auswertung von Immissionsmessungen gemäß TA-Luft 1983. (1985).
- Berichte-Nr. 54: BRÖKER, G. und H. GLIWA:
Polychlorierte Dibenzo-Dioxine und Furane in den Filterstäuben und Schlacken der
zwölf Hausmüllverbrennungsanlagen in Nordrhein-Westfalen sowie einiger
Sondermüllverbrennungsanlagen. (1985).
- Berichte-Nr. 55: KÜLSKE, S., J. GIEBEL, H.-U. PFEFFER und R. BEIER:
ANALYSE der Smoglage vom 16. bis 21. Januar 1985 im Rhein-Ruhr-Gebiet.
Teil 1: Text- und Bildband. (1985).
Teil 2: Meßergebnisse. (1985).
- Berichte-Nr. 56: SPLITTGERBER, H., M. KLEIN und P. NEUTZ:
Untersuchungen zur Ermittlung der Wahrnehmungsschwelle bei Einwirkung von
Erschütterungen auf den Menschen - Beschreibung der Versuchsanlage - (1985).
- Berichte-Nr. 57: PRINZ, B., J. HRADETSKY, H.-U. PFEFFER, H.W. ZÖTTL und H.-K. LICHTENTHALER:
(vergriffen) Forschungsergebnisse zur Problematik der neuartigen Waldschäden. (1985).
- Berichte-Nr. 58: GIEBEL, J. und W. STRAMPLAT:
Untersuchung über die Eignung des Korrelationspektrometers Cospec V zur
Bestimmung des Transportes von Schwefeldioxid bzw. Stickstoffdioxid. (1986).
- Berichte-Nr. 59: PRINZ, B., D. SCHWELA, E. KOCH, S. GANSER und T. EIKMANN:
(vergriffen) Untersuchungen zum Einfluß von Luftverunreinigungen auf die Häufigkeit von
Pseudokrupperkrankungen im Stadtgebiet Essen. (1986).
- Berichte-Nr. 60: MANNS, H. und H. GIES:
Ergebnis der Erprobung des automatischen Ozon-Meßgerätes Dasibi, Typ 1008 AH
(1986).
- Berichte-Nr. 61: SPLITTGERBER, H.:
(vergriffen) Messung und Beurteilung von Erschütterungsimmissionen - Vergleich verschiedener
Verfahren - (1986).
- Berichte-Nr. 62: BUCK, M. und P. KIRSCHMER:
(vergriffen) Immissionsmessungen polychlorierter Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzofurane in
Nordrhein-Westfalen. (1986).
- Berichte-Nr. 62: BUCK, M. und P. KIRSCHMER:
Measurements of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Outdoor
Air. (Übersetzung des 1986 erschienenen LIS-Berichtes Nr. 62).
(1987).

- Berichte-Nr. 63: GIEBEL, J.:
Untersuchung über die praktische Anwendung eines numerischen Ausbreitungsmodells
(K-Modell) für die Praxis der Immissions-Simulation. (1986)
- Berichte-Nr. 64: WINKLER, H.D.:
(vergriffen) Thalliumemissionen bei der Zementherstellung - Ursachen und Minderungsmaßnahmen -
(1986).
- Berichte-Nr. 65: WIETLAKE, K.H.:
(vergriffen) Erschütterungseinwirkung durch Exzenter-Schmiedepressen und ihre Minderung durch
Direktabfederung.
(1986)
- Berichte-Nr. 66: Viertes Symposium über die Technik der Kernreaktorfernüberwachungssysteme am
8. und 9.10.1986 in der LIS, Essen.
(1986).
- Berichte-Nr. 67: ASSMANN, H.:
(vergriffen) Hinweise zur Prognose von Geräuschimmissionen im Rahmen von Genehmigungsverfahren
nach dem Bundes-Immissionschutzgesetz.
(1986)
- Berichte-Nr. 68: MANNS, H. und H. GIES:
(vergriffen) Erprobung des Schwebstaubmeßgerätes FH 62 I 3 m³/h für die automatisierte Immis-
sionsmessung.
(1986)
- Berichte-Nr. 69: BEINE, H.:
Phosphorsäureester und verwandte Verbindungen - Umweltrelevanz und luftanalyti-
sche Bestimmung.
(1987)
- Berichte-Nr. 70: BUCK, M. und H.-U. PFEFFER:
Air quality surveillance in the state North-Rhine-Westphalia
(Federal Republic of Germany).
(1987)
- Berichte-Nr. 71: WEPERS, H. und H. KATZER:
Zusammenstellung von zusätzlichen sicherheitstechnischen Anforderungen an Anlagen
zur Lagerung von druckverflüssigtem Ammoniak in Kraftwerken.
(1987)
- Berichte-Nr. 72: BEIER, R., J. KOHLERT und M. BUCK:
(vergriffen) Entwicklung der Immissionsbelastung in der Umgebung der Aluminiumhütte im Essener
Norden in den Jahren 1984-1986.
(1987)
- Berichte-Nr. 73: SCHADE, H.:
(vergriffen) Erstellung eines Emissionskatasters und einer Emissionsprognose für Feuerungsan-
lagen im Sektor Haushalte und Kleinverbraucher des Belastungsgebietes Ruhrgebiet
Ost.
(1987)
- Berichte-Nr. 74: BEIER, R. und M. BUCK:
Möglichkeit und Grenzen der Nutzung von Luftqualitätsdaten aus diskontinuierli-
chen Messungen gemäß TA-Luft.
(1988)
- Berichte-Nr. 75: KOCH, E. und P. ALTENBECK:
Prinzipien des prophylaktischen Immissionsschutzes.
(1988)
- Berichte-Nr. 76: J. GIEBEL:
Eine vereinfachte Methode zur Immissionsimulation.
(1988)
- Berichte-Nr. 77: KÜLSKE, S., R. BEIER und H.-U. PFEFFER:
Die Smoglage vom 14. bis 22. Januar 1987 in Nordrhein-Westfalen und ihre
Ursachen.
(1988)

- Berichte-Nr. 78: GEJEKE, K.-J. und H. NIESENHAUS:
Bestimmung von Benzol in Abgasen. (1988).
- Berichte-Nr. 79: WIETLAKE, K.-H.:
Geräuschminderung durch Teilkapselung von Schmiedehämmern. (1988).
- Berichte-Nr. 80: KRAUSE, G.H.M. und B. Prinz:
Experimentelle Untersuchungen der LIS zur Aufklärung möglicher Ursachen der
neuartigen Waldschäden. (1988). (in Vorbereitung)
- Berichte-Nr. 81: GOLDBERG, K.H.:
Untersuchungen zur Geräuschemission und -ausbreitung von Schußsignalen bei
Klein-Kaliberschießständen. (1988).
- Berichte-Nr. 82: BUCK, M und K. ELLERMANN:
Die Immissionsbelastung durch Benzol in Nordrhein-Westfalen. (1988).
- Berichte-Nr. 83: WEFERS, H., S. DELLING und T. SCHULZ:
Hinweise zur Erstellung und Prüfung von betrieblichen Alarm- und Gefahrenab-
wehrplänen nach der Störfall-Verordnung. (1988).
- Berichte-Nr. 84: WEFERS, H., T. SCHULZ und R. JOHN:
Hinweise und Suchstrategien zu den Stoffen der Störfall-Verordnung. (1988).
- Berichte-Nr. 85: KRAUSE, G.H.M.:
Untersuchungen zum Vegetationszustand im Umgebungsbereich der nordrhein-west-
fälischen Aluminiumhütten mit Hilfe der Falschfarbenfotografie. (1988).