

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

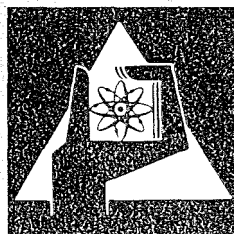
August 1976

KFK 2318 UF

Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik

**Untersuchungen zur katalytischen Oxidation von
Schwefeldioxid an Aerosolen unter atmosphärischen
Bedingungen**

G. Haury



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M
K A R L S R U H E

Laboratorium für Aerosolphysik
und Filtertechnik

KFK 2318 UF

Untersuchungen zur katalytischen Oxidation
von Schwefeldioxid an Aerosolen unter atmos-
phärischen Bedingungen

von

G. Haury

Juni 1976

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Zusammenfassung

Die Wirkung von Mangansulfat-Aerosolen und Flugstäuben eines kohlebeheizten Großkessels als Katalysatoren für die Oxidation von Schwefeldioxid unter atmosphärischen Bedingungen wurde experimentell untersucht. In zwei Behältern (450 bzw. 4500 l) wurden bei SO_2 -Konzentrationen bis 5 mg/m^3 und Aerosolmassenkonzentrationen bis 25 mg/m^3 die Parameter der Oxidationsreaktion als Funktion der relativen Feuchte und der Temperatur bestimmt.

Als wichtigste Reaktionsparameter wurden die Reaktionsgeschwindigkeit und die durch die Wirkung der Reaktionsprodukte begrenzte Kapazität für die Oxidation von SO_2 ermittelt.

Im untersuchten Temperaturbereich (16.5 bis 51.0°C) wurde keine Abhängigkeit dieser Reaktionsparameter von der Gastemperatur festgestellt. Die relative Feuchte hatte hingegen im Bereich zwischen 18.0 und 92.5% einen starken Einfluß auf die Reaktionsparameter. Die Ursachen für diesen Einfluß werden an Hand von Messungen und Rechnungen zur Partikelstruktur diskutiert.

Auf der Basis der experimentellen Ergebnisse, statistischer meteorologischer Daten und realistischer Emissionswerte wurde mit Hilfe eines Rauchfahnenmodells die Oxidationsgeschwindigkeit von SO_2 in Rauchfahnen bei verschiedenen meteorologischen Situationen berechnet.

Es ergibt sich daraus, daß in der Rauchfahne eines kohlebeheizten Großkessels wegen des kleinen Wasserdampfgehaltes des Rauchgases nur selten mit den extrem hohen relativen Feuchten (über 95 %) zu rechnen ist, die von anderen Autoren als Ursache für große SO_2 -Oxidationsgeschwindigkeiten in der Rauchfahne angenommen wurden. Die Messungen und Rechnungen dieser Arbeit deuten darauf hin, daß außer der heterogenen Katalyse des Flugstaubs und der homogenen Photooxidation ein kombinierter Effekt (heterogene photoinduzierte Elektronen-Transfer-Reaktionen) eine bisher unterschätzte Rolle bei der Umwandlung von SO_2 in der Atmosphäre spielt.

Abstract

Investigations on the Catalytic Oxidation of Sulfurdioxide by Aerosols under atmospheric conditions

The catalytic activity of manganese-sulfate-aerosols and dust-particles of a great coal-fired power station on the oxidation of sulfurdioxide under atmospheric conditions was investigated experimentally. In two containers (450, 4500 l respectively) and with SO_2 -concentrations up to 5 mg/m^3 and aerosol-mass-concentrations up to 25 mg/m^3 the parameters of reaction were determined as function of relative humidity and temperature.

As the most important parameters of reaction the reaction rate and the catalytic capacity of aerosols were found out.

In the investigated range of temperature (16.5 to 51.0°C) there was found no dependence of these parameters of reaction on variations of gas-temperature. However, between 18.0 and 92.5 % the relative humidity had a great influence on the parameter of reaction. The causes of this influence will be discussed by means of measurements and calculations concerning the particle structure.

Based on the experimental results, statistical meteorological data and realistic emission values, the oxidation rate of SO_2 in stack plumes at different meteorological situations was calculated by means of a stack plume model.

It is shown that in stack plumes of coal-fired power station only seldom the extremely high humidities (more than 95 %) are reached which other authors assumed to be the reason for great SO_2 -oxidation rates within the stack plume. The measurements and calculations of this report show that in addition to heterogeneous catalysis by the dust-particles and the homogeneous photo-oxidation a combined effect (heterogeneous photo-induced electron-transfer-reactions) has an important influence on the oxidation of SO_2 in atmosphere.

<u>Inhalt</u>	<u>Seite</u>
Zusammenfassung	
1. Einleitung	- 1 -
2. Stand der Kenntnis und offene Probleme	- 2 -
2.1 Stand der Kenntnis	- 3 -
2.2 Offene Probleme	- 5 -
3. Experimentelle Untersuchungen	- 7 -
3.1 Apparatur	- 7 -
3.1.1 Auslegung	- 7 -
3.1.2 Technische Daten	- 8 -
3.2 Meßtechnik	- 8 -
3.2.1 Messung von Gasparametern	- 8 -
3.2.2 Messung von Aerosolparametern	- 10 -
3.3 Schaltschema der Anordnung	- 11 -
3.4 Versuchsdurchführung	- 11 -
3.4.1 Versuchsgang	- 11 -
3.4.2 Aerosolerzeugung	- 12 -
3.4.3 Versuchsparameter	- 14 -
4. Auswerteverfahren	- 15 -
4.1 Einleitung	- 15 -
4.2 Grundlagen für die Auswertung	- 16 -
4.3 Mathematischer Ansatz	- 17 -
4.4 Allgemeine Lösungen	- 20 -
4.5 Korrekturen an den allgemeinen Lösungen	- 22 -
4.6 Parameterbestimmung	- 24 -
4.6.1 Versuche mit Reaktion 0. Ordnung	- 24 -
4.6.2 Versuche mit Reaktion 1. Ordnung	- 29 -
5. Fehlerbetrachtung	- 33 -

6.	Meßergebnisse und Diskussion	- 37 -
6.1	Aerosolmessungen	- 37 -
6.2	Oberflächen und chemische Zusammensetzung	- 43 -
6.3	Reaktion an Mangansulfat-Aerosolen	- 45 -
6.3.1	Reaktion an Tropfen	- 46 -
6.3.2	Reaktion an Kristallen	- 50 -
6.4	Reaktion an Flugstaub	- 52 -
7.	Übertragung auf atmosphärische Verhältnisse	- 55 -
7.1	Rauchfahnenmodell	- 55 -
7.2	Eingabedaten für die Modellrechnungen	- 58 -
7.3	Ergebnisse der Modellrechnungen	- 59 -
7.3.1	Feuchteverlauf in der Rauchfahne	- 59 -
7.3.2	Abnahme der SO ₂ -Konzentration und der Aerosolaktivität in der Rauchfahne	- 62 -
8.	Schlußbemerkung	- 64 -
9.	Literatur	- 65 -

Anhang 1 Zusammenstellung aller Meßdaten

Anhang 2 Mikroskopaufnahmen von untersuchten Partikeln

1. Einleitung

Schwefeldioxid ist ein bedeutender Luftschadstoff, dessen anthropogene Quellen im wesentlichen die Feuerungsanlagen fossiler Brennstoffe sind. Schädliche Auswirkungen von Schwefeldioxidemissionen ergeben sich aus der Adsorption des Gases in den oberen Atemwegen von Menschen und Tieren sowie an Oberflächen von Pflanzen [1], [2], [3]. Die Oxidation von Schwefeldioxid (SO_2) in der Atmosphäre führt darüberhinaus zu schwefelhaltigen Säuren, deren Wirkung auch auf nicht lebende Materialien zu schweren Schäden führen kann [4], [5]. Soll die Schadenswirkung einer SO_2 -Emission beurteilt werden, so sind daher außer den Transportvorgängen von der Quelle zum Wirkungsort und der Adsorption am Boden und an Pflanzen während des Transports die Vorgänge aufzuklären, die für die chemische Umwandlung, in aller Regel die Oxidation, verantwortlich sind.

Die direkte homogene Gasreaktion von SO_2 mit Sauerstoff läuft wegen der hohen Aktivierungsenergie dieser Reaktion bei normalen Umgebungstemperaturen sehr langsam ab und ist selbst in heißen Rauchgasen außerhalb des Brennraums vernachlässigbar langsam [6]. Die durch die Einwirkung von Sonnenstrahlen ausgelösten Photoreaktionen, die häufig über eine große Vielfalt von Reaktionswegen unter Einwirkung anderer Spurengase ablaufen [7], sowie heterogene Reaktionen, die nach Adsorption an Aerosolen (feste Partikeln oder Tröpfchen) möglich werden, sind insgesamt für die Oxidation von SO_2 in der Atmosphäre verantwortlich.

Während die photochemische Oxidation mit Raten von wenigen Zehntel Prozent pro Stunde abläuft [7], [8], [9], [10], [11], kann die heterogene Reaktion in Abhängigkeit von der Luftfeuchte und der Konzentration und chemischen Zusammensetzung des Aerosols erheblich schneller vor sich gehen [12], [13]. Die Bedeutung der Photooxidation besteht daher insbesondere in ihrer Wirkung während des großräumigen Transports von SO_2 auch in größeren Höhen, während die katalytische Oxidation vor allem in den stark mit Aerosolen verschmutzten Ballungsgebieten dominiert.

Während die Photooxidation im Rahmen der Untersuchungen des photochemischen Smog recht gut aufgeklärt werden konnte [7], bestehen in

der Kenntnis der Vorgänge während der katalytischen Oxidation noch einige Lücken, da gegenüber Experimenten zur Aufklärung von photochemischen Reaktionen die Arbeiten mit Aerosolen durch die speziellen physikalischen Eigenschaften der Aerosole zusätzlich erschwert werden. Die bisher veröffentlichten Arbeiten zur katalytischen SO_2 -Oxidation umgehen oder ignorieren die aerosolphysikalischen Randbedingungen der Reaktion, indem sie entweder Aerosolsysteme nur chemisch simulieren und den Einfluß der physikalischen Parameter theoretisch abschätzen oder indem sie einzelne physikalische Aerosolparameter sehr stark gegenüber der Realität verändern, um experimentelle Schwierigkeiten zu überbrücken (siehe Abschnitt 2).

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, auf der Basis von Simulationsexperimenten, deren chemische und physikalische Randbedingungen den natürlichen Vorgängen so nahe wie möglich kommen, eine Abschätzung der katalytischen Oxidation von SO_2 in einer aerosolhaltigen, realen Atmosphäre zu gewinnen.

Damit soll ein Beitrag geleistet werden zum besseren Verständnis der synergistischen Wirkung von SO_2 und Staub, deren Bedeutung bei der heutigen Struktur der Primärenergieträger sehr groß ist [14].

2. Stand der Kenntnis und offene Probleme

2.1 Stand der Kenntnis

Reaktionen in Lösungen

Die katalytische Oxidation von SO_2 ist bis heute am besten für Mangansalze untersucht worden. Schon 1934 mischten HOATHER und GOODEVE [15] Lösungen von MnSO_4 und H_2SO_3 miteinander und konnten zeigen, daß die Oxidationsrate von der MnSO_4 -Konzentration abhängig war, daß jedoch die Konzentrationen des gelösten O_2 und SO_2 oberhalb einer bestimmten Grenze keinen Einfluß auf die Reaktionsrate hatten. ANDERSON und JOHNSTONE [16] adsorbierten SO_2 und O_2 in einer 0,01 molaren MnSO_4 -Lösung und fanden einen starken Anstieg der Sauerstoffadsorption bei erhöhter MnSO_4 -Konzentration. Aufschlüsse über die Kinetik der Reaktion konnten wegen der komplexen Dynamik des Versuchsablaufs nicht abgeleitet werden.

JUNGE und RYAN [17] ließen SO_2 -haltige Luft durch verdünnte Katalysatorlösungen perlen und fanden heraus, daß die Oxidation von SO_2 vom pH-Wert der Lösung abhängig war. Auch wenn die Versuchsanordnung im Hinblick auf die Simulation eines Gas-Aerosol-Systems unrealistisch war, wurde jedoch die Erkenntnis, daß unterhalb eines bestimmten pH-Wertes die Reaktion zum Stillstand kommt, für alle späteren Arbeiten von Bedeutung.

JOHNSTONE und COUGHANOWR [18] untersuchten die gleichzeitige Adsorption und Reaktion von SO_2 und O_2 in großen Einzeltropfen von Mangansulfatlösung. Bei ständigem Überschuß von O_2 gegenüber SO_2 fanden sie für ihre Versuchsanordnung, daß die Oxidationsrate proportional dem Quadrat der MnSO_4 -Konzentration ist.

Reaktionen an Aerosolen

Bei Untersuchungen von JOHNSTONE und MOLL [19] wurden erstmals tatsächlich luftgetragene Aerosole eingesetzt, die durch Versprühen von Eisen- und Mangansalzlösungen hergestellt wurden. Durch Variation der relativen Luftfeuchte wurde die Tröpfchengröße verändert.

Bei relativen Feuchten über 86 % und SO_2 -Partialdrücken um 250 ppm wurden damit zum ersten Mal aerosolspezifische Einflüsse von Transportmechanismen berücksichtigt. Allerdings war das Verhältnis von SO_2 - und Tropfenkonzentration unrealistisch und wegen der Beschränkung auf hohe relative Feuchten und wegen der nicht untersuchten Aerosoldynamik blieben weiterhin viele Fragen offen, die auch von MATTESON et al. [12] nicht gelöst werden konnten, da sie in einer ähnlichen Anordnung wie JOHNSTONE und MOLL ein Reaktionsgefäß aus Plexiglas benutzten, dessen Affinität gegenüber SO_2 nicht untersucht wurde. Darüberhinaus war wegen des ungünstigen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen das benutzte Aerosolsystem sehr instabil, so daß ein Aufschluß der Reaktionskinetik als Ganzes wegen fehlender Daten der experimentellen Kinetik nicht möglich war.

Einen anderen Weg beschrieben CHENG et al. [6], die die zu untersuchenden Aerosole auf inertem Filtern abschieden, um sie dann dem SO_2 -haltigen Gas auszusetzen. Sie untersuchten lösliche Mangan-, Natrium- und Kupfersalze und fanden, daß Mangansulfat, Manganchlorid und Kupfersulfat 12,2 mal, 3,5 mal bzw. 2,4 mal so effektiv wie Natriumchlorid ist. Den stärksten Einfluß aller Parameter auf die Reaktionsgeschwindigkeit schien die relative Feuchte zu haben. Leider wird über einen quantitativen Zusammenhang jedoch keine Aussage gemacht. Da bei den meisten der von CHENG et al. [6] durchgeführten Experimenten die relative Feuchte mehr als 80 % betrug und da bei diesen hohen Feuchten die eingesetzten Salze schon zumindest partiell in Lösung gehen, geht auch aus dieser Arbeit kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der chemischen Reaktion und den ursprünglichen physikalischen Eigenschaften des luftgetragenen Aerosols hervor.

CHUN und QUON [20] untersuchten mit einer ähnlichen Technik wie CHENG et al. [6] die Oxidation von SO_2 an Eisenoxidpartikeln. Zwar bestehen wegen der Unlöslichkeit von Fe_2O_3 die Bedenken nicht, die bei der Arbeit von CHENG et al. anzubringen waren, aber die spezifische Oberfläche der Eisenoxidpartikeln lag mit etwa $250 \text{ m}^2/\text{gr}$ um zwei Größenordnungen über den entsprechenden Werten, die an atmosphärischen Stäuben (siehe Abschnitt 6.1) und an den von anderen Autoren [21] untersuchten Aerosolen gemessen wurden. Eine Über-

tragung der Ergebnisse von CHUN und QUON auf atmosphärische Bedingungen ist daher nur sehr bedingt möglich.

Aus den bisher zitierten Arbeiten geht insgesamt hervor, daß es eine katalytische Oxidationswirkung von mehreren Schwermetallverbindungen gibt, die Bestandteil des atmosphärischen Aerosols sind, und daß diese Wirkung insbesondere bei hohen relativen Luftfeuchten so ausgeprägt ist, daß sie bei der Untersuchung des Verhaltens von SO_2 in der Atmosphäre berücksichtigt werden muß. Ferner wurde deutlich, daß die Katalysatorwirkung der untersuchten Salze nach einiger Zeit nachläßt und schließlich zum Erliegen kommt, weil die entstehende Schwefelsäure im Falle der Reaktion in Lösung den pH-Wert so stark erniedrigt, daß die Reaktion nicht mehr möglich ist, oder weil im Fall von festen Oberflächen der Dampfdruck der Reaktionsprodukte so niedrig ist, daß keine Desorption stattfindet und damit die zur Verfügung stehende Katalysatorfläche immer kleiner wird.

2.2 Offene Probleme

Die bisher veröffentlichten Arbeiten zur SO_2 -Katalyse lassen insbesondere folgende Fragen offen:

- Lassen sich aus den in Lösung gemessenen Reaktionsraten Aussagen über Reaktionsraten und -kinetiken an festen Oberflächen ableiten?
- Lassen sich aus den Messungen, die mit auf Filtern abgeschiedenen Partikeln durchgeführt wurden, die Vorgänge an luftgetragenen Partikeln ableiten? Dies betrifft insbesondere die Frage, ob die Diffusion in der Gas- bzw. in der flüssigen Phase ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist und ob bei hohen relativen Feuchten der Übergang von einer trockenen, festen Partikel in einen Tropfen oder umgekehrt vergleichbar ist mit dem entsprechenden Vorgang an einem niedergeschlagenen Ensemble von Partikeln.
- Kann aus Laborexperimenten, in denen mit reinen Substanzen gearbeitet wurde, auf die Vorgänge am atmosphärischen Aerosol geschlossen werden, dessen chemische Zusammensetzung erstens sehr kompliziert ist und zweitens stark von der Provenienz abhängt?
- Wie kann aus Laborexperimenten, in denen die wichtigen Parameter zeitlich konstant und räumlich homogen gehalten werden können,

auf atmosphärische Verhältnisse geschlossen werden, die durch das Fehlen sowohl von Homogenität (komplizierte Quellstrukturen, turbulente Diffusion etc.) als auch der zeitlichen Konstanz gekennzeichnet sind?

Der naheliegende Weg zur Klärung dieser Fragen wäre natürlich der, die Vorgänge direkt in der Atmosphäre zu messen. Versuche in dieser Richtung werden z.Z. in Europa von einer Gruppe der Universität Frankfurt [22] sowie von einer dänischen Forschungsgruppe [23] unternommen, die mit Flugzeugen in Ballungszentren bzw. in singulären Rauchfahnen Messungen durchführen. Eine ältere Arbeit von GARTRELL et al. [24], die Helikopterflüge zur SO₂-Messung durchführten, kann wegen der fehlenden Angaben über beteiligte Aerosole und Unklarheiten in der Berücksichtigung der turbulenten Diffusion nicht auf andere Verhältnisse übertragen werden. Außer den hohen Kosten für derartige Flugzeugmessungen gibt es jedoch einige andere schwerwiegende Probleme:

- Eine Messung oder Meßreihe gibt nur Aufschluß über die Vorgänge in der gerade herrschenden, nicht beeinflussbaren meteorologischen Situation und in einem gegebenen Konzentrationsfeld.
- Zur Deutung der Ergebnisse müssen alle anderen, die SO₂-Konzentration beeinflussenden Vorgänge (z.B. Diffusion, Adsorption am Boden etc.) bekannt oder unabhängig bestimmbar sein.
- Die Meßtechnik muß für den Einsatz im Flugzeug verwendbar sein und muß wegen der hohen Flugzeuggeschwindigkeiten mit sehr kurzen Zeitkonstanten arbeiten.

Eine baldige Klärung der offenen Fragen mit Flugzeugmessungen ist daher nicht zu erwarten, wenn auch die laufenden Untersuchungen von großem Interesse für die Überprüfung von Extrapolationen von Laborexperimenten auf atmosphärische Verhältnisse sind.

Eine Alternativlösung zwischen den bisher veröffentlichten Laborexperimenten und Flugzeugmessungen wurde in der vorliegenden Arbeit benutzt: Die chemischen und insbesondere die aerosolphysikalischen Randbedingungen der Laborexperimente werden im Rahmen der technischen Möglichkeiten besser an die Realität angepaßt, so daß zuverlässige Eingabedaten für ein Rechenmodell gefunden werden, das die Übertragung der Labormessungen auf die reale Atmosphäre zum Ziel hat.

3. Experimentelle Untersuchungen

Ziel der experimentellen Untersuchungen war es, an tatsächlich luftgetragenen Aerosolen und unter Bedingungen, die eine spätere Übertragung auf die Atmosphäre zuließen, die chemische Umwandlung von SO_2 unter dem Einfluß des Aerosols aufzuklären.

3.1 Apparatur

3.1.1 Auslegung

Aus den in Abschnitt 2.2 aufgeführten Schwachstellen der bisher durchgeführten Laborexperimente lassen sich die folgenden Anforderungen ableiten, die an eine Versuchsanordnung zu stellen sind, wenn sie zur Schließung eines Teils der noch vorhandenen Lücken im Kenntnisstand geeignet sein soll.

- 1) Wegen der Notwendigkeit, ein Aerosol zumindest für eine bestimmte Zeit zu stabilisieren, scheidet eine Anordnung, die im Durchflußprinzip arbeitet, von vornherein aus.
- 2) Die Anordnung muß daher für den stationären Betrieb geeignet sein, was für das Gefäßvolumen eine Untergrenze setzt, da
 - a) die Entnahme von Meßgas das System nicht stören darf. Insbesondere müssen die dadurch bedingten Konzentrationsänderungen klein sein gegenüber der aus der Reaktion zu erwartenden Konzentrationsänderung,
 - b) das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen wegen unvermeidbarer chemischer und vor allem aerosolphysikalischer Wandeffekte möglichst klein gehalten werden muß.
- 3) Die benutzten Wand- und Leitungsmaterialien müssen weitgehend inert gegenüber SO_2 sein.
- 4) Temperatur und Feuchte des Gases müssen in einem möglichst weiten Bereich einstellbar sein.

Diesen Anforderungen entsprechend wurden im Rahmen eines Forschungsprogramms des Kernforschungszentrums Karlsruhe zwei Versuchsstände ASA1 und ASA2 gebaut, von denen das erste als Vorversuchsgefäß gedacht war und den Anforderungen nur bedingt gerecht wurde. Der Versuchstand ASA2 genügt den gestellten Forderungen vollständig und ist für später geplante Experimente zusätzlich noch mit einer Bestrahlungsanlage zur Simulierung von Sonnenlicht ausgestattet.

3.1.2 Technische Daten

Versuchsgefäß ASA1

Das Gefäß ASA1 ist ein Zylinder mit dem Durchmesser von 0,79 m, der Höhe 0,91 m und einem Volumen von 444 l. Die Wände bestehen aus Hart-PVC. In Boden und Deckel des Zylinders sind insgesamt 16 Flansche zur Beschickung, Einführung von Meßsonden sowie zur Entnahme von Meßgas angebracht. Boden und Deckel sind entfernbar. Das Gefäß kann evakuiert werden. Eine Thermostatisierung ist nicht vorhanden. Eine gewisse Temperaturkonstanz konnte durch Unterbringung der gesamten Anlage einschließlich der Meßtechnik in einem kleinen, abgeteilten Raum des Labors erreicht werden.

Versuchsgefäß ASA2

Die Versuchsanlage ASA2 besteht aus einem Prüfraum in Form eines Vakuumsessels und einem Klimatisierungsaggregat. Die Anlage wurde von der Firma K. Weiss, Gießen, hergestellt.

Der Prüfraumbehälter besteht aus einem vertikal angeordneten Rein-aluminium-Vakuumsessel mit abnehmbaren Klöpperböden. Am zylindrischen Prüfraummantel sind zwei Beobachtungsfenster NW 200 sowie 10 Durchführungen NW 50 angebracht. Der Innenraum des Prüfbehälters ist mit einem speziellen Kunststoff beschichtet (chlorierter Polyäther, Handelsname "Penton", Vertrieb in Deutschland Fa. C. Huth, 813 Starnberg), dessen besonders günstige Eigenschaften hinsichtlich der Adsorption und Permeation von SO_2 von JORDAN [25] nachgewiesen wurde. Das Gefäß hat ein Volumen von 4500 l und ist im Bereich von -15° bis $+50^\circ\text{C}$ temperierbar. Zu diesem Zweck wurde das gesamte Gefäß durch ein Spezialverfahren isoliert. Der Taupunkt der Beschickungsluft kann im Bereich von -40°C bis $+95^\circ\text{C}$ eingestellt werden. Die Aggregate zur Temperierung, Befeuchtung und Trocknung sind getrennt untergebracht.

3.2 Meßtechnik

3.2.1 Messung von Gasparametern

Die zeitabhängige SO_2 -Konzentration im Reaktionsgefäß wurde in folgenden Meßgeräten gemessen:

Gerät/Hersteller	Meßprinzip	Genauigkeit	Umgebungstemperaturbereich
Picoflux I/ Hartmann & Braun	Änderung der Leitfähigkeit durch Oxidation des SO_2 in einer H_2O_2 -Lösung	$\pm 8\%$ des Vollauschlags	-3 bis $+ 32^\circ$
Picoflux 2T/ Hartmann & Braun		gemäß VDI 2451	+2 bis 35°
Tracor Analyser System 12000/ Tracor, INC.	Chromatographiesäule mit nachgeschaltetem Flammionisationsdetektor	$\pm 6\%$	keine Angabe vom Hersteller

Abb. A 3-1 zeigt eine Schnittskizze der Versuchsanlage ASA2

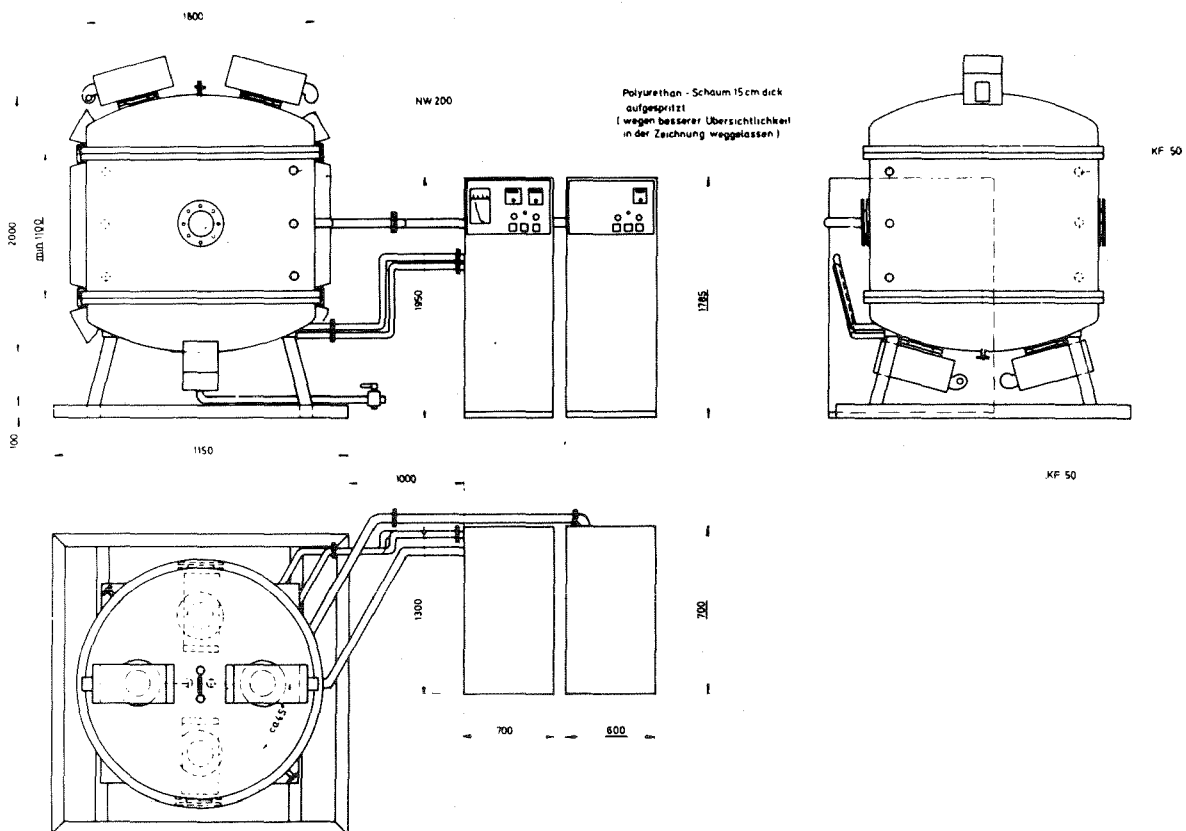


Abb. A 3-1 Schnittskizze der Anlage ASA2

Gastemperatur und Taupunkttemperatur

Die Gastemperatur wurde mit zwei in das Gefäß etwa 35 cm tief hineinragenden Temperaturfühlern (Pt 100) kontinuierlich gemessen und auf einem Schreiber registriert. Genauigkeit: $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$.

Die Taupunkttemperatur des Gasgemisches in der Kammer wurde mit einem LiCl-Fühler (LiCl-Pt 100) kontinuierlich gemessen und ebenfalls auf einem Schreiber registriert. Genauigkeit: $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$, entsprechend $\pm 0.7\%$ relativer Feuchte bei beispielsweise 20° Gastemperatur und 50% relativer Feuchte.

3.2.2 Messung von Aerosolparametern

Partikelzahl

Die Partikelzahlkonzentration wurde bei niedrigen Konzentrationen (am Anfang des Füllvorgangs) mit einem Streulichtspektrometer der Firma Bausch & Lomb, bei höheren Konzentrationen mit einem Kondensationskernzähler (CNC) der Firma Environment One Corp. gemessen. Die Meßgenauigkeit des CNC betrug laut Herstellerangaben in den Meßbereichen von 10^3 bis $3 \cdot 10^5$ Partikeln/cm³ jeweils 6% des Vollausschlags. Die Streuung von 16 eigenen Kontrollmessungen, die kurzzeitig hintereinander bei weitgehend konstanter Aerosolkonzentration im Kessel durchgeführt wurden, betrug im Meßbereich $1 \cdot 10^5$ bis $3 \cdot 10^5$ /cm³ etwa $\pm 7.5\%$. Im höchsten Meßbereich ($3 \cdot 10^5$ bis $1 \cdot 10^7$ /cm³) war die Meßgenauigkeit nach Eichmessungen von GEBHARDT [26] geringer und betrug etwa $\pm 16\%$.

Partikelgesamtmasse

Die Partikelgesamtmasse wurde mit einer Mikrowaage der Firma Brindi/Thermo-Systems gemessen. Durch elektrostatische Abscheidung der Partikel auf einem Piezokristall wird dessen Eigenfrequenz verändert. Die Frequenzänderung ist ein Maß für die abgeschiedene Masse. Meßgenauigkeit laut Herstellerangabe: (nur die Frequenzänderung und Elektronik: $\pm 6\text{ ng!}$). (Siehe dazu jedoch Abschnitt 5).

Partikelstruktur

Zur Aufklärung der Form und Oberflächenstruktur der Aerosolpartikeln wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Firma Cambridge Instruments (Stereoscan MK IIa) eingesetzt. Vergrößerung bis 20000.

Partikeloberfläche

Die Partikeloberfläche wurde nach einer Stickstoff-Adsorptionsmethode (Prinzip nach Brunauer, Emmett und Teller [27], im folgenden BET-Methode genannt) bestimmt, die von DEVITOFRANCESCO und LIBERTI [28] beschrieben wird und die in einem Gerät der Firma Perkin-Elmer (Sorptometer 2D) realisiert ist.

3.3 Schaltschema der Anordnung

Blockschaltplan ASA II

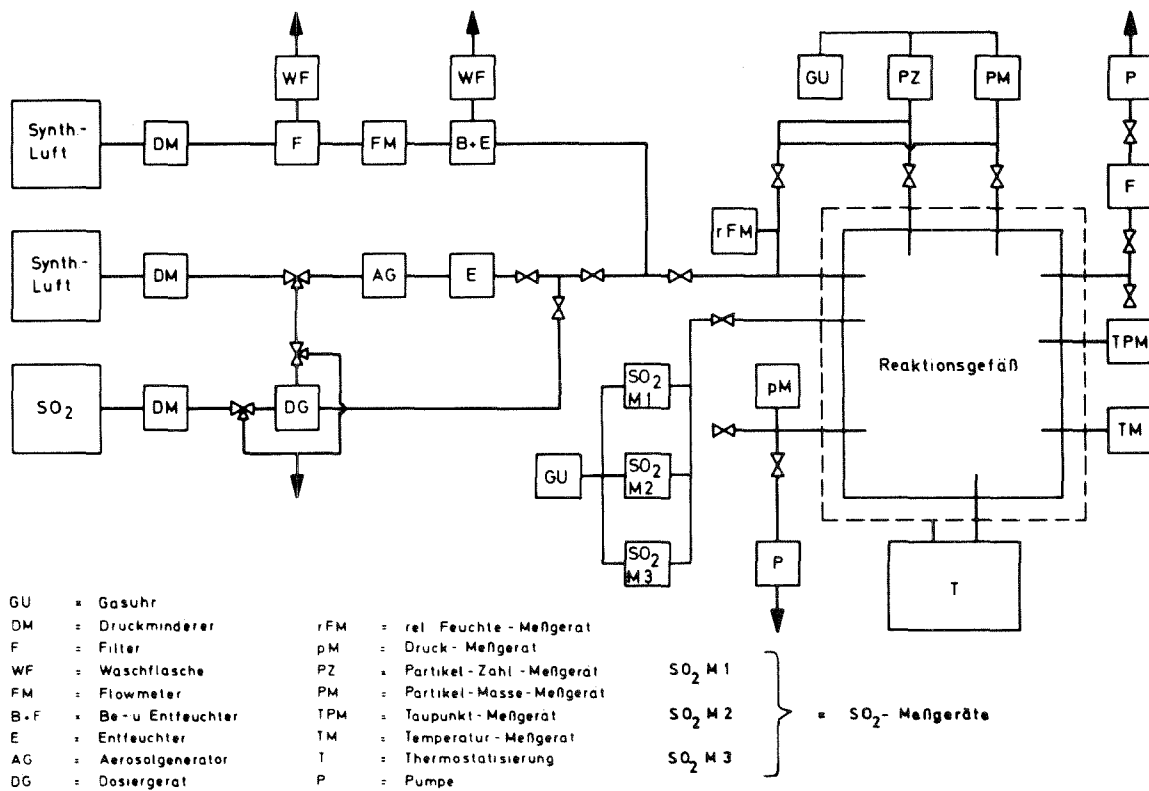


Abb. A 3-2 Blockschaltplan der Versuchsanordnung ASA2

In Abb. A 3-2 ist die benutzte Anordnung schematisch dargestellt

3.4 Versuchsdurchführung

3.4.1 Versuchsgang

Der Versuchsgang war grundsätzlich folgender:

Nach der Evakuierung (falls notwendig nach vorhergehender Reinigung)

wurde die Kammer mit einem Luft-Wasserdampfgemisch der gewünschten Temperatur und mit eingestellter Taupunkttemperatur gefüllt. Die SO_2 -Zugabe erfolgte entweder dadurch, daß kurz vor dem Druckausgleich (etwa 100 Tor unter Außendruck) dem Füllgas eine dosierte Menge SO_2 zugegeben wurde oder indem in die vollständig gefüllte Kammer mit leichtem Überdruck mit einer Gasmaus eine bestimmte Menge SO_2 eingedüst wurde. Ein Experiment bestand aus zwei Versuchen: Im ersten Versuch wurde kein Aerosol in die Kammer gegeben, sondern die Abnahme der SO_2 -Konzentration nur aufgrund der Verdünnung durch Meßgasentnahme und aufgrund von Wandreaktionen gemessen. Bei weitgehend identischen Randbedingungen wurde anschließend nach erneutem Evakuieren und Wiederfüllen ein zweiter Versuch mit Aerosolen durchgeführt. Das Aerosol wurde jeweils mit dem Luftstrom in die Kammer gespült, der die von den Meßgeräten aus der Kammer entnommene Luftmenge ersetzte.

3.4.2 Aerosolerzeugung

Die zu untersuchenden Aerosole wurden auf folgenden Wegen erzeugt:

Ultraschallvernebelung

Bei der überwiegenden Mehrzahl der durchgeführten Experimente wurde mit künstlichen Aerosolen gearbeitet, die durch Vernebelung einer Lösung oder Suspension der entsprechenden Salze hergestellt wurden. Es wurde dabei ein Ultraschallvernebler der Firma HEYER, Modell 69, eingesetzt. Die Lösungskonzentration wurde zwischen 0,01 N und 0,1 N variiert, die Konzentration der Suspension (bei unlöslichen Salzen) betrug zu Beginn des Vernebelungsvorgangs 0,1 bis 2,4 gr/l.

Die aus dem Vernebler austretenden Tröpfchen hatten einen mittleren Durchmesser von $1,3 \pm 0,2 \mu\text{m}$ und wurden über einen Kühler in die Kammer geleitet. Im Kühler wurde die Taupunkttemperatur auf den Wert erniedrigt, der in der Kammer eingestellt war, so daß in der Regel die Tröpfchen verdampften oder zumindest schrumpften (siehe Abschnitt 6.1). Entsprechend der Salzkonzentration in der Lösung entstanden dadurch Kristalle unterschiedlicher Größe. Da durch Koagulation und

Trägheitsabscheidung das Tröpfchen/Kristallgrößenspektrum auf dem Weg vom Vernebler zur Kammer natürlich stark verändert wurde, wurden Aussagen über Partikelgrößen ausschließlich aus Messungen in der Kammer selbst abgeleitet.

Verdüsung von Kraftwerkstaub

Staubproben, die hinter dem Elektrofilter eines großen, kohlebeheizten Kessels des Großkraftwerks Mannheim entnommen wurden (siehe Abschnitt 6.2), wurden auf die ursprüngliche Rauchgastemperatur aufgeheizt ($\approx 140^{\circ}\text{C}$), in einem Glasgefäß mit einem Magnetrührer fluidisiert und durch Andüsen mit einem Luftstrahl zerstäubt. Da natürlich auf diesem Weg Partikelcluster erhalten wurden, deren mittlerer Durchmesser weit über dem der ursprünglichen Rauchgas-aerosole lag, wurde zwischen Aerosolgenerator und Reaktionskammer ein System von Puffergefäßen geschaltet, in denen der größte (obere) Teil des Partikelspektrums durch Sedimentation und Trägheitsabscheidung wieder verloren ging, so daß in die Kammer nur die kleinsten Partikeln gelangten. Da sich aus Raster-Elektronenmikroskop-Aufnahmen (REM) der Kraftwerkstäube überdies für die Form der einzelnen Partikeln fast ideale Kugeln und für die Oberfläche eine glatte kristalline Struktur ergeben hatte [29] (Bild 4 bis 6 in Anhang 2), kann angenommen werden, daß die für die chemische Reaktion letztlich charakteristische Adsorptionsoberfläche (nach BET, siehe S. 12) der in die Reaktionskammer gelangten Staubfraktion nicht stark von der Oberfläche des ursprünglichen Rauchgasstaub abweicht. Kontrollmessungen haben dies bestätigt (siehe Abschnitt 6.2).

Verbrennen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Eine dritte Methode zur Aerosolerzeugung, die von CHUN und QUON [20] beschrieben wird, wurde in einem Aerosolgenerator realisiert, der durch Reaktion von Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) bei 300°C mit synthetischer Luft Aerosole aus Eisenoxid (Fe_2O_3) liefert. Da sich jedoch herausstellte, daß die BET-Oberfläche dieser Aerosole mit über $200\text{ m}^2/\text{gr}$ weit über der der Kraftwerkstäube (siehe Abschnitt 4.2) und auch weit über den Werten für das charakteristische atmosphärische Aerosol [21] lagen, wurde mit Eisenoxidaerosolen keine vollständige Versuchsreihe durchgeführt, zumal nicht sichergestellt werden konnte,

daß trotz quantitativer Umsetzung des Pentacarbonyls die Oberfläche der Eisenoxidpartikeln chemisch nicht durch Reste von Pentacarbonyl oder CO_2 inertisiert war. CHUN und QUON konnten dies durch Evakuieren bzw. Temperieren verhindern, da sie die Partikeln zur Untersuchung der SO_2 -Katalyse auf einem Filter abschieden.

3.4.3 Versuchsparameter

Ein Versuchspaar (Blindversuch und Aerosolversuch) dauerte in der Regel 2 - 3 Tage. Über diesen Zeitraum mußten Temperatur und Feuchte in den Kesseln so konstant wie möglich gehalten werden, was wegen des nicht abgeschlossenen Gassystems (Aerosolzugabe und Meßgasentnahme) trotz der Thermostatisierung im Gefäß ASA2 häufig sehr schwer zu erreichen war. Insgesamt wurden Versuche im Temperaturbereich 15°C bis 51°C durchgeführt. Die Taupunkttemperatur konnte dabei bis maximal 30°C eingestellt werden.

Zwar kann im Versuchsgefäß theoretisch im gesamten Temperaturbereich die Taupunkttemperatur bis knapp unterhalb der Gastemperatur eingestellt werden, aber wegen der Entnahme von Meßgas ist als maximale Taupunkttemperatur ein Wert knapp unterhalb der Zimmertemperatur möglich, da sonst in den Meßgasleitungen und den Gasführungen innerhalb der Meßgeräte Kondensation auftritt, die das Meßergebnis insbesondere für SO_2 vollständig verfälscht. Für die Anordnung bedeutet das, daß hohe Luftfeuchten nur bei relativ niedrigen Temperaturen, zumindest etwas unter der Zimmertemperatur eingestellt werden konnten.

Die SO_2 -Konzentration im Kessel konnte von einer maximalen Anfangskonzentration von $5 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ bis hinab zu $0,1 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ verfolgt werden.

Die Aerosolkonzentration im Kessel ASA2 konnte mit den untersuchten Aerosolen auf maximal $26 \text{ mg}/\text{m}^3$ im Gleichgewicht eingestellt werden, wobei eine maximale Zugaberate von etwa $4,5 \text{ mg}/(\text{h}\cdot\text{m}^3)$ nötig war. Im Gefäß ASA1 war die höchste Aerosolkonzentration, die über längere Zeit stabilisiert werden konnte, $18 \text{ mg}/\text{m}^3$.

4. Auswerteverfahren

4.1 Einleitung

Die Auswertung der durchgeführten Versuchsreihen hat zum Ziel, die chemische Wirkung des Aerosols von unvermeidbaren Wandeffekten und systematischen Fehlern zu separieren sowie einen Satz von charakteristischen Größen zu bestimmen, deren Kenntnis die Übertragung der Labor-experimente auf reale Atmosphärenbedingungen zuläßt.

Die chemische Wirkung des Aerosols besteht darin, daß die Oxidationsreaktion von SO_2 mit Sauerstoff und Wasser katalysiert wird. Außer der SO_2 -Konzentrationsänderung aufgrund der Reaktion mit dem Aerosol muß daher eine mögliche Veränderung des Aerosols durch die Reaktion ermittelt werden.

Es handelt sich bei den untersuchten Aerosolen, insbesondere bei den Flugstäuben um Substanzen, auf die die theoretischen Ansätze und experimentellen Erfahrungen zur Erklärung von Katalysevorgängen nur sehr begrenzt anwendbar sind. Die Gründe dafür sind vor allem folgende:

- Die Struktur der Partikeloberflächen bzw. im Falle von Lösungströpfchen die Struktur dieser Lösungen ist für die untersuchten Aerosole nicht bekannt. Die Anwendung von Theorien, die Kenntnisse über die Oberflächen- bzw. Lösungsstruktur voraussetzen (z.B. [30] bis [34]) ist daher nicht möglich.
- Für vereinfachende Annahmen, die im Falle von chemisch gut bekannten Substanzen und unter streng festgelegten Reaktionsbedingungen auch ohne detaillierte Kenntnisse der Oberflächenstruktur noch zu brauchbaren Beschreibungen der Katalysevorgänge führen (z.B. [35] bis [46]) fehlt im vorliegenden Fall der Flugstaubproben wegen der darin enthaltenen Vielzahl verschiedener Substanzen die Grundlage.

Statt dessen wird im Rahmen dieser Arbeit die katalytische Wirkung des Aerosols wie folgt verstanden:

Einer oder mehrere der Bestandteile der Aerosolpartikeln oder der Lösungströpfchen verändern ein adsorbiertes SO_2 -Molekül chemisch derart, daß es nicht mehr desorbiert werden kann. Da sich bei den durchgeführten Versuchen herausstellte, daß die Fähigkeit des Aerosols, SO_2 -Moleküle auf diese Weise

zu binden, im Laufe der Reaktionsdauer abnimmt und schließlich zum Erliegen kommt, wird außer der Geschwindigkeit, mit der eine Adsorption mit nachfolgender chemischer Umwandlung erfolgt, auch die maximal chemisch zu bindende SO_2 -Menge pro gegebener Aerosolmenge ermittelt und zur Charakterisierung der katalytischen Wirksamkeit der betreffenden Aerosolprobe benutzt. Eine Aufklärung der Vorgänge an den Partikeln oder in den Tröpfchen selbst erfolgt also nicht.

4.2 Grundlagen für die Auswertung

Da das Gesamtsystem aus Reaktionsgasgemisch (SO_2 , Luft, Wasserdampf) und Aerosol in den Versuchsbehältern ein kompliziertes zeitliches Verhalten aufweist, seien zunächst weitere Ergebnisse der Experimente vorwegnehmend qualitativ angegeben, um die mathematische Darstellung des Auswerteverfahrens vereinfachen zu können. Aus den Experimenten ergab sich:

- Ausgehend von der Anfangskonzentration, die durch einmalige SO_2 -Zugabe zu Beginn jedes Versuchs eingestellt wird, nimmt im Blindversuch (d.h. im Versuch ohne Aerosol) die SO_2 -Konzentration im Kessel mit der Zeit exponentiell mit einer Rate ab, die weitgehend durch die Entnahme von Meßgas bestimmt ist.
- Die Reaktion an MnSO_4 -Aerosolen verläuft - bezogen auf die SO_2 -Gaskonzentration - bei hohen relativen Feuchten (über etwa 80 %) nach einer 1. Ordnung, für niedrigere Feuchten überwiegend nach einer 0. Ordnung. Für Flugstaub-Aerosole verläuft die Reaktion im gesamten untersuchten Feuchtebereich nach 1. Ordnung.
- Die Aerosolmassenkonzentration nimmt mit der Zeit zunächst linear zu, um nach einer bestimmten Zeit trotz weiterhin kontinuierlicher Aerosolzugabe einen konstanten Wert anzunehmen.
- Die Geschwindigkeit, mit der SO_2 aus der Gasphase aufgrund der Reaktion mit dem Aerosol verschwindet, nimmt zunächst mit zunehmender Aerosolkonzentration zu und erreicht ebenfalls einen konstanten Wert. Die Zeiten bis zum Erreichen der Gleichgewichtswerte der Aerosolmassenkonzentration und der SO_2 -Abnahmegeschwindigkeit sind in der Regel voneinander verschieden.
- Die Zunahme der Wandreaktion (überwiegend 1. Ordnung bezogen auf die SO_2 -Gaskonzentration) von Versuchspaar zu Versuchspaar ist klein, obwohl ein großer Teil des während eines Versuchs in die Kammer ge-

brachten Aerosols sedimentiert und an die Wände diffundiert und daher beim Evakuieren der Kammer nach Versuchsende nicht mit den Gasen aus der Kammer entfernt wird.

4.3 Mathematischer Ansatz

Auf der Basis der oben geschilderten, experimentell ermittelten Tatsachen und der Definition der katalytischen Wirkung der Aerosole wird daher für die zeitliche Änderung der SO_2 -Konzentration $c(t)$ folgender Ansatz gemacht:

$$\frac{d}{dt} c(t) = -v(t) \cdot c(t) - w(t) \cdot c(t) - R_0(t) - R_1(t) \cdot c(t) \quad (4-1)$$

Darin bedeuten

v, w die Raten der Verdünnung bzw. der Wandreaktion

$$[v] = [w] = \text{h}^{-1}; [c] = \text{mg}/\text{m}^3$$

R_0, R_1 die Raten der katalytischen Reaktion 0. bzw. 1. Ordnung

$$[R_0] = \text{mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$$

$$[R_1] = \text{h}^{-1}$$

Die Größen v und w sind durch die kontinuierliche Meßgasentnahme bzw. die Wandreaktion bestimmt.

Die Größen $R_0(t)$ und $R_1(t)$ enthalten das gesamte Zeitverhalten des Aerosols in der Kammer, für dessen Beschreibung drei Terme notwendig sind: Ein Quellterm, ein Term, der das physikalische und ein Term, der das chemische Verhalten des Aerosols als Funktion der Zeit enthält.

Aerosolquelle

Die bereits beschriebenen Aerosolgeneratoren sind gekennzeichnet durch gut reproduzierbare Konstanz der produzierten Aerosolmasse pro Zeiteinheit und der Größenspektren. Auf eine Variation des Aerosolquellspektrums mit der Zeit wurde daher in der Auswertung verzichtet und die Aerosolquelle einfach als Massenzugabe pro m^3 Reaktionsvolumen und Stunde dargestellt, wobei die schnelle homogene Mischung in der Kammer experimentell überprüft wurde.

Die chemischen Eigenschaften des von der Quelle abgegebenen Aerosols wur-

den ebenfalls als konstant über die Versuchsdauer angenommen.

Das physikalische Aerosolverhalten

Für das physikalische Zeitverhalten des Aerosols, d.h. für die Masse, die Konzentration und Größenverteilung der Partikeln als Funktion der Zeit sind außer den Eigenschaften des von der Quelle gelieferten Aerosols im wesentlichen die Prozesse Koagulation, Sedimentation und Diffusion sowie die laufende Entnahme von Meßgas entscheidend. Das komplizierte Zusammenwirken dieser Prozesse ist Gegenstand spezieller Arbeiten (z.B. [64] bis [66]). Für die Ziele der vorliegenden Arbeit genügt es, von diesen Vorgängen diejenigen in eine mathematische Formulierung des Gesamt Ablaufs einzubeziehen, die auf die zu untersuchenden chemischen Vorgänge einen Einfluß haben.

Da sich aus den Experimenten ergibt, daß die Diffusion der SO_2 -Gasmoleküle an die Oberflächen der Partikeln nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der gesamten chemischen Reaktion ist, kann man die Änderung dieser Diffusion an Partikeln bzw. Tröpfchen, die durch Koagulation verändert wurden bzw. die sich an die Wände des Behälters angelagert haben, vernachlässigen. Da darüber hinaus die Absauggeschwindigkeit der Meßgase in keinem Falle über 0,6 m/sec lag und da bei dieser Geschwindigkeit noch keine größenspezifische Absaugung der Partikeln stattfindet, kann das gesamte physikalische Zeitverhalten des Aerosols mit Hilfe des Quellterms und der gleichen Verdünnungsrate beschrieben werden, die auch für die Verdünnung der SO_2 -Konzentration durch die Meßgasentnahme angenommen wird.

Das chemische Aerosolverhalten

Wie bereits erwähnt, wurde bei den Versuchen festgestellt, daß die Aerosolaktivität offenbar mit zunehmender Aufenthaltsdauer im Reaktionsgefäß abnimmt. Dies geht deutlich aus dem SO_2 -Konzentrationsverlauf in den durchgeführten Versuchen hervor: ohne eine Deaktivierung der Aerosoloberflächen müßte im Verlauf eines Versuchs die Reaktionsgeschwindigkeit wegen der permanenten Aerosolzufuhr ständig zunehmen, da auch die sedimentierten und an die Wände diffundierten Partikeln an der Reaktion teilnehmen könnten. Aus den Versuchsergebnissen geht jedoch deutlich hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nach einer gewissen Zeit einen konstanten Wert annimmt. Dies kann erklärt werden, indem man annimmt, daß die katalytische Aktivität einer

jeden Partikel als Folge der Reaktion und damit mit der Aufenthaltsdauer in der Kammer abnimmt.

Die Reaktionsraten in Gleichung (4-1) sind bei konstanter Temperatur und Luftfeuchte zu jeder Zeit direkt proportional der katalytischen Aktivität $A(t)$ des Aerosols.

$$R_0(t) = a_0 \cdot A(t) \quad (4-2)$$

$$R_1(t) = a_1 \cdot A(t)$$

a_0 und a_1 werden definiert als spezifische Aktivitäten eines bestimmten Aerosols, d.h. sie geben an, welche Menge SO_2 von einem Milligramm des Aerosols (oder der in einem Kubikmeter enthaltenen Aerosolmasse) durch eine Reaktion 0. bzw. 1. Ordnung katalytisch oxidiert und aus der Gasphase entfernt wird. Dementsprechend haben a_0 und a_1 folgende Dimensionen:

$$[a_0] = \text{mg}_{\text{SO}_2} / (\text{mg}_{\text{Staub}} \cdot \text{h})$$

$$[a_1] = \text{mg}_{\text{Staub}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$A(t)$ ist daher die Massenkonzentration von katalytisch aktivem Aerosol ($[A] = \text{mg}_{\text{Staub}} / \text{m}^3$). Diese ist nicht unbedingt identisch mit der gesamten Aerosolmassenkonzentration $M(t)$ ($[M] = \text{mg}_{\text{Staub}} / \text{m}^3$), da in $M(t)$ auch solche Partikeln enthalten sind, die katalytisch nicht oder nicht mehr aktiv sind.

$A(t)$ wird durch folgenden Ansatz beschrieben:

$$\frac{d}{dt} A(t) = z - v \cdot A(t) - \alpha \cdot A(t) \quad (4-3)$$

z ist die (konstante) Zugaberate von frischem, unvergiftetem Aerosol ($[z] = \text{mg} / (\text{m}^3 \cdot \text{h})$), v die Verdünnungsrate des Systems, α die Deaktivierungsrate des aktiven Aerosols infolge der chemischen Reaktion und der Wandeffekte ($[v] = [\alpha] = 1/\text{h}$).

Zunächst wird α als von der SO_2 -Konzentration unabhängig angenommen. Diese Annahme wird in Kapitel 6 näher diskutiert und begründet.

Integration von (4-3) ergibt

$$A(t) = \frac{z}{(v+\alpha)} (1 - \exp \{ - (\alpha+v) \cdot t \}) \quad (4-4)$$

und damit

$$R_0(t) = \frac{a_0 \cdot z}{(v+\alpha)} (1 - \exp \{ - (\alpha+v) \cdot t \}) \quad (4-5)$$

$$R_1(t) = \frac{a_1 \cdot z}{(v+\alpha)} (1 - \exp \{ - (\alpha+v) \cdot t \}) \quad (4-6)$$

Im Hinblick auf eine Charakterisierung eines Aerosols als Katalysator sind also die Größen a_0 , a_1 und α die wichtigsten der aus den Versuchen aufzuklärenden Parameter.

Da die Reaktion in fast allen experimentell untersuchten Fällen entweder 0. oder 1. Ordnung und nur sehr selten nach einer gemischten Ordnung ablief, kann mit (4-5) bzw. (4-6) und (4-1) eine vereinfachte Gleichung für den SO_2 -Konzentrationsverlauf bei Reaktion 0. Ordnung und eine zweite für die Reaktion 1. Ordnung aufgestellt werden.

Reaktion 0. Ordnung:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} c(t) &= - v(t) \cdot c(t) - w(t) \cdot c(t) - R_0(t) \quad (4-7) \\ &= - \left[v(t) + w(t) \right] \cdot c(t) - \frac{a_0 \cdot z}{(v+\alpha)} (1 - \exp \{ -(\alpha+v) \cdot t \}) \end{aligned}$$

Reaktion 1. Ordnung:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} c(t) &= - v(t) \cdot c(t) - w(t) \cdot c(t) - R_1(t) \cdot c(t) \quad (4-8) \\ &= - \left[v(t) + w(t) + \frac{a_1 \cdot z}{(v+\alpha)} (1 - \exp \{ -(\alpha+v) \cdot t \}) \right] \cdot c(t) \end{aligned}$$

4.4 Allgemeine Lösungen

Aus dem Konzentrationsverlauf im Leerversuch konnte jeweils $(v(t)+w(t))$ ermittelt werden. Es zeigte sich, daß für konstantes v , d.h. für konstanten Meßgasfluß auch $(v+w)$ konstant waren. $w(t)$ kann also auch als konstant über einen Versuch angenommen werden.

Damit sind (4-7) und (4-8) integrierbar.

Die Lösungen lauten:

Reaktion 0. Ordnung:

$$c(t) = \left[c_0 - \frac{a_0 z}{(v+w)(w-\alpha)} \right] \exp \{ -(v+w) \cdot t \} + \frac{a_0 z}{(\alpha+v)(w-\alpha)} \exp \{ -(\alpha+v) \cdot t \} - \frac{a_0 z}{(v+w)(\alpha+v)} \quad (4-9)$$

Reaktion 1. Ordnung:

$$c(t) = c_0 \exp \left\{ -(v+w + \frac{a_1 z}{\alpha+v}) \cdot t \right\} \cdot \exp \left\{ -\frac{a_1 z}{(\alpha+v)^2} (\tau - 1) \right\} \quad (4-10)$$

$$\text{mit } \tau = \exp \{ -(\alpha + v) \cdot t \}$$

Wird die Aerosolzufuhr nach einer Zeit t_s unterbrochen, dann ist für $t \geq t_s$

$$A(t) = A(t_s) \exp \{ -(v + \alpha)(t - t_s) \}$$

und mit Gl. (4-4)

$$A(t) = \frac{z}{(v+\alpha)} \left[\exp \{ -(v + \alpha)(t - t_s) \} - \exp \{ -(v + \alpha) \cdot t \} \right] \quad (4-11)$$

Die entsprechenden Lösungen der DGLn (4-7) und (4-8) lauten:

Reaktion 0. Ordnung, $t \geq t_s$:

$$c(t) = c(t_s) \cdot \exp \{ -(v + w)(t - t_s) \} - \frac{a_0 z}{(\alpha+v)(w-\alpha)} \left[1 - \exp \{ -(\alpha + v) \cdot t_s \} \cdot \exp \{ -(v + w)(t - t_s) \} \right] + \frac{a_0 z}{(\alpha+v)(w-\alpha)} \left[\exp \{ -(\alpha + v)(t - t_s) \} - \exp \{ -(\alpha + v) \cdot t \} \right] \quad (4-12)$$

Reaktion 1. Ordnung, $t \geq t_s$:

$$\begin{aligned} c(t) = c(t_s) \cdot \exp \{ -(\nu + w)(t - t_s) \} \cdot & \quad (4-13) \\ \cdot \exp \left\{ -\frac{a_1 z}{(\alpha + \nu)^2} (1 - \tau_1) \right\} \\ \cdot \exp \left\{ \frac{a_1 z}{(\alpha + \nu)^2} (\tau_2 - \tau_3) \right\} \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \exp \{ -(\alpha + \nu) \cdot t_s \} \\ \tau_2 &= \exp \{ -(\alpha + \nu)(t - t_s) \} \\ \tau_3 &= \exp \{ -(\alpha + \nu) \cdot t \} \end{aligned}$$

4.5 Korrekturen an den allgemeinen Lösungen

Im folgenden werden Beobachtungen diskutiert, die bei einigen Versuchen gemacht wurden und die beim Auswerten insbesondere der Verdünnungsrate und des Wandeffekts zusätzlich zu berücksichtigen waren:

Die Abnahme der SO_2 -Konzentration durch die Entnahme von Meßgas ergibt sich aus der Messung des gesamten Meßgasflusses. Die Summe aus Verdünnungs- und Wandeffekt wurde durch einen Blindversuch (siehe Abschnitt 3.4.1) ermittelt. Es zeigte sich, daß im Verlauf vieler aufeinanderfolgender Versuchsreihen im Kessel auch ohne Reinigung der Kammerwand der Wandeffekt kaum zunahm. Dies beweist folgendes: Partikeln, die an der Reaktion teilgenommen haben und an den Behälterwänden abgeschieden wurden, werden auch durch die Evakuierung der Kammer nicht wieder aktiviert. Dies bedeutet aber, daß tatsächlich eine chemische Reaktion stattgefunden haben muß, die zu einem nichtflüchtigen Reaktionsprodukt geführt hat, das die Partikeln für immer chemisch deaktiviert.

Häufig wurde auch beobachtet, daß die Abnahme der SO_2 -Konzentration beim Blindversuch etwas langsamer war, als es der Entnahme von Meßgas entsprochen hätte. Dies kann dadurch erklärt werden, daß ein gewisser Teil des anfänglich vorhandenen SO_2 an den Wänden und den daran haftenden, chemisch nicht mehr aktiven Partikeln früherer Versuche reversibel adsorbiert wird und daher im Gleichgewicht mit dem SO_2 in der Gasphase steht. Wird nun die SO_2 -Konzentration in der Gasphase durch Entnahme von Meßgas verringert, wird

entsprechend dem neuen Gleichgewicht ein Teil des adsorbierten SO_2 wieder desorbiert, so daß die Konzentrationsabnahme in der Gasphase insgesamt geringer ist als erwartet. Sei c_G die SO_2 -Gaskonzentration, c_W die Konzentration des adsorbierten SO_2 , dann kann die Gleichgewichtsbedingung formuliert werden als:

$$\frac{d}{dt} c_W = k_a \frac{d}{dt} c_G \quad (4-14)$$

wobei k_a die Gleichgewichtskonstante ist.

Wird nun die Verdünnungsrate mit v , die durch Desorption gewonnene Quellrate mit q bezeichnet, dann gilt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} c_G &= -vc_G + q \\ &= -vc_G - \frac{d}{dt} c_W \\ &= -vc_G - k_a \frac{d}{dt} c_G \end{aligned}$$

und damit

$$\frac{d}{dt} c_G = -\left(\frac{v}{1+k_a}\right) c_G \quad (4-15)$$

Integration von (4-15) ergibt

$$c_G(t) = c_0 \exp \left\{ -\left(\frac{v}{1+k_a}\right) \cdot t \right\} \quad (4-16)$$

Oder mit Berücksichtigung eines Wandeffekts 1. Ordnung, d.h. einer zusätzlichen, nicht reversiblen Adsorption der Rate w :

$$c_G(t) = c_0 \exp \left\{ -\left(\frac{v+w}{1+k_a}\right) \cdot t \right\} \quad (4-17)$$

Eine experimentelle Unterscheidung der Größen w und k_a war nicht möglich, so daß bei der Auswertung der Blindversuche nur die Korrektur gesucht wurde, die an der über den Meßgasfluß bestimmten Größe v anzubringen ist, um den Konzentrationsabfall im Blindversuch richtig zu beschreiben. Da die im Verlauf des nachfolgenden Aerosolversuchs neu hinzukommenden Adsorptionspartikeln an den Wänden im Vergleich zu den schon vorhandenen nur einen kleinen Beitrag zum Wandeffekt leisten, wurde dieselbe Korrektur bei der Auswertung des Aerosolversuchs an die dabei neu bestimmte Größe v angebracht.

Eine weitere Beobachtung war folgende:

Nach dem Befüllen der Kammer mit SO_2 wurde häufig festgestellt, daß eine bestimmte Menge SO_2 (die sehr genau und gut reproduzierbar dosiert werden konnte) im Blindversuch eine niedrigere Anfangskonzentration ergab als erwartet. Besonders auffallend war der Unterschied dann, wenn im vorangegangenen Versuchspaar der Aerosolversuch bis zu sehr niedrigen SO_2 -Konzentrationen hinabließ. Dies war z.B. der Fall, wenn im Laufe der Nacht, in der der Versuch unbeaufsichtigt lief, das SO_2 restlos reagiert hatte und dennoch über eine längere Zeit frische Partikeln in die Kammer geleitet wurden.

Dies legt die Erklärung nahe, daß der Teil der chemisch nicht erschöpften Partikeln des vorherigen Versuchs (sie trafen ja kein SO_2 mehr an, als sie in die Kammer kamen), der beim Evakuieren der Kammer an den Wänden verblieb, schon während des Füllvorgangs des nachfolgenden Blindversuchs mit dem einströmenden SO_2 reagierte und dadurch eine geringere Anfangskonzentration als erwartet gemessen wurde. Untermauert wird diese Erklärung durch die Beobachtung, daß bei einer Reihe von Blindversuchen, die unmittelbar hintereinander ohne Zwischenschalten von Aerosolversuchen durchgeführt wurden, eine unterschiedliche Anfangskonzentration bei gleicher Dosierung nicht festgestellt werden konnte.

4.6 Parameterbestimmung

An Hand zweier typischer Beispiele wird im folgenden dargelegt, wie mit Hilfe der Meßdaten die in den Gleichungen (4-9) und (4-13) enthaltenen Parameter aufgesucht werden.

4.6.1 Versuch mit Reaktion 0. Ordnung

Es handelt sich dabei um das Versuchspaar I28/29, das im Versuchsgefäß ASA1 mit MnSO_4 -Aerosol durchgeführt wurde. Die Gastemperatur betrug $21.4 \pm 0.3^\circ\text{C}$, die relative Feuchte stieg von 44 % zu Beginn auf 50.5 % am Ende des Aerosolversuchs an. Dieser Anstieg wurde verursacht durch den Wasserdampf, der bei der Verdunstung der Nebeltröpfchen freigesetzt und vom Kühler nicht vollständig zurückgehalten wurde (die Taupunkttemperatur des Kühlers betrug 10°C , entsprechend einer relativen Feuchte im Kessel von ≈ 49 %).

Der Blindversuch lief über 17 Stunden, der Aerosolversuch wurde nach 9 Stunden beendet. Der Meßgasfluß betrug bei beiden Versuchen konstant 24 l/h.

Daraus folgt

$$v = 0.054 \text{ h}^{-1}$$

Die Meßdaten sind in Abb. A 4-1 dargestellt. Der besseren Übersichtlichkeit wegen wurden dabei nur einige diskrete Punkte des kontinuierlichen Konzentrationsprotokolls eingezeichnet. Die Auswertung stützte sich auf eine erheblich größere Anzahl von Punkten dieses Protokolls.

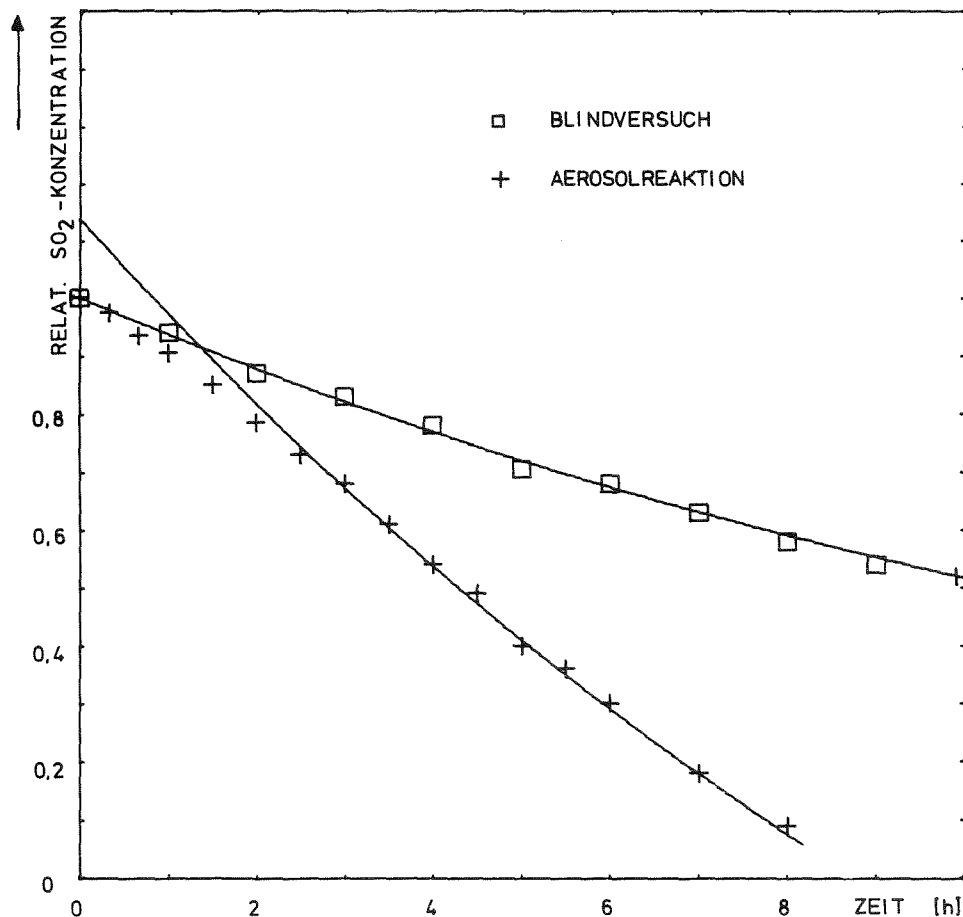


Abb. A 4-1 Zeitlicher Verlauf der SO₂-Konzentration im Versuchspaar I28/29

Durch die Meßdaten des Blindversuchs wurde durch Aufsuchen des kleinsten Fehlerquadrates eine Exponentialfunktion gelegt. Dies ergab:

$$v + w = 0.066 \text{ h}^{-1}$$
$$w = 0.012 \text{ h}^{-1}$$

Da aus dem Verlauf der SO₂-Konzentration im Aerosolversuch deutlich hervorgeht, daß überwiegend eine Reaktion 0. Ordnung stattgefunden hat, wurde die weitere Auswertung an Hand von Gl. (4-9) durchgeführt. Der Kurvenverlauf der Meßdaten stimmt qualitativ gut mit einer Funktion des Typs überein, der

in Gl. (4-9) beschrieben wird.

Insbesondere wird der Übergang von einem Bereich mit ansteigender Reaktionsrate in den Bereich konstanter Rate deutlich. Mit Gl. (4-9) ist daraus zu entnehmen, daß $(\alpha+v)$ größer als $(v+w)$ sein muß. Der Bereich, in dem die Aerosolaktivität im Gefäß einen weitgehend konstanten Wert angenommen hat, wird dementsprechend beschrieben durch

$$c_2(t) = \left[c_0 - \frac{a_0 z}{(v+w)(w-\alpha)} \right] \cdot \exp \{ -(v+w) \cdot t \} + \frac{a_0 z}{(v+w)(\alpha+v)} \quad (4-18)$$

Da Vergleiche verschiedener Versuche graphisch besonders gut möglich sind, wenn die Konzentrationsverläufe jeweils auf dem Anfangswert normiert sind, wurde Gl. (4-9) und (4-18) auf c_0 normiert:

$$\begin{aligned} \frac{c(t)}{c_0} &= \left[1 - \frac{1}{c_0} \cdot \frac{a_0 z}{(v+w)(w-\alpha)} \right] \cdot \exp \{ -(v+w) \cdot t \} + & (4-19) \\ &+ \frac{1}{c_0} \frac{a_0 z}{(\alpha+v)(w-\alpha)} \exp \{ -(\alpha+v) \cdot t \} - \\ &- \frac{1}{c_0} \frac{a_0 z}{(v+w)(\alpha+v)} \end{aligned}$$

$$\frac{c_2(t)}{c_0} = \left[1 - \frac{1}{c_0} \frac{a_0 z}{(v+w)(w-\alpha)} \right] \cdot \exp \{ -(v+w) \cdot t \} + \frac{1}{c_0} \frac{a_0 z}{(v+w)(\alpha+v)} \quad (4-20)$$

Wie aus Abb. A 4-1 hervorgeht, scheint die SO_2 -Konzentration im Aerosolver- such für $t \geq 3$ h bestimmt zu sein durch eine Reaktion mit konstanter Rate. Dementsprechend wurde dieser Kurventeil angepaßt durch eine Funktion ge- mäß Gl. (4-20).

$$y(t) = A \exp \{ -(v+w) \cdot t \} - B \quad (4-21)$$

Dies ergab

$$A = \left(1 - \frac{1}{c_0} \frac{a_0 z}{(v+w)(w-\alpha)} \right) = 2.6 \quad (4-22a)$$

$$B = \frac{1}{c_0} \frac{a_0 z}{(v+w)(\alpha+v)} = 1.45 \quad (4-22b)$$

Da in den Ausdrücken A und B allein a_0 und α noch unbekannt sind, denn z ist die bekannte Aerosolzugaberate (siehe Abschnitt 6.1), können aus den beiden Gleichungen (4-22a) und (4-22b) a_0 und α berechnet werden.

Im konkreten Beispiel ergab dies

$$\alpha = 0.65 \text{ h}^{-1}$$
$$a_0 = 0.036 \frac{\text{mg}_{\text{SO}_2}}{\text{mg}_{\text{Staub}}} \cdot \text{h}^{-1}$$

Diese Werte sind jedoch noch etwas unsicher, da sie sich nur auf Meßdaten für $t \geq 3 \text{ h}$ stützen. Um auch die Daten für $t < 3 \text{ h}$ in die Auswertung einzubeziehen, wurde daher die Differenz von $c_2(t)/c_0$ und $c(t)/c_0$ gebildet:

$$\frac{c_2(t)}{c_0} - \frac{c(t)}{c_0} = - \frac{1}{c_0} \frac{a_0 z}{(\alpha+v)(w-\alpha)} \exp \{ -(\alpha + v) \cdot t \} \quad (4-23)$$

Verlängert man $c_2(t)/c_0$ nach links über den eigentlichen Definitionsbereich hinaus, dann kann aus der Differenz dieser Kurve und den Meßpunkten α und a_0 noch einmal bestimmt werden:

Aus (4-23) ergibt sich für $t = 0$

$$\frac{c_2(t)}{c_0} - \frac{c(t)}{c_0} = - \frac{1}{c_0} \frac{a_0 z}{(\alpha+v)(w-\alpha)} \quad (4-24)$$

Dies hätte sich zwar auch schon aus (4-22a) und (4-22b) ergeben, aber eine Durchführung dieser Prozedur für die nicht normierte Datenreihe umgeht dabei zumindest einen Teil der Ungenauigkeit bei der Bestimmung von c_0 .

Im vorliegende Beispiel ergab sich:

$$\frac{1}{c_0} \frac{a_0 z}{(\alpha+v)(w-\alpha)} = -0.136 \quad (4-24a)$$

Damit und mit (4-22a) ergibt sich:

$$\alpha = 0.72 \text{ h}^{-1}$$
$$a_0 = 0.03 \frac{\text{mg}_{\text{SO}_2}}{\text{mg}_{\text{Staub}}} \cdot \text{h}^{-1}$$

bzw. mit (4-22b):

$$\alpha = 0.69 \text{ h}^{-1}$$
$$a_0 = 0.038 \frac{\text{mg}_{\text{SO}_2}}{\text{mg}_{\text{Staub}}} \cdot \text{h}^{-1}$$

Erst die Benutzung von (4-23) für $t > 0$ ergibt jedoch die Einbeziehung aller gemessenen Daten in die Bestimmung von α und a .

Setzt man für $\frac{1}{c_0} \cdot \frac{a_0 z}{(\alpha+v)(w-\alpha)}$ den in (4-24a) erhaltenen Wert in (4-23) ein, dann erhält man für verschiedene Werte von t

$$(\alpha + v) = - \frac{1}{t} \ln \left\{ \frac{1}{0.136} \frac{c_2(t)}{c_0} - \frac{c(t)}{c_0} \right\} \quad (4-25)$$

Aus den so erhaltenen Werten für $(\alpha+v)$ kann durch Mittelung ein Wert für α erhalten werden, der den Konzentrationsverlauf in den ersten Stunden widerspiegelt.

Aus Abb. A 4-1 erhält man z.B.:

t	$\frac{c_2(t)}{c_0} - \frac{c(t)}{c_0}$	$\alpha + v$
0.3	0.11	0.64
0.6	0.09	0.62
1.0	0.07	0.66
1.5	0.04	0.75
2.0	0.03	0.75
2.5	0.02	0.76

oder $\overline{(\alpha+v)} = 0.697$

Mit diesem Wert von $(\alpha+v)$ erhält man einen Wert für α und damit aus (4-22a), (4-22b) oder (4-24a) einen Wert für a_0 .

Über alle Werte von α und a_0 gemittelt wird dadurch ein Wertepaar erstellt, das die Meßdatenreihe gut repräsentiert.

Zusammengefaßt alle Parameter des Versuchspaares 28/29:

Aerosolzugaberate	$z = 4.1 \left[\frac{\text{mg}_{\text{Staub}}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}} \right]$
Verdünnungsrate	$v = 0.054 \left[\text{h}^{-1} \right]$
Rate der Wandreaktion	$w = 0.012 \left[\text{h}^{-1} \right]$
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$a_0 = 0.037 \left[\frac{\text{mg}_{\text{SO}_2}}{\text{mg}_{\text{Staub}} \cdot \text{h}} \right]$
Zeitkonstante der Aerosoldeaktivierung	$\alpha = 0.69 \left[\text{h}^{-1} \right]$

Aus

$$K_R = \int_0^{\infty} a(t) dt = a_0 \int_0^{\infty} \exp \{ -\alpha t \} dt = \frac{a_0}{\alpha} \left[\frac{\text{mg}_{\text{SO}_2}}{\text{mg}_{\text{Staub}}} \right] \quad (4-26)$$

Erhält man daraus mit K_R ein Maß für die Reaktionsgesamtkapazität eines Milligramms des Aerosols unter den eingestellten Temperatur- und Feuchte-Bedingungen.

4.6.2 Versuch mit Reaktion 1. Ordnung

Das Verfahren zur Bestimmung der Parameter für einen Versuch, der mit einer Reaktion 1. Ordnung ablief, ist sehr ähnlich dem in 4.6.1 skizzierten Verfahren. Es wird daher nur kurz am Beispiel des Versuchspaares II 78/79 erläutert.

Das Versuchspaar wurde bei einer Temperatur von 22°C im Gefäß ASA2 durchgeführt. Die relative Feuchte betrug $87 \pm 4\%$. Das Aerosol bestand wieder aus Mangansulfat. Die Konzentrationsverläufe im Blindversuch und Aerosolversuch sind in Abb. A 4-2 dargestellt.

Es ist ein deutlicher Unterschied im Kurvenverlauf des Aerosolversuchs gegenüber Abb. A 4-1 zu beobachten, der darauf zurückzuführen ist, daß in diesem Fall die Reaktion nach 1. Ordnung abgelaufen war. Dementsprechend wird zur Auswertung Gl. (4-10) herangezogen.

Gl. (4-10) auf die Anfangskonzentration c_0 normiert ergibt

$$\frac{c(t)}{c_0} = \exp \left\{ -\left(v + w + \frac{a_1 z}{\alpha + v} \right) \cdot t \right\} \cdot \exp \left\{ -\frac{a_1 z}{(\alpha + v)^2} \cdot (\tau - 1) \right\} \quad (4-27)$$

$$\text{mit } \tau = \exp \{ -(\alpha + v) \cdot t \}$$

Da offenbar wieder nach einiger Zeit ein konstanter Wert der Aerosolaktivität erreicht wird, was dann der Fall ist, wenn $\tau \rightarrow 0$ gegangen ist, ergibt sich für große Werte von t

$$\frac{c_3(t)}{c_0} = \exp \left\{ -\left(v + w + \frac{a_1 z}{\alpha + v} \right) \cdot t \right\} \cdot \exp \left\{ + \frac{a_1 z}{(\alpha + v)^2} \right\} \quad (4-28)$$

oder vereinfacht

$$\frac{c_3(t)}{c_0} = A \exp \{ - (v + w + B) \cdot t \}$$

Die Meßdatenreihe für $t \geq 4.5$ h mit einer solchen Funktion angepaßt, ergab

$$A = 1.3833$$

$$B = 0.101$$

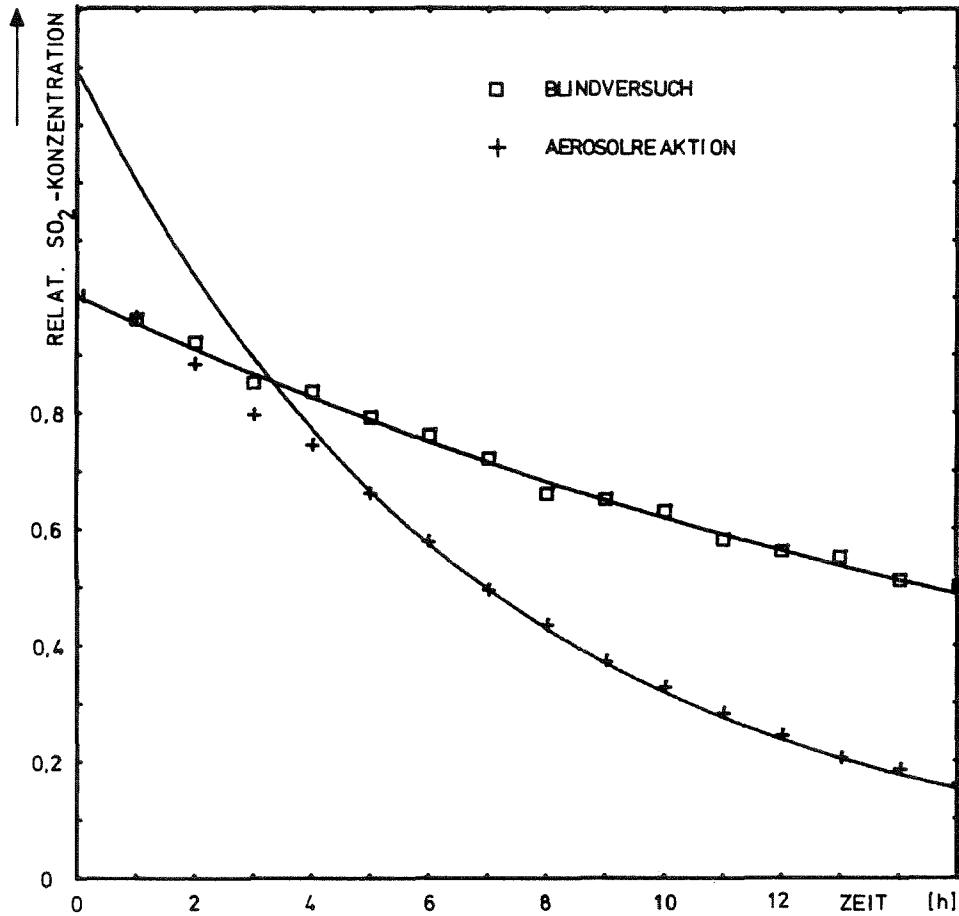


Abb. A 4-2 Zeitlicher Verlauf der SO₂-Konzentration im Versuchspaar II78/79

Da $(v+w)$ und v wieder aus dem Leerversuch bzw. aus dem Meßgasstrom bekannt sind, kann bereits daraus wieder ein Wertepaar für a_1 und α ermittelt werden.

$$v + w = 0.048 \text{ h}^{-1}$$

$$v = 0.042 \text{ h}^{-1}$$

$$w = 0.006 \text{ [h}^{-1}\text{]}$$

$$z = 2.3 \text{ [mg}_{\text{Staub}}/\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}\text{]}$$

$$\alpha = 0.27 \text{ [h}^{-1}\text{]}$$

$$a_1 = 0.014 \text{ [m}^3/(\text{mg}_{\text{Staub}} \cdot \text{h})\text{]}$$

Um auch die Daten für $t < 4,5$ h einzubeziehen, wurde der Quotient der Funktion (4-27) und (4-28) gebildet:

$$\frac{c(t)}{c_3(t)} = \exp \left\{ - \frac{a_1 z}{(\alpha + v)^2} \exp \{ - (\alpha + v) \cdot t \} \right\} \quad (4-29)$$

oder

$$\begin{aligned} \ln \frac{c(t)}{c_3(t)} &= - \frac{a_1 z}{(\alpha + v)^2} \exp \{ - (\alpha + v) \cdot t \} \\ &= - \ln A \cdot \exp \{ - (\alpha + v) \cdot t \} \end{aligned}$$

Aus Abb. A 4-2 ergeben sich z.B. für verschiedene Werte von t folgende Werte für $(\alpha + v)$:

t [h]	c/c_3	$(\alpha + v)$ [h ⁻¹]
1	0.80	0.375
2	0.85	0.345
3	0.885	0.322

Oder als Mittelwert $(\alpha + v) = 0.347$

Erneut mit dem Wert für $(\alpha + v)$, der aus Gl. (4-28) gefunden wurde, gemittelt, ergibt somit für $(\alpha + v)$ einen Wert von 0.33 h^{-1} .

Damit sind alle Parameter dieses Versuchspaares bekannt:

Verdünnungsrate	$v = 0.042$	$[\text{h}^{-1}]$
Rate der Wandreaktion	$w = 0.006$	$[\text{h}^{-1}]$
Aerosolzugaberate	$z = 2.3$	$[\text{mg}_{\text{Staub}}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})]$
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$a_1 = 0.0146$	$[1/(\text{mg}_{\text{Staub}} \cdot \text{h}/\text{m}^3)]$
Zeitkonstante der Aerosoldeaktivierung	$\alpha = 0.33$	$[\text{h}^{-1}]$

Um den direkten Vergleich der Reaktionsparameter a_0 und a_1 herzustellen wurde die relative Größe a_1 durch Multiplikation mit der Anfangskonzentration c_0 in eine absolute Größe $a_1' = a_1 \cdot c_0$ überführt. Der entsprechende Ausdruck für die Gesamtkapazität K_r enthält dann ebenfalls c_0 . Die damit zusammenhängende Abhängigkeit der Halbwertszeit der Deaktivierung α^{-1} von c_0 wird in Abschnitt 6.3 diskutiert.

Die oben geschilderten Verfahren zur Aufklärung der Reaktionsparameter wurden bei den meisten Versuchen iterativ angewandt, bis die vollständige Meßdatenreihe mit einer Funktion nach Gl. (4-9) oder (4-10) optimal angepaßt war. Eine Zusammenstellung der Parameter aller Versuche enthält Anhang 1.

5. Fehlerbetrachtung

Zur Abschätzung der Genauigkeit des gesamten Meß- und Auswertevorgangs müssen die Fehler folgender Einzelprozesse diskutiert werden:

- Absolute SO₂-Konzentrationsmessung
- Zeitliche Auflösung der SO₂-Konzentrationsmessung
- Homogenität des Gas-Aerosol-Systems
- Temperaturmessung
- Feuchtemessung
- Messung der Aerosolmasse und der Partikelkonzentration
- Messung der BET-Oberfläche
- Messung der Meßgasflüsse
- Messung des Kammervolumens
- Mathematisches Verfahren zur Auswertung

Absolute SO₂-Konzentrationsmessung

Ungenauigkeiten in der Reproduzierbarkeit der SO₂-Messungen liegen nach Herstellerangaben bei 3-6%. Netzschwankungen im zeitweise stark belasteten Versorgungsnetz der Anordnung riefen Schwankungen im Meßsignal bis 4% hervor.

Diese Schwankungen waren jedoch statistisch verteilt, so daß durch Mittelung bei der Auswertung ein Teil des Fehlers wieder unterdrückt werden konnte. Adsorptionsverluste in den Leitungen traten im stationären Betrieb nicht auf, Permeationsverluste konnten durch Wahl der Materialien (Teflon und Glas) auf vernachlässigbar kleine Werte reduziert werden [25].

Alle drei benutzten SO₂-Meßgeräte scheiden vor dem Eintritt in die eigentliche Meßzelle die im Gasstrom enthaltenen Aerosole ab, um Meßfehler zu vermeiden. Jede SO₂-haltige Meßgasmenge strömt also über ein Filter, auf dem Partikeln von früheren Gasmengen niedergeschlagen sind. Die Frage, ob nicht eine Reaktion mit diesen Partikeln auf dem Filter das Meßgas so verändert, daß die Messung verfälscht wird, konnte durch zusätzliche Messungen eindeutig verneint werden. Die zusätzlichen Messungen bestanden einmal

in der Konzentrationsmessung kurz vor und kurz nach dem Filterwechsel, die keinen Unterschied ergab. Darüber hinaus konnte bei der Überbrückung des Filters in einem aerosolfreien Blindversuch keine Änderung des Meßwertes festgestellt werden. Auch würde durch eine Reaktion am Filter der Meßgeräte die Messung sowohl des Blind- als auch des Aerosolversuchs gleichermaßen betroffen sein, so daß die Verfälschung als Teil der diskutierten Wandeffekte registriert würde.

Der bedeutendste Fehler wird durch die Eichung der Meßgeräte hervorgerufen. Da im Meßgerät TRACOR/SYSTEM 12000 eine Eichvorrichtung mittels eines Permeationsröhrchens eingebaut ist, dieses Gerät aber wegen des benutzten Meßprinzips besonders empfindlich gegen Änderungen der Netzspannung reagierte, wurde die Genauigkeit der Eichung auch der übrigen beiden Geräte auf höchstens 8% des Vollausschlages abgeschätzt.

Dieser hohe Fehler schlägt bei der Auswertung jedoch allein bei der Bestimmung der Anfangskonzentration und damit auf die Größen a_1 durch, da die Aufklärung der anderen Größen auf Relativmessungen basiert:

Zeitliche Auflösung der SO_2 -Konzentrationsmessung

Die zeitliche Auflösung der SO_2 -Messung setzt sich zusammen aus der Ansprechzeit der Meßgeräte und der Laufzeit des Gases von der Kammer zu den Geräten. Die Laufzeit beträgt im ungünstigsten aller Fälle, wenn nämlich nur das Gerät mit der geringsten Meßgasmenge in Betrieb ist, maximal 21 sec. Dieser Fall trat fast nie ein, im Mittel betrug die Laufzeit 12 sec. Die Ansprechzeit (Totzeit + 90%-Zeit) der Geräte ist unterschiedlich. Bei den beiden kontinuierlich arbeitenden Geräten beträgt sie 2 min (Picoflux 1), bzw. 3 min (Picoflux 2). Beim diskontinuierlich arbeitenden Tracor-Gerät mußte als Zeitkonstante der Messung die Zeit zwischen zwei Meßpeaks eingesetzt werden (mindestens 12 min, im Langzeitbetrieb 30 - 60 min).

Homogenität des Gas-Aerosolsystems

Die Störung der homogenen SO_2 -Konzentrationsverteilung durch die Entnahme von Meßgas war klein: Für die SO_2 -Messung wurden nur etwa 10% des gesamten Meßgasstroms benötigt. Die Entnahmestelle dieser 20-30 l/h war weit entfernt von der Entnahmestelle des restlichen Meßgases. Unterschiede in der Aerosolkonzentration an 4 verschiedenen Stellen im Kessel lagen

unterhalb der Meßgenauigkeit der Aerosolmeßgeräte. Die mittlere Aufenthaltsdauer einer Partikel im Gefäß ASA2 konnte aus dem Gleichgewichtswert und der bekannten Zugaberate zu etwa 220 min abgeschätzt werden (siehe Abschnitt 6.1). Da dies nicht klein gegen die gefundenen Werte von α^{-1} ist, können evtl. vorhandene, kleine Konzentrationsinhomogenitäten für die Fehlerabschätzung außer acht gelassen werden.

Messung der Gastemperatur und der Taupunkttemperatur

Die Temperaturmessung selbst war im untersuchten Bereich mit einem Fehler von 0,2 %, die Anzeige mit einem Fehler von 1,6 % behaftet. Schwankungen in der Konstanz der Wandtemperaturen, die durch Hystereseeffekte der Thermostatisierung auftraten, lagen unterhalb dieser Werte. Die Messung der Taupunkttemperatur war mit einem Fehler von 0,2 %, die Anzeige mit einem Fehler von 1,6 % behaftet.

Messung der Aerosolmasse und der Partikelkonzentration

Nach einer Abschätzung von FUCHS [47] ist der Fehler in der repräsentativen Partikelentnahme durch die Absaugung aus einem "ruhenden" Aerosol mit Geschwindigkeiten unter 1 m/sec vernachlässigbar. Der Fehler wurde mit maximal 1% angesetzt. Die Verluste durch Diffusion und Impaktion an den Leitungen vom Reaktionsgefäß zum Meßgerät wurden durch Variation der Leitungslänge und Extrapolation auf die im Dauerbetrieb notwendige Leitungslänge bei Massenkonzentrationen von 15 mg/m^3 zu maximal 6,5% bestimmt. Der Gesamtfehler für die Aerosolmassenbestimmung betrug etwa 7%.

Nach Eichmessungen von GEBHARDT [26] mit dem benutzten Kondensationskernzähler ist die Messung der Partikelkonzentration allein durch das Gerät im Konzentrationsbereich $3 \cdot 10^5 \dots 1 \cdot 10^7 \text{ p/cm}^3$ mit einem Fehler von etwa 16%, in den anderen Meßbereichen mit etwa 6% behaftet. Im Dauerbetrieb der Versuche wurde der größte Meßbereich nicht benötigt, so daß sich der Gesamtfehler bei der Messung der Partikelkonzentration zu 9% errechnet.

Messung der aktiven Partikeloberfläche

Die untere Nachweisgrenze des benutzten Meßgerätes beträgt nach einem Erfahrungswert von HAUFE [78] etwa 1 m^2 . Da häufig nur geringere Probenmengen von weniger als 1 g zur Verfügung standen, andererseits die spezifischen BET-Oberflächen der eingesetzten Proben in der Größenordnung von wenigen m^2/g lagen, wurde als Meßgenauigkeit durchgehend 1 m^2 angesetzt. Bezogen auf die eingesetzte Probenmenge ergab dies einen Fehler bis zu 50 %. Demgegenüber konnten Wägefehler und Fehler durch ungenügende Temperierung der Proben vernachlässigt werden.

Messung der Meßgasflüsse

Die Ungenauigkeit der Messung der Meßgasflüsse setzte sich aus einem Fehler von 0,5 % durch die Gasuhr, einem Fehler von 0,5% durch das Ablesen und das Zeigerspiel sowie einem Fehler von maximal 1,6% in der Zeitmessung (jedoch nur bei kürzeren Messungen) zusammen. Als Gesamtfehler wurde daher ein Wert von 2,3% angesetzt.

Messung des Kammervolumens

Die Bestimmung des Kammervolumens konnte durch häufiges Wiederholen der Messungen und Anwendung verschiedener Verfahren mit einer Genauigkeit von 5% durchgeführt werden.

Mathematisches Verfahren zur Auswertung

Die im Abschnitt 4.7 dargestellten Verfahren zur Parameteraufklärung durch least-square-fit-Methoden wurden iterativ in der Regel so lange durchgeführt, bis die Summe der mittleren Fehlerquadrate 5% der Summe aller Meßwerte unterschritt.

Entsprechend der Anzahl der in die Bestimmung eines Parameters eingehenden Anpassungsschritte ergab sich daraus der numerische Fehler für den betreffenden Parameter.

Die Ungenauigkeiten, die aus dem gesamten Auswerteverfahren auf die Parameterwerte übertragen werden, sind jedoch gegen die Fehler der Meßgeräte zu vernachlässigen.

6. Meßergebnisse und Diskussion

6.1 Aerosolmessungen

In Abbildung A 6-1 sind einige der zeitlichen Verläufe der $MnSO_4$ -Aerosolmassenkonzentration für verschieden hohe Luftfeuchten im Gefäß ASA2 dargestellt.

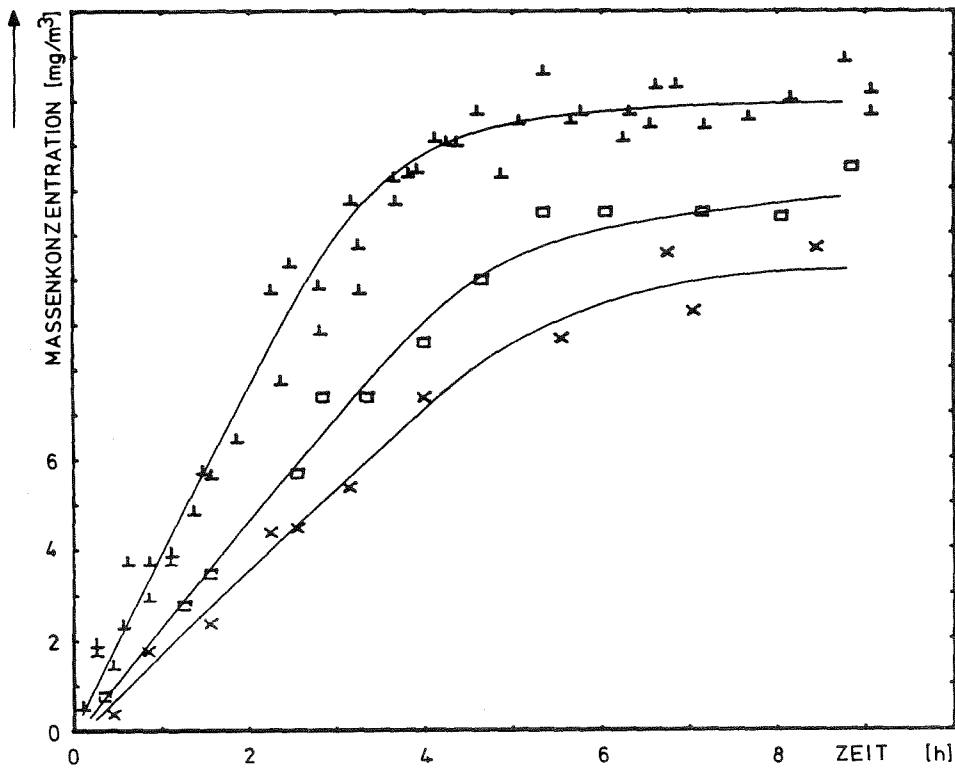


Abb. A 6-1 Zeitverlauf der Aerosolmassenkonzentration im Gefäß ASA2 für verschiedene relative Feuchten;
↑: $rF \leq 60\%$; □: $rF = 87\%$; ×: $rF = 91\%$

Die Aerosolmassenkonzentration wird im wesentlichen bestimmt durch eine in den meisten Fällen konstante Zugaberate z ($mg/(m^3 \cdot h)$), eine Verdünnungsrate v (h^{-1}), die wegen der niedrigen Absauggeschwindigkeit gleich der Verdünnungsrate v für die Gase ist, und einer Abbaurrate s (h^{-1}), die den Abbau luftgetragener Partikeln durch Sedimentation und Diffusion enthält. Die Aerosolmassenkonzentration $M(t)$ kann daher vereinfacht durch Gl. (5-1) beschrieben werden:

$$\frac{d}{dt} M(t) = z - (v + s) \cdot M \quad (5-1)$$

Die Zusammenfassung aller physikalischen Aerosolprozesse in einen einzigen Exponentialausdruck ist natürlich eine grobe Näherung, die nur durch den Verlauf der Kurven in Abb. A 6-1 gerechtfertigt wird. Die Integration von Gl. (5-1) ergibt nämlich:

$$M(t) = \frac{z}{v+s} (1 - \exp \{ -(v + s) \cdot t \}) \quad (5-2)$$

Aus der Anfangssteigung lassen sich die Zugaberaten z für die drei Fälle entnehmen. Sie liegen zwischen 1.8 und 4.0 mg/(m³·h). Die Massenkonzentration im Bereich des Plateaus ergibt $z/(v+s)$ und damit bei bekanntem v den Wert von s . Für die in Abb. A 6-1 dargestellten Fälle ist $s = 0.22 \text{ h}^{-1}$ für die Werte der niedrigen Feuchte, $s = 0.015 \text{ h}^{-1}$ für $rF = 87 \%$ und $s = 0.13 \text{ h}^{-1}$ für die hohe Feuchte von 91 %.

Diese Raten waren im Rahmen der Meßgenauigkeiten gut reproduzierbar. Im Gefäß ASA1 wurden daher nicht bei jedem Versuch die Aerosolkonzentrationen gemessen, da dadurch wegen des dafür benötigten großen Meßgasflusses das System relativ stark gestört wurde. Im Gefäß ASA2 wurde durchschnittlich bei jedem zweiten Versuch die Aerosolkonzentration über die gesamte Versuchsdauer gemessen.

Partikel- oder Tröpfchengrößenverteilungen wurden wegen des großen Aufwandes für solche Messungen nicht durchgeführt, da mit der BET-Oberfläche eine Meßgröße zur Verfügung stand, die für die zu machenden Aussagen über die chemische Reaktivität von größerer Bedeutung ist. Aus der Gesamtpartikelkonzentration PZ (Partikel/cm³) konnte jedoch jeweils ein mittlerer Partikeldurchmesser berechnet werden. Die mittleren Partikeldurchmesser lagen zwischen 0.08 µm und 0.85 µm.

In Abb. A 6-1 fällt auf, daß die Massenzunahme bei hohen Feuchten (um 90 %) kleiner ist, als bei den niedrigen Feuchten. Die Erklärung dafür ist folgende: Zwischen Aerosolgenerator (Vernebler), in dem die Luft mit Wasserdampf gesättigt ist, und dem Versuchsgefäß, in dem eine bestimmte relative Feuchte rF eingestellt ist, werden die Nebeltröpfchen durch einen Kühler geleitet, mit dem die Taupunkttemperatur (TP) des mit Tröpfchen beladenen Luftstroms auf die TP des Kessels gebracht wird. Wie im folgenden

quantitativ dargestellt wird, schrumpfen dadurch die Tröpfchen entsprechend der gewählten TP oder trocknen gar vollständig aus. Bleiben sie während des gesamten Weges durch den Kühler als Tröpfchen erhalten, so ist der Verlust durch Ablagerung an den Wänden wegen der viel größeren luftgetragenen Masse (Koagulation) und der großen Tropfenmasse (Trägheitsabscheidung) größer, als wenn die Tröpfchen schon bald auskristallisieren. Da der Wasseranteil der Tropfen bei den eingesetzten Meßmethoden (Mikrowaage, Membranfilter) nicht mitgemessen wird, macht sich daher der Massenverlust im Kühler bei der Messung der Zugaberate bemerkbar.

Da auch bei der Bestimmung der Reaktionsraten der Einfluß der relativen Luftfeuchte auf die Aerosolkonsistenz sehr deutlich wird, soll im folgenden dieser Zusammenhang näher diskutiert werden.

Die Größe eines Lösungstropfens, der sich im Gleichgewicht mit seiner wasserdampfhaltigen Umgebung befindet, wird durch die Dampfdruckerhöhung über der gekrümmten Oberfläche und der Erniedrigung des Dampfdrucks durch die gelösten Salzmoleküle bestimmt. Insgesamt wird der Dampfdruck über einem gekrümmten Lösungströpfchen durch Gl. (6-1) beschrieben, die eine Kombination von KELVIN-Gleichung und RAOULT'schem Gesetz darstellt:

$$P'(r) = P_0 \cdot X_m' \cdot \exp \left\{ \frac{2\sigma' M}{\rho' R T r} \right\} \quad (6-1)$$

Darin bedeuten:

$P'(r)$	Dampfdruck über Lösungstropfen mit Krümmungsradius r
P_0	Dampfdruck über einer ebenen Fläche reinen Wassers bei der Temperatur T
X_m'	Molenbruch der Lösung
σ', ρ'	Oberflächenspannung bzw. spezifische Dichte der Lösung
M	Molekulargewicht des Wassers
R	Gaskonstante
T	Absolute Temperatur

Der Exponentialausdruck in Gl. (6-1) liegt jedoch für die in den Experimenten untersuchten Tröpfchen so nahe bei 1, daß er im weiteren vernachlässigt wird (mit $T = 293^\circ\text{K}$, $\sigma' = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} (20^\circ) = 72.25 \text{ erg/cm}^2$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ gr/cm}^3$, $R = 0.83 \cdot 10^8 \text{ erg/(Mol} \cdot \text{K)}$, $M = 18$ und $r = 1 \text{ } \mu\text{m}$ ergibt sich für den Exponenten ein Wert von $1.07 \cdot 10^{-3}$). D.h., daß der Dampfdruck über einem reinen Wassertropfen von $1 \text{ } \mu\text{m}$ Radius kaum größer ist als über einer ebenen Wasseroberfläche.

Der Molenbruch X'_m der Lösung ist definiert durch

$$X'_m = \frac{i(M) \cdot M}{W + i(M) \cdot M}$$

wobei M bzw. W die Molaritäten des Salzanteils bzw. des Wassers in der Lösung sind ($W = 55.51$), $i(M)$ ist der VAN'T HOFF-Faktor, der ein Maß für die Dissoziation der gelösten Salzmoleküle und die Hydratation der Ionen ist und der von der Lösungskonzentration abhängig ist.

Gl. (6-1) gibt also an, wie stark die relative Luftfeuchte den Wert 1 mit zunehmender Lösungskonzentration unterschreiten darf, ohne daß der Tropfen instabil wird. Für die maximale Lösungskonzentration (siehe dazu S. 41) wird die maximal mögliche Dampfdruckerniedrigung erreicht, wenn man von Übersättigungen in den Tropfen absieht.

Ist die relative Feuchte kleiner als es diesem Wert entspricht, können also Lösungstropfen nicht mehr existieren und das Aerosol besteht aus Kristallen. Im Hinblick auf die Erklärung der Unterschiede in den Reaktionsparametern bei niedriger und hoher Feuchte in der Kammer muß diese Grenzfeuchte also möglichst genau bekannt sein. Oberhalb der Grenzfeuchte werden die Tröpfchen solange Wasserdampf aufnehmen, bis sie im Gleichgewicht mit der Umgebung sind. Aus der Kenntnis des Zusammenhangs von i und M läßt sich für eine gegebene Menge von Kristallen eines bestimmten Salzes die entsprechende Lösungsmenge berechnen.

Für Mangansulfat wurde dieser Zusammenhang aus Daten der Literatur gewonnen, wobei Daten über Gefrierpunkterniedrigung und Siedepunkterhöhung, die proportional dem Molenbruch sind, herangezogen wurden. Die daraus berechneten Werte für $\Delta p/P_0$ und für i als Funktion der Molarität M der Salzlösung sind in Abb. A 6-2 dargestellt.

Für eine gesättigte Lösung von $MnSO_4$ (Löslichkeit: 520 g/l H_2O , Molekulargewicht: 151 [497], entsprechend einer Molarität von 3.4) ergibt sich aus diesen Daten eine maximale Dampfdruckerniedrigung von etwa 12%. Das hieße, daß bei relativen Luftfeuchten von über 88 % das untersuchte Mangansulfat-Aerosol aus Tropfen von Mangansulfatlösung besteht. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß Mangansulfatkristalle bei normalen Bedingungen als Hydrate verschiedener Stufen vorliegen, deren Löslichkeit unterschiedlich ist, wie aus Tabelle T 6-1 hervorgeht.

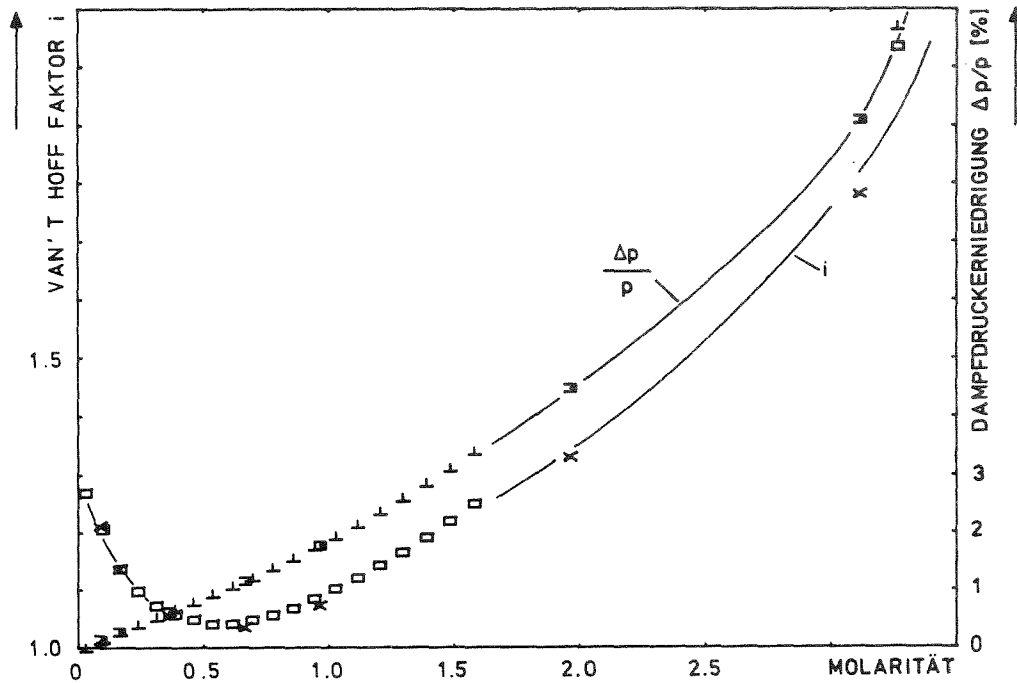


Abb. A 6-2 Abhängigkeit des van't Hoff-Faktors i und der Dampfdruckerniedrigung $\Delta p/p$ als Funktion der MnSO_4 -Lösungsmolarität. Berechnet aus folgenden Daten: \times, \exists : [50]; \square, \perp : [51]

Hydratstufe	Löslichkeit gr/l bei Temperatur T	Lösungstemperatur T	Molekulargewicht	Molarität der gesättigten Lösung
MnSO_4	520	5	151.0	3.44
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	985	48	169.0	5.82
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1240	0	241.1	5.14
$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1720	?	277.1	6.21

Tabelle T 6-1 Löslichkeiten verschiedener Hydratstufen von Mangansulfat [49]

Nach [52] ist unter einer gesättigten Lösung von Mangansulfat zwischen -11.4 und $+8.6^\circ\text{C}$ das Heptahydrat, zwischen 8.6 und 24.1°C das Pentahydrat und oberhalb von 24.1°C das Monohydrat beständig.

Rechnet man die Löslichkeitswerte der Tabelle T 6-1 um in maximal mögliche Molaritäten bezogen allein auf den Mangansulfatanteil (d.h., daß die Kristallwasseranteile dem Lösungswasser zugerechnet werden), dann erhält man für das Heptahydrat $M_{\text{max}} = 2.88$, für das Pentahydrat $M_{\text{max}} = 3.51$ und für das

Monohydrat $M_{\max} = 5.32$. Für Temperaturen zwischen 8.6 und 24.1°C (der Bereich, in dem fast alle Versuche durchgeführt wurden) erhöht sich damit die maximal mögliche Dampfdruckerniedrigung auf etwa 14% (siehe Abb. A 6-2). Für Temperaturen oberhalb von 24.1°C , an Hand der angegebenen Daten exakt nur bei 48° , ist das Monohydrat unter der Lösung stabil, so daß die maximale Dampfdruckerhöhung über 20% werden kann (wenn man mit allem Vorbehalt die Daten der Abb. A 6-2 entsprechend extrapoliert). Das Lösungsverhalten der gesättigten Tröpfchen im Übergangsbereich um 25° wird also zwischen dem Verhalten des Pentahydrats und dem des Monohydrats liegen, so daß man annehmen kann, daß schon unterhalb von 86% rF Tröpfchen aus gesättigter Mangansulfatlösung im Aerosol enthalten sein können. Die durch die Reaktion mit SO_2 entstehenden Reaktionsprodukte wirken ebenfalls weiter dampfdruckerniedrigend (Abschätzung dazu siehe Abschnitt 6.3). Das starke Ansteigen der Reaktionsparameter im Bereich oberhalb 80% rF ist daher mit Sicherheit darauf zurückzuführen, daß das untersuchte Aerosol aus Tröpfchen besteht.

Bestätigt wird dies auch durch die Auswertung von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen:

Die im Anhang 2 zusammengestellten Aufnahmen 1, 2 und 3 zeigen die auf dem Piezokristall der Mikrowaage niedergeschlagenen Aerosolpartikeln bei Kammerfeuchten von $\sim 50\%$ bzw. $\sim 88\%$. In Bild 1 und 2 sind deutlich einzelne Kristalle zu erkennen, während auf Bild 3 eine typische Kruste zu sehen ist, wie sie beim Eintrocknen einer Lösung entsteht. Das bedeutet, daß im Fall der hohen Luftfeuchte die niedergeschlagenen Tröpfchen zusammengefließen sind und die so entstandene kleine Lösungslache erst danach eingetrocknet ist. (In allen Fällen wurden die Proben unmittelbar nach der Messung im Exsiccator aufbewahrt, wo sie bis zur Aufbereitung für die REM-Aufnahme verblieben).

Aus Abb. A 6-2 läßt sich zu jeder relativen Feuchte diejenige Lösungsmolarität ablesen, bei der Gleichgewicht zwischen Tropfen und Gasphase besteht. Aus diesen Molaritäten lassen sich Faktoren $L(\text{rF})$ berechnen, die angeben um welchen Betrag die Lösungsmasse größer ist als die darin enthaltene Salzmasse, die ja allein gemessen wird (siehe Abschnitt 3.2.2). Diese Werte sind in Tabelle T 6-2 zusammengestellt:

rF (%)	M	L
99	0.55	13.04
98	1.06	7.25
97	1.45	5.57
96	1.80	4.68
95	2.10	4.15
94	2.45	3.70
93	2.65	3.50
92	2.90	3.28
91	3.05	3.17
90	3.15	3.10
89	3.25	3.04
88	3.40	2.95
87 ?	5.00 ?	2.32

Tabelle T 6-2

Maximal mögliche Lösungsmolaritäten M von $MnSO_4$ -Lösungen und Lösungsfaktoren L (s. S. 42) für verschiedene Werte der relativen Feuchte

6.2 Oberflächen und chemische Zusammensetzung

Als zweite, das Aerosol definierende Größe wurde neben der Gesamtmasse die spezifische BET-Oberfläche herangezogen (Verfahren siehe Abschnitt 3.2 und [287]).

Tabelle T 6-3 enthält die an den verschiedenen Aerosolproben durchgeführten Oberflächenmessungen sowie einige von anderen Autoren angegebene Werte:

Aerosol	Stadium	Spezifische Oberfläche (m ² /gr)
MnSO ₄	vor Reaktion niedrige rF	4.3 ± 1
MnSO ₄	nach Reaktion niedrige rF	4.15 ± 1
Flugstaub	vor Verdüsung	2.8 ± 1
Flugstaub	nach Verdüsung	3.1 ± 1
Fe ₂ O ₃ [207]	vor Reaktion	247 m ² /gr
Kohlenasche [537]		0,3 m ² /cm ³ (+)
Flugstaub [217]	aus Stadtgebiet	2 - 2,5 m ² /gr

(+) Die Angabe der Oberfläche in m²/cm³ konnte nicht in m²/gr umgerechnet werden, da die spezifische Dichte nicht angegeben wird.

Wegen der in Abschnitt 5 begründeten, relativ großen Ungenauigkeit der eigenen BET-Messungen konnte eine Änderung der aktiven Oberfläche der Aerosolpartikeln durch die Reaktion nicht nachgewiesen werden.

Auf der Basis der in Tabelle T 6-3 angegebenen Werte für die BET-Oberfläche der untersuchten Aerosole scheint es gerechtfertigt zu sein, die Ergebnisse der $MnSO_4$ -Versuche, die experimentell erheblich leichter als die Kraftwerkstaubversuche durchzuführen sind, zusammen mit relativ wenigen Kraftwerkstaub-Experimenten für die Extrapolation der Laborexperimente auf Rauchfahnenverhältnisse heranzuziehen.

Die chemische Zusammensetzung der als Oxid aufgeschlossenen untersuchten Kraftwerkstäube sowie Vergleichsdaten von BICKELHAUPT [53] sind in Tabelle T 6-4 angegeben. In den einzelnen Spalten sind Proben folgender Herkunft aufgeführt:

- Spalte 1: Kessel 15 des Großkraftwerks Mannheim (GKM) [54]; 90 % Kohle, 10 % Öl. Entnahme hinter Elektrofilter am 17.4.1975
- Spalte 2: Kessel 15 des GKM [55]; Mittelwert von Proben aus dem Zeitraum 12.9. - 18.9.1974, pH-Wert eines wässrigen Auszugs 5,78, Glührückstand der Proben im Mittel 86,61 %
- Spalte 3: Kessel 16 des GKM, Mischbetrieb Öl/Gas [56], Mischprobe aus dem Zeitraum 6.3. - 19.3.1975, Glührückstand der Probe 48,3 %
- Spalte 4: Mittelwert von 20 Proben verschiedener mit USA-Kohle gefeuerter Kessel [53].

Die Zusammensetzungen der Kohleaschen (Spalten 1, 2, 4) in Tabelle T 6-4 weichen nur wenig voneinander ab. Die in den Laborexperimenten eingesetzten Stäube (entsprechend Spalte 1 und 2) können daher als repräsentativ für große, mit Filtern ausgerüstete Kohlekessel angesehen werden. Stäube aus Ölkesseln wurden bisher nicht untersucht. Vergleichswerte aus der Literatur fehlen.

Element	Anteil in %			
	1	2	3	4
SiO ₂	44,0	47,33	(---)	48,2
Al ₂ O ₃	28,4	31,21	1,39	23,8
Fe ₂ O ₃	8,44	8,12	19,9	8,93
TiO ₂	3,05	2,31	0,31	1,55
CaO	1,94	4,23	0,56	7,4
MgO	1,81	1,91	1,57	2,4
Na ₂ O	1,24	0,15	6,87	0,65
K ₂ O	4,52	0,19	0,29	1,88
ZnO	0,89	0,76	0,85	(---)
MnO	0,08	0,07	0,15	(---)
NiO	0,15	0,10	27,4	(---)
CuO	0,22	0,15	0,18	(---)
Cr ₂ O ₃	0,11	0,15	0,34	(---)
V ₂ O ₅	0,09	0,24	34,6	(---)
SO ₃	1,05	2,65	4,92	(---)
P ₂ O ₅	1,86	0,31	(---)	0,36
Rest	2,15	0,12	0,77	4,83

Tabelle T 6-4 Chemische Zusammensetzung verschiedener Flugaschen (Glühaufschluß)

6.3 Reaktion an Mangansulfat-Aerosolen

In den Abbildungen A 6-3, A 6-4 und A 6-5 sind die aus den Meßprotokollen mit Hilfe des in Abschnitt 4.6 beschriebenen Verfahrens gewonnenen Reaktionsparameter a_1 und α sowie die Reaktionskapazitäten a_0/α bzw. $a_0 \cdot c_0/\alpha$ zusammengestellt. Entsprechend den Abschätzungen von Abschnitt 6.1 kann davon ausgegangen werden, daß für die Versuche mit hohen relativen Feuchten oberhalb 85 % die Aerosole jeweils aus Tropfen bestanden, während unterhalb von 80 % rF die Reaktion an mehr oder weniger stark benetzten Kristallen ablief. Die nachfolgende Diskussion wird daher in diese beiden Fälle unterteilt.

6.3.1 Reaktion an Tropfen

Die Auswertung der Versuche mit $rF \geq 86\%$ ergab:

- Die Reaktion verläuft nach einer 1. Ordnung, d.h., die Menge des pro Zeiteinheit aus der Gasphase entfernten SO_2 ist proportional der SO_2 -Konzentration.
- Die absoluten Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion am frischen Aerosol, d.h. die Produkte aus relativer Geschwindigkeitskonstante ($m^3 / (mg_{\text{Staub}} \cdot h)$) mit der Anfangskonzentration (mg_{SO_2} / m^3), liegen im Bereich von $0.069 \pm 0.007 (mg_{\text{Staub}} \cdot h)^{-1}$ (siehe Seite 19).
- Die Reaktionshalbwertszeiten (gemäß der Definition auf S.19) liegen im Bereich von 3.15 ± 0.19 h.
- Die pro Milligramm Mangansulfat oxidierte Menge SO_2 (definiert durch Gl. (4-26) in Abschnitt 4.6) beträgt 0.219 ± 0.036 mg.

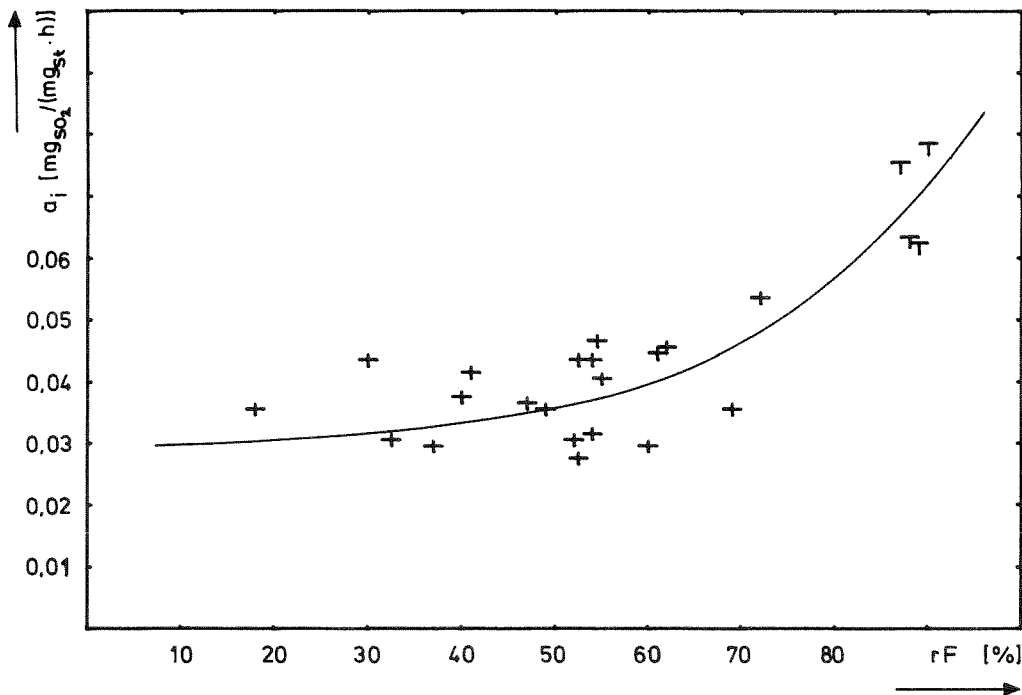


Abb. A 6-3 Absolute Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als Funktion der relativen Feuchte bei $MnSO_4$ -Aerosolreaktionen; $+$: a_0 , Reaktion 0. Ordnung; T : $a_1 \cdot c_0$, Reaktion 1. Ordnung

Dieser Wert von rund 0.2 mg SO₂ pro mg Staub steht in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten, die von CHENG et al [6] gemessen wurden: Mit der in Abschnitt 2 diskutierten Methode erhalten sie bei einer relativen Feuchte von 95 % und einer Temperatur von 23° C eine konvertierte SO₂-Menge von 0.231 mg pro mg Manganchlorid.

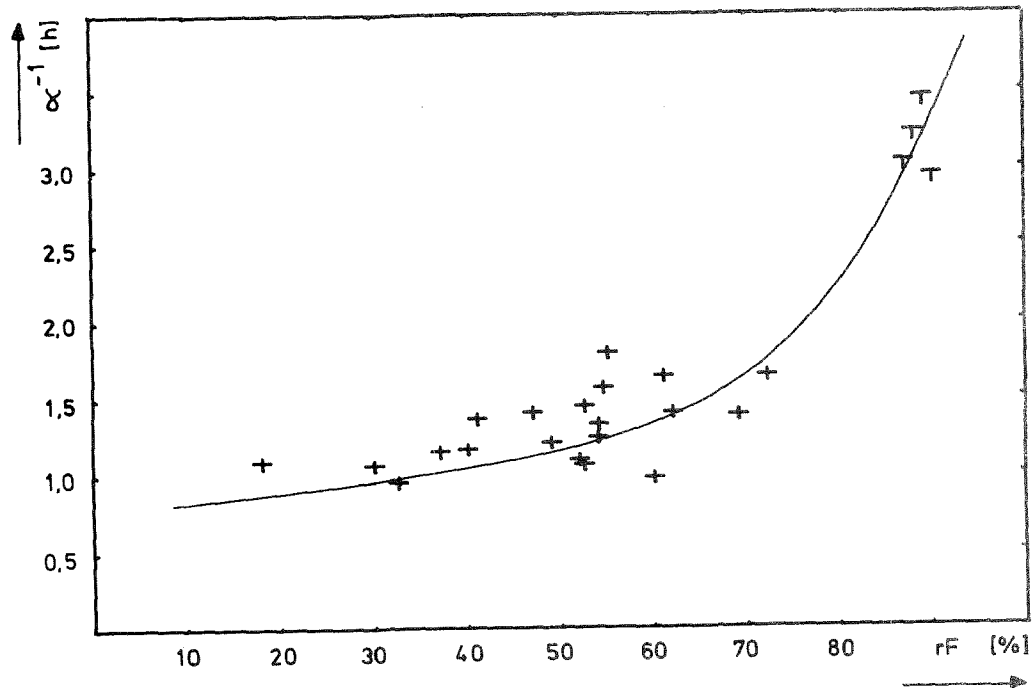


Abb. A 6-4 Reaktionshalbwertszeiten als Funktion der relativen Feuchte bei MnSO₄-Aerosolreaktionen; +: Reaktion 0. Ordnung; T: Reaktion 1. Ordnung

Methode, Durchführung und Auswertung der Versuche von CHENG et al sind jedoch grundsätzlich von den in dieser Arbeit benutzten verschieden, so daß mit sehr großer Sicherheit davon ausgegangen werden kann, daß die durch die Auswertung erhaltenen Parameter tatsächlich die eigentliche Reaktion beschreiben, d.h., daß Einflüsse der Meßanordnung auf die Parameter eliminiert sind. (Eine weitere Übereinstimmung der eigenen Messungen mit den Ergebnissen von CHENG et al wird bei der Diskussion der Reaktion an Kristallen angeführt). Ein unmittelbarer Vergleich der eigenen Daten mit den Daten für das von CHENG et al ebenfalls untersuchte Mangansulfat war wegen fehlender Angabe in der Arbeit von CHENG leider nicht möglich.

Aus den in Tabelle T 6-2 aufgeführten Werten für den Faktor L, um den bei gegebener Luftfeuchte die aus einer bestimmten Salzmenge gebildete Lösungsmenge größer ist als die Salzmenge, kann entnommen werden, daß z.B. für eine relative Feuchte von 90 % pro Milligramm Mangansulfat eine Tropfenmenge von 3.1 mg entsteht. Die in dieser Tropfenmenge zur Reaktion gebrachte SO_2 -Menge von rund 0.2 mg würde eine äquivalente Menge Schwefelsäure von 0.3 mg erzeugen (oder jeweils entsprechend $0.3125 \cdot 10^{-5}$ Mol).

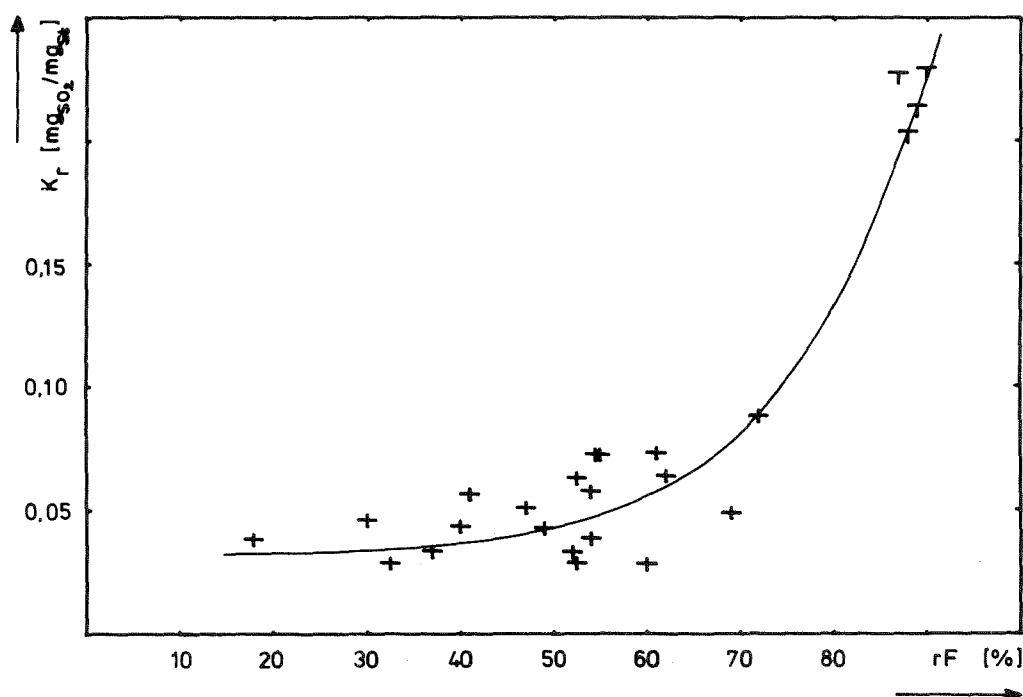


Abb. A 6-5 Gesamtreaktionskapazitäten als Funktion der relativen Feuchte bei MnSO_4 -Aerosolreaktionen;
†: Reaktion 0. Ordnung; T: Reaktion 1. Ordnung

Bezogen auf die Lösungsmenge von 3.1 mg, bzw. den Wasseranteil davon (= 2.1 mg) ergibt dies eine Schwefelsäurekonzentration von 1.49 Mol/l.

Daraus folgt zweierlei:

- Die in Abschnitt 6.1 diskutierte Untergrenze der relativen Feuchte für die Existenz von Lösungstropfen wird durch die entsprechende Schwefelsäure weiter gesenkt. Dabei ist die tatsächliche Dampfdruckerniedrigung bestimmt durch die kombinierten Effekte von Mangansulfat, Schwefelsäure und SO_2 , bzw. dessen hydratisierten Formen.

- Selbst wenn durch zusätzliche Wasseraufnahme über die vom Mangansulfatanteil des Tropfens bestimmte Menge hinaus der pH-Wert des Tropfens nicht den Wert annimmt, den eine 1.49 molare Schwefelsäure hätte (pH \approx -0.1 [57]), reichen die 0.2 mg SO₂/mg MnSO₄ sicherlich aus, um in den Tropfen den pH-Wert von etwa 2.0 einzustellen, der von JUNGE und RYAN [17] als obere Grenze für die Acidität von Lösungen gefunden wurde, in denen eine durch Mangansalze katalysierte Reaktion stattfinden kann. Die begrenzte Kapazität von Mangansulfat-Tropfen zur katalytischen Oxidation von SO₂ kann also mit Erreichen einer pH-Wertgrenze erklärt werden.

Rechnungen von COUGHANOWR [58] und Messungen von JOHNSTONE und LEPPLA [59] ergeben, daß die Löslichkeit von SO₂ in verschiedenen konzentrierten Schwefelsäuren bei einem SO₂-Partialdruck von 0.0013 atm stark von der Säurekonzentration abhängt. Und zwar nimmt die Löslichkeit von SO₂ mit zunehmender Säurekonzentration zunächst sehr schnell ab, um von einer Säurenormalität von etwa 0.1 N an einen konstanten Wert anzunehmen.

Der Grund für das zum Erliegenkommen der Oxidationsreaktion und die starke Erniedrigung der Löslichkeit bei erniedrigtem pH-Wert hat wahrscheinlich die gleiche Ursache: In einer neutralen Lösung liegen gelöste SO₂ Moleküle fast ausschließlich in der hydratisierten Form, also als HSO₃⁻ oder SO₃²⁻ vor. Da andererseits die bei der Reaktion entstehende Schwefelsäure in verdünnter Konzentration praktisch vollständig dissoziiert ist [16], wird mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration die Hydratation der gelösten SO₂-Moleküle immer stärker zurückgehen. Damit erhöht sich die Konzentration der unhydratisierten SO₂-Moleküle und somit die Löslichkeit von SO₂. Außerdem verringert sich die Konzentration der HSO₃⁻ bzw. SO₃²⁻ Ionen, die die Partner der eigentlichen katalytischen Reaktion sind [60].

Damit wird auch verständlich, warum bei den Versuchen mit Reaktionen 1. Ordnung die Halbwertszeiten der Aerosoldeaktivierung bei niedrigen SO₂-Anfangskonzentrationen größer waren als bei hohen SO₂-Anfangskonzentrationen (vgl. die Daten der Versuche mit 86 bzw. 87 % rF in Anhang 1). Da nämlich die relativen Geschwindigkeitskonstanten aller dieser Versuche etwa gleich groß waren, bedeutete dies bei niedriger SO₂-Konzentration eine kleinere Absolutmenge von pro Tropfen umgesetztem SO₂ und damit eine langsamere Übersäuerung des Tropfens als bei hohem SO₂-Partialdruck.

Die Halbwertszeit der Aerosoldeaktivierung ist also zumindest für Reaktionen 1. Ordnung eine Größe, die von der SO_2 -Konzentration abhängig ist. Die bei der Auswertung der Versuche gemachte Annahme, daß die Deaktivierungshalbwertszeit über jeweils einen ganzen Versuch konstant ist, ist also für die Versuche mit hoher Feuchte nicht mehr richtig, da die SO_2 -Konzentration ja im Laufe der Versuche abnimmt. Da jedoch die Zeit, in der bei hohen Feuchten ein Tröpfchen katalytisch aktiv ist (bei den Versuchen von 86 bis 90 % lagen die Halbwertszeiten der Deaktivierung zwischen 3 und 7,7 h), nicht sehr klein ist gegen die gesamte Versuchsdauer (in der Regel etwa 15 h), sind zu jedem Zeitpunkt in der Kammer Tröpfchen mit so stark verschiedenen Deaktivierungsgraden, daß es vernünftig bleibt, die ermittelten Halbwertszeiten als Mittelwerte über die gesamte Versuchsdauer anzusehen. Zur Übertragung der Laborexperimente auf andere SO_2 -Konzentrationsverhältnisse muß dies jedoch berücksichtigt werden, indem nur die ermittelten relativen Geschwindigkeitskonstanten und die Reaktionsgesamtkapazitäten zur Extrapolation herangezogen werden.

6.3.2 Reaktion an Kristallen

Die Auswertung der Versuche mit relativen Feuchten unterhalb 70 % ergab, daß die pro Zeiteinheit aus der Gasphase entfernte SO_2 -Menge unabhängig von der SO_2 -Gaskonzentration ist (Reaktion 0. Ordnung). Die drei in den Abb. A 6-3 bis A 6-5 aufgeführten Versuche mit rF zwischen 69 und 72 % konnten nicht eindeutig einer Reaktionsordnung Null oder Eins zugeordnet werden. Es wurde daher jeweils einmal nach den Gleichungen (4-9) und (4-10) ein Satz von Parametern bestimmt, wobei der Restfehler der Parameteranpassung entsprechend höher war, als in den anderen Fällen. Mittelung über diese beiden Parametersätze ergab die in Anhang 1 aufgeführten und in den Abb. A 6-3 bis A 6-5 eingetragenen Werte.

Betrachtet man die Parameterwerte für die Versuche unterhalb 60 % rF für sich, so fällt folgendes auf:

- Die Geschwindigkeitskonstanten a_0 liegen im Bereich von $0.038 \pm 0.007 \frac{\text{mgSO}_2}{\text{mgSt} \cdot \text{h}}$ und hängen offenbar nicht vom Wasserdampfpartialdruck ab.
- Die Reaktionshalbwertszeiten liegen bei 1.284 ± 0.220 h. Eine leichte Zunahme mit zunehmender Luftfeuchte ist festzustellen. Eine Abhängigkeit der Halbwertszeiten von der SO_2 -Anfangskonzentration ist nicht vorhanden.

- Die Gesamtkapazitäten für die Kristalle in diesem Feuchtigkeitsbereich liegen bei $49.6 \pm 17.3 \text{ mg}_{\text{SO}_2} / \text{mg}_{\text{Staub}}$.

Dies bedeutet gegenüber den entsprechenden Werten der Versuche mit hohen relativen Feuchten einen Rückgang der Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor 1.80, bei den Halbwertszeiten um den Faktor 2.5 und bei den Gesamtkapazitäten um den Faktor 4.4. CHENG et al. [6] geben für den Fall der Reaktion an NaCl-Aerosolen ebenfalls einen starken Rückgang der Reaktionsparameter beim Übergang von 81 % rF zu 60 % rF und einen weiteren, jedoch weit schwächeren Rückgang bei der weiteren Erniedrigung der Feuchte auf 45 % bzw. auf 36 % an. Ein quantitativer Zusammenhang, der eine Übertragung auf die Daten dieser Arbeit zuließe, wird jedoch nicht angegeben. CHENG et al. bestätigen jedoch, daß bei mittleren und niedrigen Feuchten die Reaktion keineswegs vollständig zum Erliegen kommt, wie dies von den Autoren angenommen wurde, die ausschließlich Reaktionen in Lösung untersuchten (siehe Abschnitt 2).

Eine Begründung der Beobachtung, daß die Reaktion an Kristallen nach einer 0. Ordnung abläuft, kann aus den vorhandenen experimentellen Daten nicht abgeleitet werden. Kollisionsmodelle, wie sie von JUDEIKIS und SIEGEL [61] und von CADLE und ROBBINS [62] aus der kinetischen Gastheorie zur Erklärung von Katalysevorgängen an festen Oberflächen abgeleitet wurden, weisen eher auf eine Reaktion 1. Ordnung hin.

Aufgrund der in den Versuchen herrschenden extrem unterschiedlichen Gaspartialdrücke (bei 20°C, 40 % rF und $5 \text{ mg SO}_2 / \text{m}^3$ gilt nämlich $[\text{N}_2] : [\text{O}_2] : [\text{H}_2\text{O}] : [\text{SO}_2] = 2,1 \cdot 10^5 : 5,2 \cdot 10^4 : 1,4 \cdot 10^3 : 1,0$) und den unterschiedlichen Aktivierungsenergien für die Adsorption an den Kristallen wird jedoch verständlich, daß die Geschwindigkeit der SO_2 -Reaktion nicht unbedingt proportional dem SO_2 -Partialdruck ist. Vergleicht man außerdem die Konzentration der an den Oberflächen der Kristalle statistisch verteilten "aktiven Zentren", an denen die Katalyse bevorzugt abläuft und die nach CLARK [63] in der Größenordnung von $10^{19} / \text{m}^2$ beträgt, mit der Anzahl der pro m^2 Aerosoloberfläche oxidierten SO_2 -Moleküle, so findet man, daß von jedem "aktiven Zentrum" etwa 15 SO_2 -Moleküle oxidiert werden (0,070 mg SO_2 entsprechend $1,1 \cdot 10^{-6}$ Mol entsprechend $6,6 \cdot 10^{17}$ Moleküle; 1 mg MnSO_4 -Kristall laut Tabelle T 6-3 entsprechend $4,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ entsprechend $4,3 \cdot 10^{16}$ "aktive Zentren"). Dies bedeutet, daß außer der Adsorption der Gasmoleküle mit Sicherheit "Wanderungen" von verschiedenen Molekülen auf der Oberfläche stattfinden

müssen, damit die beobachteten Oxidationsgesamtkapazitäten erreicht werden. Dadurch kann eine weitere Abweichung von einer zur SO_2 -Gaskonzentration proportionalen Reaktionsgeschwindigkeit hervorgerufen werden.

6.4 Reaktion an Flugstaub

Versuche mit verdüstem Flugstaub wurden im Feuchtebereich 17 bis 92 % rF durchgeführt. Die in Abschnitt 3.4.2 erläuterte Methode zur Erzeugung dieser Aerosole erforderte eine möglichst lange Aufenthaltsdauer der wiederverdüsten Staubpartikeln in den Puffergefäßen. Der Trägergasdurchsatz durch den Aerosolgenerator mußte daher gegenüber den Versuchen mit Mangansulfat stark gedrosselt werden. Die Aerosolzugaberaten lagen dadurch niedriger als bei den MnSO_4 -Versuchen (siehe Anhang 1). Die Auswertung der Flugstaubversuche ergab in allen Fällen eine Reaktion 1. Ordnung. Die aus den Meßdaten gewonnenen Reaktionsparameter sind in den Abb. A 6-6 und A 6-7 zusammengestellt.

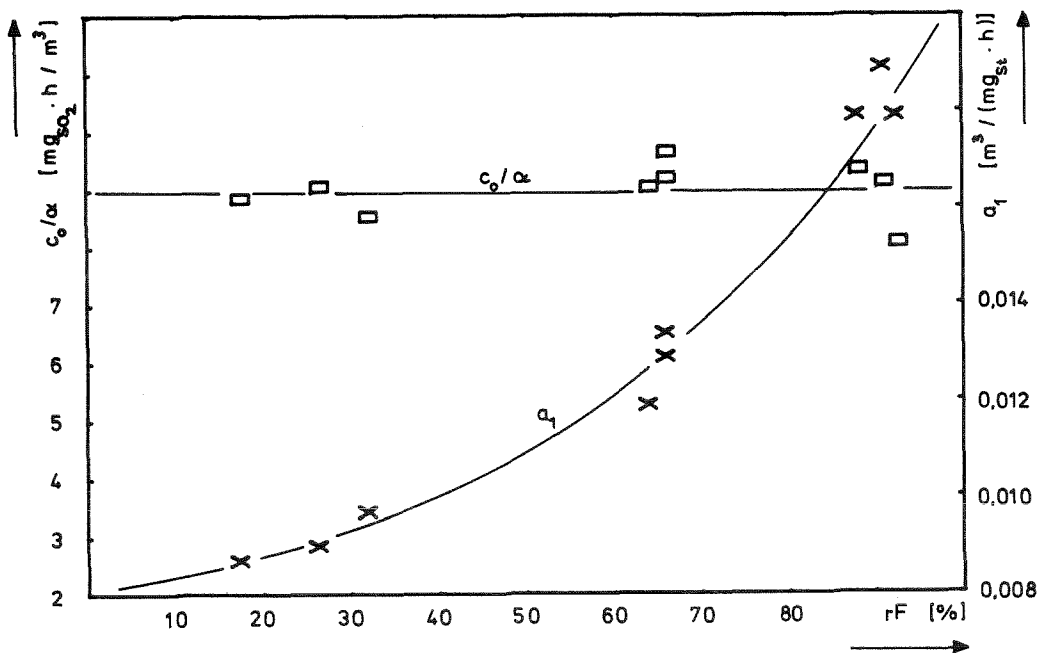


Abb. A 6-6 **x**: Relative Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten a_1 [$\text{m}^3 / (\text{mg}_{\text{Staub}} \cdot \text{h})$]; **□**: c_0/α [$\text{mg}_{\text{SO}_2} \cdot \text{h} / \text{m}^3$] als Funktion der relativen Feuchte jeweils für Flugstaubreaktionen

Die wichtigsten Zusammenhänge, die sich daraus entnehmen lassen, sind folgende:

- Die relativen Geschwindigkeitskonstanten $a_1 \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mg}_{\text{Staub}} \cdot \text{h}} \right]$ steigen etwa mit dem Quadrat der relativen Feuchte an
- Die Reaktionshalbwertszeiten α^{-1} hängen stark von den SO_2 -Anfangskonzentrationen c_0 und nicht von den relativen Feuchten ab (Anhang 1). Die Produkte von α^{-1} und c_0 sind über den gesamten Feuchtebereich annähernd konstant (Abb. A 6-6)
- Die Reaktionsgesamtkapazitäten $K_r \left[\frac{\text{mg}_{\text{SO}_2}}{\text{mg}_{\text{Staub}}} \right]$ steigen wegen der Konstanz von c_0/α im gleichen Umfang mit zunehmender Feuchte an wie die relativen Geschwindigkeitskonstanten a_1 . Die Werte von K_r für hohe Feuchten liegen jedoch etwas unter den Werten für MnSO_4 -Aerosole (s. Abb. A 6-7 und A 6-5).

Im Vergleich dieser Daten mit den entsprechenden Daten der MnSO_4 -Versuche fällt insbesondere auf, daß die Reaktion an den Flugstaubpartikeln vergleichbar abläuft wie an MnSO_4 -Aerosolen, obwohl der Mangengehalt der Flugstäube sehr klein ist (siehe Tabelle T 6-4). Ein Teil der anderen Metalloxide im Flugstaub wirkt also ebenso katalytisch auf die Oxidationsreaktion. Ein Unterschied zu den MnSO_4 -Daten besteht im deutlich schwächeren Anstieg der Reaktionsparameter a_1 und K_r für hohe Feuchten oberhalb 80 %, der für die MnSO_4 -Aerosole mit der Tropfenbildung erklärt wurde. Hauptursache dafür dürften die Unlöslichkeit der Metalloxide und die Möglichkeit einer ganzen Reihe von Folge-Reaktionen sein. Während nämlich bei den MnSO_4 -Aerosolen die durch Reaktion gebildete Schwefelsäure unverändert an der Oberfläche der Partikeln bzw. im Innern der Tröpfchen verbleibt, die hygroskopischen Eigenschaften verstärkt und die weitere Reaktion behindert, kann im Fall der Metalloxidpartikeln die Schwefelsäure mit einem oder mehreren Metalloxiden weiterreagieren. Dabei bildet sich Metallsulfat und Wasser. Dadurch wird die H^+ -Ionenkonzentration gepuffert, so daß die weitere Reaktion nicht behindert wird und die relativ kleinen Anteile katalytisch wirksamer Metalloxide oder die daraus entstehenden Sulfate wesentlich länger aktiv bleiben können. Der durch die Reaktion gebildete, wasserlösliche Anteil der Partikeln bleibt jedoch immer sehr klein, so daß er nicht ausreicht, um wie im Falle von reinen MnSO_4 -Partikeln bei hohen Feuchten Tropfen zu bilden. Die Aufeinanderfolge von katalytischer Oxidation, Umsetzung der entstandenen Schwefelsäure in Metallsulfat, Bildung einer Lösungsschicht um den unlös-

lichen Hauptteil der Partikel usw. ist wegen der Vielzahl der im Flugstaub enthaltenen Metalloxide sicherlich zu kompliziert, als daß ein Satz von Reaktionsgleichungen dafür aufgestellt werden könnte, wie dies von FREIBERG [60] für den Fall von reinen Fe_2O_3 -Partikeln versucht wird. Die Argumentation von FREIBERG ist darüber hinaus widersprüchlich, da sie einerseits die entstehende Säure als Ursache für die Umsetzung von Oxid zu Sulfat benutzt aber andererseits zusätzlich zu der Hygroskopizität der Sulfate die starke Hygroskopizität der (gar nicht mehr zur Verfügung stehenden) Säure zur Erklärung der Existenz von Tropfen bei hohen Feuchten heranzieht.

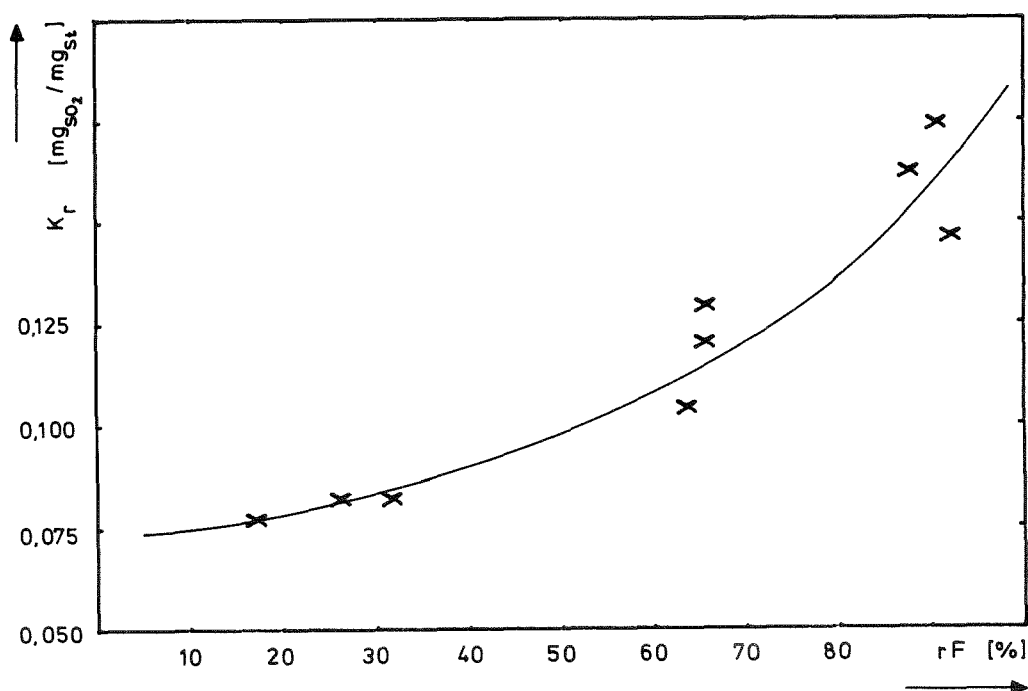


Abb. A 6-7 Gesamtreaktionskapazitäten als Funktion der relativen Feuchte bei Flugstaub-Reaktionen

In jedem Fall scheint für eine spürbare Reaktion eine Mindestfeuchte notwendig zu sein, da sonst schon im Brennerraum und im Rauchgaskanal bis zum Austritt des Rauchgases in die kalte Umgebung die Reaktion wegen der hohen SO_2 - und Staubkonzentration stärker sein müßte, als aus dem Sulfatgehalt der Flugstaubproben geschlossen werden kann. (Die relative Feuchte im Rauchgas eines Kohle-befeuerten Kessels liegt bei 140°C unterhalb von 2 % rF. Siehe dazu Abschnitt 7).

Zusammenfassend kann also für alle untersuchten Aerosole eine katalytische Wirkung für die Oxidation von SO_2 festgestellt werden, die nicht an das Vorhandensein einer definierten wässrigen Lösung gebunden ist sondern schon bei niedrigen Werten der relativen Feuchte einsetzt.

7. Übertragung auf atmosphärische Verhältnisse

Um mit Hilfe der durchgeführten Experimente die Frage beantworten zu können, wie schnell SO_2 in der Atmosphäre katalytisch oxidiert wird, wurde zunächst die unmittelbare Umgebung des Quellortes betrachtet, in dem die Einwirkung der emittierten Stoffe (SO_2 , Staub, Wasserdampf) aufeinander den Einfluß der umgebenden Luft überwiegt (Rauchfahne). Daraus wurde eine Abschätzung der Reaktion in größeren Entfernungen gewonnen.

Die ersten wenigen Kilometer einer Rauchfahne wurden modellmäßig, d.h. mit einigen vereinfachenden Annahmen mit einem mathematischen Ansatz beschrieben, der die Übertragung der durchgeführten Laborexperimente auf die Rauchfahnenverhältnisse erlaubte. Dazu mußten folgende Punkte berücksichtigt werden:

- In den Versuchsgefäßen sind die Temperatur und die relative Feuchte weitgehend konstant - in einer Rauchfahne sind beide Größen stark ortsabhängig
- Die Reaktionspartner in den Versuchsgefäßen sind weitgehend homogen verteilt - in einer Rauchfahne herrscht starke Inhomogenität
- Die Reaktionskinetik eines Versuchs im Labor blieb über die gesamte Versuchsdauer gleich - in der Rauchfahne ändert sie sich u.U. wegen der sich ändernden Temperatur und Feuchte
- Für die Reaktionsvorgänge gibt es derzeit keinen mathematisch formulierten Zusammenhang, so daß eine simultane Lösung einer solchen Gleichung mit der Diffusionsgleichung kein gangbarer Weg ist.

Unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen wurde die Rauchfahne in einzelne Zellen unterteilt, deren Grenzen so gewählt wurden, daß die Konzentrationsunterschiede aller für die Reaktion wichtigen Bestandteile vernachlässigbar wurden. Für jede dieser Zellen wurde dann aufgrund der experimentell ermittelten Daten die Abnahme der SO_2 -Konzentration durch die katalytische Oxidation sowie die Abnahme der katalytischen Aktivität des Aerosols berechnet. Das mathematische Verfahren dabei war folgendes:

7.1 Rauchfahnenmodell

Ausgangsgleichung ist die von SUTTON [67] angegebene Gleichung für statistische Konzentrationsverteilung in einer stationären Rauchfahne, die, von einer kontinuierlichen Punktquelle emittiert, sich horizontal in Hauptwind-

richtung erstreckt und deren transversale Dispersion durch die turbulente Diffusion verursacht wird. Diese Gleichung lautet:

$$\chi(x,y,z) = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y(x) \cdot \sigma_z(x)} \exp \left\{ -\left(\frac{y^2}{2\sigma_y^2} + \frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right) \right\} \quad (7-1)$$

Darin bedeuten

χ	: Konzentration am Aufpunkt (x,y,z)	[gr/m ³]
Q	: Quellstärke	[gr/sec]
u	: Mittlere Windgeschwindigkeit (in x-Richtung)	[m/sec]
σ_y, σ_z	: Turbulente Diffusionskoeffizienten	[m]
H	: Effektive Quellhöhe	[m]

Die Annahme einer effektiven Quellhöhe berücksichtigt den Aufstieg der Rauchfahne durch Austrittsimpuls und Auftrieb, wobei das Abknicken der Rauchfahne aus der Vertikalen in die Horizontale vernachlässigt wird. Statt dessen wird eine von Anfang an horizontal verlaufende Rauchfahne angenommen, deren Quellort um den Überhöhungsbetrag über der Kaminmündung liegt. Unter Vernachlässigung von Adsorption oder Reflexion am Boden ergibt sich für die Konzentration auf der Achse der Rauchfahne (x-Achse) für die Konzentration

$$\chi(x,0,H) = \frac{Q}{2\pi u \sigma_y(x) \cdot \sigma_z(x)} = \chi_{\max}(x) \quad (7-2)$$

Senkrecht zu dieser Achse ist die statistische Konzentrationsverteilung eine doppelte Gaußverteilung, so daß sich auf senkrecht zur x-Achse stehenden Flächen für Konzentrationsisolinien Ellipsen ergeben.

Wählt man die Abstände je zweier senkrecht zur x-Achse stehender Flächen und die Abstände je zweier solcher Isolinien hinreichend dicht, dann erhält man ein System von ineinanderliegenden Zylinderringen mit ellipsenringförmigen Stirnflächen, wie dies in Abb. A 7-1 skizziert ist.*)

Die Rückkehr von diesem stationären Bild in die wegen der turbulenten Diffusion nur statistisch beschreibbare Realität wird dadurch geschaffen,

*) Nach Fertigstellung dieser Arbeit wurden von FREIBERG [76] Rechnungen veröffentlicht, die sich auf einen ähnlichen Ansatz stützen.

daß beim Transport in x-Richtung nicht der Inhalt einer dieser Zylinder in den in x-Richtung sich anschließenden gebracht wird, sondern nach jedem Schritt in x-Richtung (entsprechend nach jedem Zeitintervall) über alle diese Zellen integriert wird.

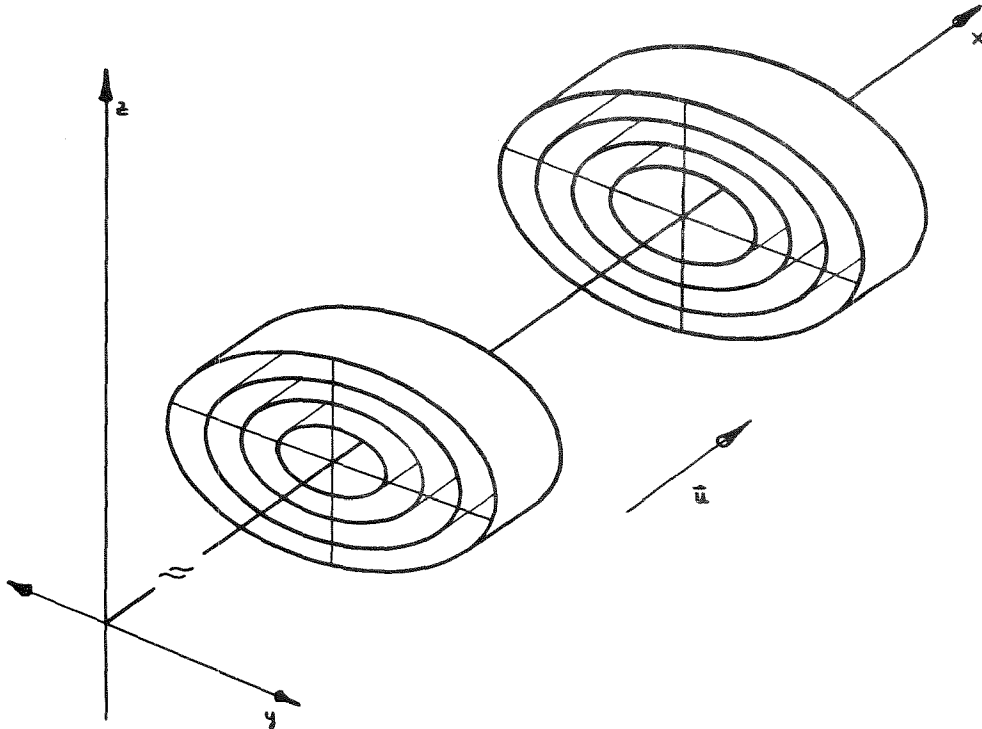


Abb. A 7-1 Geometrie der Zellen im Rauchfahnenmodell

Die Anfangskonzentrationen in der nachfolgenden Zellenschar werden dann entsprechend Gl. (7-1) völlig neu berechnet, wobei sich gegenüber der vorangehenden Zellenschar die Quellstärken und die Eigenschaften einzelner Komponenten geändert haben. Beispielsweise ist die SO_2 -Quellstärke zur Berechnung der Konzentrationsverteilung in der i-ten Zellenschar um den Betrag kleiner als bei der (i-1)-ten Schar, der der in der (i-1)-ten Zellenschar durch Oxidation vernichteten SO_2 -Menge entspricht. Die Reaktivität des Aerosols wird entsprechend mit zunehmender x-Richtung (oder zunehmender Reaktionsdauer) immer niedriger angesetzt.

Auf diese Weise werden für jede Zelle folgende Konzentrationen bzw. Kenngrößen berechnet:

Konzentration von SO_2 , Staub, Wasserdampf, Temperatur (wobei die Wärmeabgabe der Rauchfahne durch Strahlung vernachlässigt wird) und Reaktivität (d.h. den von der ursprünglich vorhandenen Reaktionskapazität noch nicht

erschöpften Anteil).

Die Änderung der SO₂-Konzentration und der Aerosolreaktivität wird durch die Reaktion in der Zelle dann aufgrund der relativen Feuchte aus den Daten entsprechend Abb. A 6- bis A 6- berechnet.

7.2 Eingabedaten für die Modellrechnungen

Die Rechnungen wurden für die Abgasfahne des Kessels 15 des Großkraftwerks Mannheim durchgeführt, hinter dessen Elektrofilter auch die in den Labor-experimenten eingesetzten Staubproben entnommen wurden. Die Emissionsdaten und die für die Berechnung der Rauchfahnenüberhöhung nach Beryland [68] notwendigen Daten wurden den für die behördliche Genehmigung des Kessels erstellten Unterlagen entnommen [69] (siehe Tabelle T 7-1).

Brennstoff		Heizöl S	Kohle
Schwefelgehalt	%	1,2	1,0
Verbrauch	kg/h	4875	56393
Abgasmenge	m ³ /h n		683707
Abgastemperatur Kaminmündung	°C		130
Kaminmündungs- durchmesser	m		4.3
Rauchgasaustritts- geschwindigkeit	m/sec		19.2
Kaminhöhe	m		150
SO ₂ -Auswurf	kg/h		1244
Staubgehalt in Reingas	mg/m ³		60-150
Wasserdampfgehalt (nur Brennstoff- anteil)	gr/m ³		46.2

Tabelle T 7-1 Emissionsdaten des Kessels 15 im Großkraftwerk Mannheim [69]

Da sich aus den durchgeführten Experimenten ergeben hatte, daß von den Eigenschaften der Umgebung vor allem die relative Luftfeuchte einen sehr starken Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, wurden statistische Meßdaten der Umgebungstemperatur und der relativen Feuchte in verschiedenen

Höhen über dem Boden ausgewertet und den Rechnungen zugrunde gelegt. Diese Messungen wurden in Höhen bis 200 m am meteorologischen Meßmast des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt [70], [71], [72]. Die Auswertung der Daten ergab, daß zwar kurzzeitig (insbesondere in den frühen Morgenstunden) auch in 200 m Höhe relative Feuchte von über 90 % erreicht werden, daß aber die Tages- bzw. Monatsmittelwerte z.T. erheblich niedriger liegen.

Die von einigen Autoren*) zur Extrapolation von Laborexperimenten auf die Atmosphäre ausschließlich angenommenen hohen Feuchtwerte über 90 bzw. 95 % scheinen daher zumindest für die Verhältnisse im Oberrheingraben nicht realistisch zu sein.

In Tabelle T 7-2 sind die folgenden Mittel- bzw. Extremwerte der relativen Feuchte am Boden (2 m Höhe) und in 200 m Höhe für den Zeitraum September 74 bis August 75 aufgeführt:

$\overline{RF}_{\text{mon}}$: Monatsmittel der relativen Feuchte bei 10-Minuten-Meßintervallen

$\overline{RF}_{\text{min}}/TZ$: Minimalwert der über den ganzen Monat gemittelten Tagesgänge, angenommen zur Uhrzeit TZ h

$\overline{RF}_{\text{max}}/TZ$: Maximalwert der über den ganzen Monat gemittelten Tagesgänge, angenommen zur Uhrzeit TZ h

Für die Häufigkeit der Wetterklassen und der Zuordnung von Ausbreitungsparametern σ_y , σ_z wurden ebenfalls Daten herangezogen, die für den Oberrheingraben gültig sind [73], [74]. Die für verschiedene Wetterlagen, Windgeschwindigkeiten, Umgebungsfeuchten und -Temperaturen durchgeführten Rechnungen wurden mit den in Tabelle T 7-1 aufgeführten charakteristischen Daten des Kessels 15 des Großkraftwerks Mannheim durchgeführt.

7.3 Ergebnisse der Modellrechnungen

7.3.1 Feuchteverlauf in der Rauchfahne

Mit Rechnungen des Feuchteverlaufs, d.h. der zeitlichen Mittelwerte der relativen Feuchte als Funktion des Ortes in einer stationären Rauchfahne

*) z.B. auch von FREIBERG [76] sowie von MATTESON et al. [12], FOSTER [13], JOHNSTONE und COUGHANOWR [18]

wurde ermittelt, ob mit dem in Tabelle T 7-1 aufgeführten Wasserdampfgehalt des Rauchgases und unter realistischen Umgebungsbedingungen (siehe Tabelle T 7-2) in der Rauchfahne lokal oder über größere Strecken relative Feuchten von wesentlich über 90 % erreicht werden können.

Höhe	2 m			200 m		
Monat	$\overline{RF}_{\text{mon}}$	$\overline{RF}_{\text{min}}/\text{TZ}$	$\overline{RF}_{\text{max}}/\text{TZ}$	$\overline{RF}_{\text{mon}}$	$\overline{RF}_{\text{min}}/\text{TZ}$	$\overline{RF}_{\text{max}}/\text{TZ}$
9/74	79.1	60.7/15	92.3/6	72.3	62.9/16	81.6/8
10/74	92.7	84.3/14	96.6/4	88.7	84.9/15	92.5/7
11/74	87.4	76.4/14	94.4/7	77.9	75.5/15	80.7/6
12/74	83.0	77.3/13	85.4/7	85.6	82.3/14	88.2/6
1/75	84.9	75.3/14	88.5/8	78.6	76.1/18	81.3/7
2/75	74.0	57.5/15	82.9/3	67.4	60.5/16	74.2/9
3/75	78.7	62.5/15	87.8/1	73.5	67.0/15	78.4/9
4/75	72.5	55.7/15	89.1/5	61.8	52.9/18	71.8/7
5/75	70.6	48.9/16	89.2/4	61.6	48.8/16	75.7/7
6/75	73.5	56.4/15	91.4/4	65.2	56.0/15	76.7/6
7/75	77.3	53.8/14	94.1/4	55.6	48.3/16	65.0/7
8/75	75.0	53.2/16	90.7/4	63.4	53.4/17	73.8/7

Tabelle T 7-2 Monatsmittel der relativen Feuchte am Boden und in 200 m Höhe für einen charakteristischen Ort im Oberrheingraben

Nach $\overline{73}$ sind im Oberrheingraben die Wetterkategorie "D" (nach der Notation von PASQUILL $\overline{75}$) die häufigste, die Kategorie "C" (tagsüber) und die Kategorie "E" (nachts) jeweils die zweithäufigsten. Die Rechnungen wurden daher auf diese Kategorien beschränkt.

Die Häufigkeitsverteilung der Bodenwindgeschwindigkeit am Kraftwerkstandort weist im 12-jährigen Mittel ein ausgeprägtes Maximum bei 3.6 m/sec auf $\overline{69}$. Entsprechend einem Potenzansatz für das Höhenprofil der Windgeschwindigkeit und den in $\overline{70}$ angegebenen Häufigkeitsverteilungen der Exponenten in diesem Ansatz wurde daraus für die Kategorie "E" eine Windgeschwindigkeit von 7.0 m/sec, für die Kategorien "D" und "C" 10.4 m/sec jeweils in der Höhe von 200 m berechnet. Die in der Tabelle T 7-2 aufgeführten Werte der relativen Feuchte wurden nochmals jeweils über das Sommer- und das Winterhalbjahr gemittelt, ebenso wie entsprechende Werte für die Umgebungstemperatur. Die Ergebnisse der mit diesen meteorologischen Daten durchgeführten Rechnungen für die relative Feuchte auf der Längsachse der Rauchfahne als Funktion der Entfernung von der Quelle ist in Abb. A 7-2 zusammengestellt:

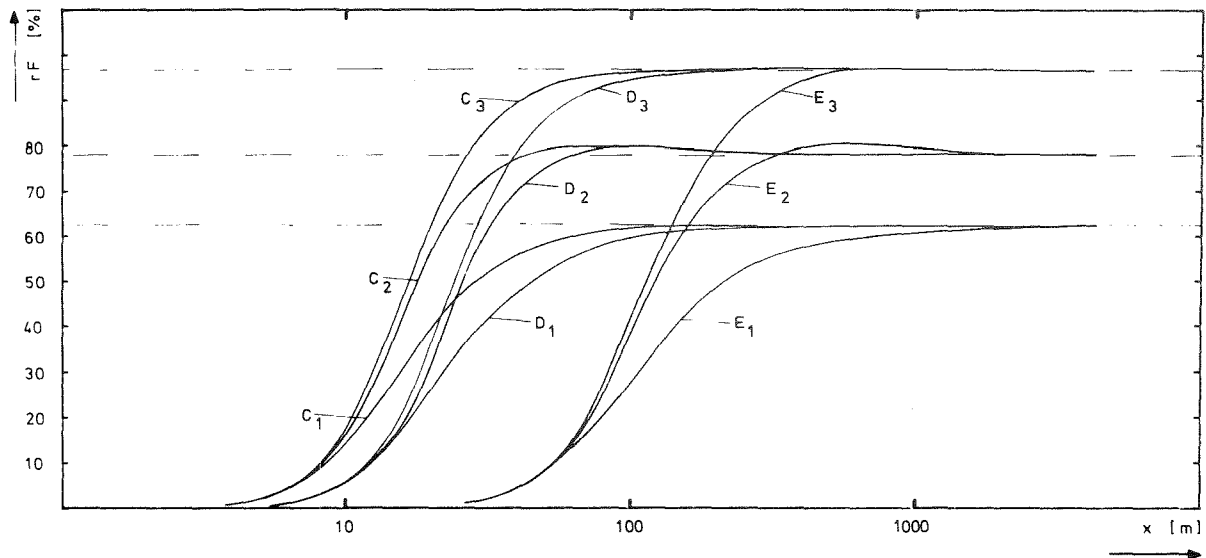


Abb. A 7-2 Relative Luftfeuchte auf der Rauchfahnenachse für Wetterkategorien C,D und E und verschiedene Umgebungsfeuchten und Temperaturen; C_1, D_1, E_1 : $rF = 63 \%$, $T = 17,8^\circ\text{C}$ (Sommermittel)
 C_2, D_2, E_2 : $rF = 78 \%$, $T = 2,4^\circ\text{C}$ (Wintermittel)
 C_3, D_3, E_3 : $rF = 97 \%$, $T = 2,5^\circ\text{C}$

Es wird daraus sehr deutlich, daß für den betrachteten kohlebeheizten Kessel die relative Feuchte in der Rauchfahne nur stellenweise und auch dann nur geringfügig über die Umgebungsfeuchte ansteigen kann. Die Feuchteunterschiede zwischen heißem Rauchgas und Umgebung sind schon nach wenigen hundert Metern ausgeglichen, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß die Diffusionsparameter σ_y, σ_z in der Regel aus Immissionsmessungen gewonnen werden und daher im Nahbereich der Quelle mit einigen Unsicherheiten behaftet sind. Rechnungen mit systematisch in vernünftigen Bereichen variierten σ -Werten ergaben jedoch keine grundsätzlichen Abweichungen von diesem Bild der Feuchteverteilungen. Es kann somit festgestellt werden, daß in Rauchfahnen von (Stein-)Kohle-gefeuerten Kesseln durch den emittierten Wasserdampf die maximalen Werte der relativen Feuchte nur sehr selten und sehr geringfügig über die Umgebungsfeuchte erhöht werden. Die Annahme von extrem hohen Feuchten (über 95 %) zur Übertragung von Laboruntersuchungen der katalytischen Oxidation von SO_2 in Lösung auf die Vorgänge in der Atmosphäre ist daher nur im Rahmen der statistischen Häufigkeit von solchen Werten der natürlichen relativen Feuchte vernünftig (siehe dazu Tabelle T 7-2). Selbst wenn bei Braunkohle- oder Ölbeheizten Kesseln der Wassergehalt des Rauchgases wegen des höheren Wassergehaltes bzw. Wasserstoffanteils des Brennstoffs höher als im hier untersuchten Fall sind, bleibt die mögliche Bildung von Kondensat an den in der

Regel unlöslichen Flugstaubpartikeln auf einen Bereich von wenigen hundert Metern der Rauchfahne beschränkt. Die katalytische Oxidation von SO_2 an Flugstäuben kann somit nicht oder nur zum geringen Teil mit Reaktionen in Lösungen erklärt werden.

7.3.2 Abnahme der SO_2 -Konzentration und der Aerosolaktivität in der Rauchfahne

Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten und -Kapazitäten für Flugstaub (siehe Abschnitt 6.4) liegen im gleichen Bereich wie die entsprechenden Werte für Mangansulfat (Abschnitt 6.3). Diese stehen im Einklang mit Meßwerten anderer Autoren, die unter vergleichbaren Bedingungen entstanden sind. Eine grundsätzliche qualitative und quantitative Absicherung der eigenen Messungen ist also gegeben. Überträgt man jedoch die Meßwerte mit Hilfe der realen Emissionsdaten und den in Abschnitt 7.3.1 diskutierten realistischen meteorologischen Daten auf die Atmosphäre, dann ergibt sich ein deutlicher Unterschied zu Extrapolationen anderer Autoren (z.B. [12], [18]). Schon ohne ein detailliertes Rauchfahnenmodell läßt sich an Hand der Kapazitätswerte (z.B. 0.130 gr SO_2 /gr Staub bei 70 % rF, siehe Abschnitt 6.4) sofort abschätzen, daß bei den in Tabelle T 7-1 angegebenen Emissionsverhältnissen (SO_2 : 1.8 gr/m³, Staub: Maximal 0.15 gr/m³) maximal 0.02 gr entsprechend etwa 1 % des pro Kubikmeter Rauchgas emittierten SO_2 oxidiert werden. Dieser Wert liegt weit unter den Extrapolationen anderer Autoren, die allerdings die Existenz von Tröpfchen voraussetzen und eine Begrenzung der Reaktionskapazität vernachlässigen.

Die in Abb. A 7-3 aufgeführten Ergebnisse der Modellrechnungen zur Abnahme der Aerosolaktivität in der Rauchfahne aufgrund der chemischen Reaktion verdeutlichen darüber hinaus, daß für die untersuchten meteorologischen Randbedingungen nicht allein die Reaktionskapazität sondern sogar stärker die Reaktionsgeschwindigkeit die Menge des oxidierten SO_2 begrenzt. Bei diesen Rechnungen wurde in verschiedenen Abständen von der Quelle jeweils der Fluß von Staub durch die senkrecht zur Ausbreitungsrichtung stehende Fläche berechnet (innerhalb der Isolinien $0.05 \cdot X_{\max}(x)$, siehe Abschnitt 7.2). Der Quotient der Flußwerte für chemisch noch aktiven Staub und der ursprünglich emittierten Staubmenge ergibt die relative Kapazitätsabnahme im Verlauf der Rauchfahne. Abb. A 7-3 ist zu entnehmen, daß zwar in den ersten Kilometern der Rauchfahne eine starke Aktivitätsabnahme stattfindet, daß

aber die Abnahmegeschwindigkeit danach wesentlich kleiner wird. In den ersten zehn Kilometern ist die Aktivitätsabnahme in keinem der untersuchten Fälle größer als 50 %.

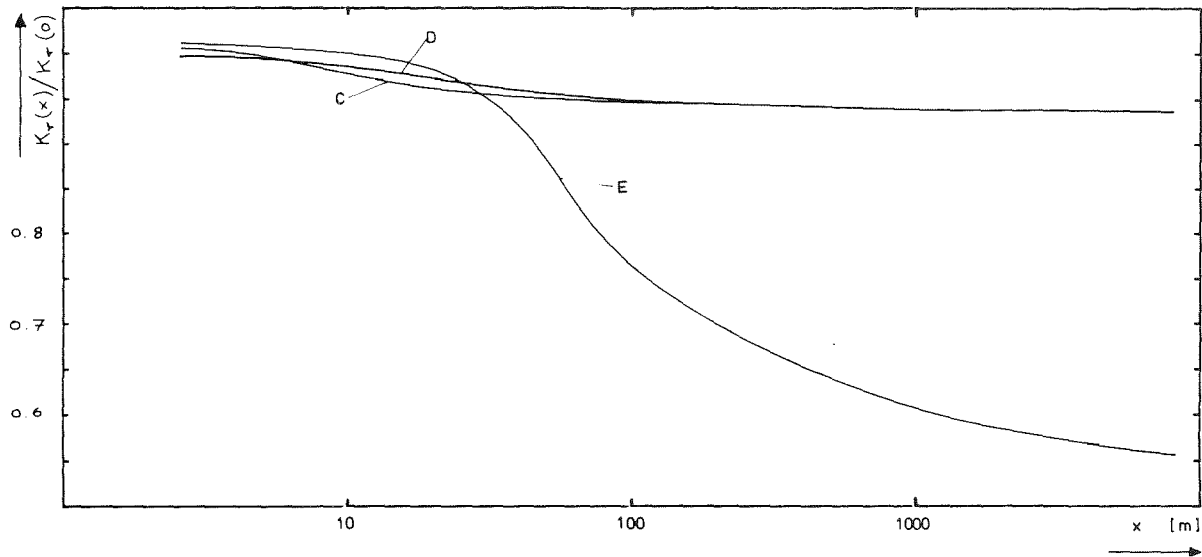


Abb. A 7-3 Abnahme der Aerosolaktivität mit zunehmender Entfernung von der Quelle für verschiedene Wetterkategorien

Der restliche Teil der noch vorhandenen, wenn auch insgesamt kleinen Aerosolaktivität steht daher noch zur Verfügung, wenn die Rauchfahne als solche nicht mehr eindeutig als Konzentrationsfeld definierbar ist, wenn also der Einfluß von anderen, ursprünglich in der Rauchfahne nicht vorhandenen Spurenstoffen (insbesondere NH_3) oder der Sonneneinstrahlung relativ deutlich wird.

8. Schlußbemerkung

Die durchgeführten Experimente mit MnSO_4 -Aerosolen erbrachten für hohe relative Feuchten gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren, die verschiedene Anordnungen benutzten. Für niedrige relative Feuchten wurden bisher nur wenige Arbeiten veröffentlicht, so daß ein Vergleich der eigenen Ergebnisse quantitativ nicht möglich war. Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsgesamtkapazität bei der SO_2 -Reaktion mit realen Kraftwerkflugstäuben waren vergleichbar mit den entsprechenden Werten für MnSO_4 -Aerosole. Die auf der Basis der experimentellen Ergebnisse, statistischer meteorologischer Daten und realistischer Emissionswerte durchgeführten Modellrechnungen zeigen jedoch, daß die Oxidation von SO_2 in einer Rauchfahne durch die katalytische Wirkung der Flugstäube allein erheblich langsamer verläuft als bisher angenommen wurde (z.B. [13], [18], [19]).

Die Geschwindigkeit der Photooxidation liegt noch weit unter den Raten der katalytischen Reaktion [7]. Die rasche Zunahme des Sulfatgehaltes im Flugstaub auf den ersten Kilometern von Rauchfahnen, wie sie von LEWIN et al. [23] gemessen wurde, kann daher durch beide Effekte getrennt nicht erklärt werden. Hingegen kann u.U. eine Kombination von Katalyse und Photolyse, d.h. eine durch Sonnenlicht angeregte Elektronen-Transfer-Reaktion an den am Katalysator adsorbierten SO_2 -Molekülen erfolgen [77], die einen schnelleren SO_2 -Abbau hervorrufen könnte, als eine einfache Addition der Katalyse (ohne Licht) und Photolyse (ohne Partikeln oder Tröpfchen) erwarten ließe. Auch die Einwirkung anderer Spurengase kann beschleunigend auf die katalytische Reaktion wirken, was z.B. für NH_3 schon als gesichert angesehen werden kann [78], [79], [80], [81].

Zur weiteren Erklärung der Vorgänge bei der SO_2 -Oxidation in der Atmosphäre sind daher weitere experimentelle Untersuchungen geplant, die in der für diese Arbeit benutzten Anordnung durchgeführt werden können. Im Vordergrund wird dabei der Einfluß von Licht (die Anlage ist mit einer Bestrahlungsanlage mit Sonnenlicht-ähnlichem Spektrum ausgestattet) und der Spurengase NH_3 und NO_x stehen.

9. Literaturverzeichnis

- [1] AMDUR, M.O., (1969), Toxicologic Appraisal of Particulate Matter, Oxides of Sulfur and Sulfuric Acid
J. Air. Polut. Control Ass., 19, 638-644
- [2] LASZT, L. und SCHAAD, R., (1974), Akuter Einfluß von Schwefeldioxid auf den Kreislauf von Tieren sowie auf die Kontraktilität isolierter Blutgefäße
Atmospheric Environment, 8, 1049-1059
- [3] KAPLAN, D.M. et al, (1974), Chronic Exposure to SO₂: Possible Effects at the Cellular Level
Environmental Letters, 7, 303-310
- [4] STERN, A.C., (Ed.), (1968), Air Pollution Academic Press, New York, London, Vol 1, Beitrag von YOCUM, J.E. et al.
- [5] GILLETTE, D.G., (1975), Sulfur Dioxide and Material Damage
J. Air. Pollut. Control Ass., 25, 1238-1243
- [6] CHENG, R.T., et al, (1971), Contribution to the Reaction Kinetics of Water Soluble Aerosols and SO₂ in the Air at ppm Concentrations.
Atmospheric Environment, 5, 987-1008
- [7] BUFALINI, M., (1971), Oxidation of Sulfur Dioxide in Polluted Atmospheres - A Review. Environ. Sci. Technol., 5, 685-700
- [8] GERHARD, E.R. and JOHNSTONE, H.F., (1955), Photochemical Oxidation of Sulfur Dioxide in Air
Ind. Eng. Chem., 47, 972-976
- [9] HALL, T.C., (1955), Ph. D. Thesis, Photochemical Aerosol Formation of Sulfur Dioxide to Sulfur Trioxide and its Effect on Fog Formation
University of California, Los Angeles
- [10] RENZETTI, N.A. und DOYLE, G.J., (1960), Photochemical Aerosol Formation in Sulfur Dioxide-Hydrocarbon Systems
Intern. J. Air Poll., 2, 327

- [11] URONE, P., et al, (1968), Static Studies of Sulfur Dioxide Reactions in Air
Environ. Sci. Technol., 2, 611-618
- [12] MATTESON, M.P., et al, (1969), Kinetics of the Oxidation of Sulfur Dioxide by Aerosols of Manganese Sulfate
Ind. Eng. Chem., 8, 677-687
- [13] FOSTER, P.M., (1969), The Oxidation of Sulfur Dioxide in Power Station Plumes
Atmospheric Environment, 3, 157-175
- [14] HAURY, G., SCHIKARSKI, W., THÖNE, E., (1974), Zusammenstellung der in der Bundesrepublik Deutschland durch die Erzeugung und den Verbrauch von Energie bedingten Auswirkungen auf die Umwelt und der legislativen und technischen Maßnahmen zu ihrer Verminderung
KFK-Bericht 2103 UF
- [15] HOATHER, R.C. und GOODEVE, C.F., (1934), The Oxidation of Sulphuric Acid: III, Catalysis by Manganous Sulphate
Trans. Faraday Soc., 30, 1149-1156
- [16] ANDERSON, L.B. und JOHNSTONE, H.F., (1955), Gas Absorption and Oxidation in dispersed Media
Am. Inst. Chem. J., 1, 135-141
- [17] JUNGE, C.E. und RYAN, T.G., (1958), Study of the SO₂-Oxidation in Solution and its Role in Atmospheric Chemistry
Q.J.R. Met. Soc., 84, 46-55
- [18] JOHNSTONE, H.F. und COUGHANOWR, D.R., (1958), Absorption of Sulfur Dioxide from Air
Ind. Eng. Chem., 50, 1169-1172
- [19] JOHNSTONE, H.F. und MOLL, A.J., (1960), Formation of Sulfuric Acid in Fogs
Ind. Eng. Chem., 52, 861-863
- [20] CHUN, K.C. und QUON, J.E., (1973), Capacity of Ferric Oxid Particles to Oxidize Sulfur Dioxide in Air
Environ. Sci. Technol., 7, 532-538

- [21] LIBERTI, A., (1970), The Nature of Particulate Matter
Pure and Appl. Chem., 24, 631-642
- [22] BALTRUSCH, M. und BINGEMER, H., (1975), Flugzeugmessungen zur
Untersuchung des Medium Range Transports von SO₂ und Sulfat
Techn. Symp. der Eurocop-Cost-Aktion 61A, ISPRA, Italien
- [23] LEWIN, E. et al, (1975), Airborne Measurements in the Plume
from a Power Station Stack
Techn. Symp. der Eurocop-Cost-Aktion 61A, ISPRA, Italien
- [24] GARTRELL, F.E., (1963), Atmospheric Oxidation of SO₂ in Coal-
Burning Power Plant Plumes
Am. Ind. Ass. J., 24, 113-120
- [25] JORDAN, S., (1973), Messungen der Permeabilität einiger Kunststoffe
gegenüber Schwefeldioxid
Staub, - Reinhaltung Luft 33, Nr. 1 Januar, S. 36-38
- [26] GEBHARDT, J., (1975), Private Mitteilung
- [27] BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. und TELLER, E., (1938),
J. Am. Chem. Soc., 60, 309-313
- [28] DEVITOFRANCESCO, G. und LIBERTI, A., (1966), Bestimmung der
Staubkonzentration durch Oberflächenmessung
Staub, 26, 194-196
- [29] VGB-Techn. Vereinigg. der Großkraftwerksbetreiber, (1975),
Untersuchung von Rauchgasstaubproben, unveröffentlicht
- [30] BEKIAROGLOU, P., (1973), Was wissen wir heute über Katalyse?
Umschau, 73, 299-303
- [31] GERMAIN, J.E., (1971), Die Kontaktkatalyse
La Recherche, 2, 835-843
- [32] EYRING, H., (1935), The Activated Complex in Chemical Reactions
J. Chem. Phys., 3, 107-115

- [33] BALANDIN, A.A., (1969), Energetic Factors in Heterogeneous Catalysis
Advanc. in Catal., 19, 1ff und 103ff
- [34] STONE, F.S., (1962), Chemisorption and Catalysis on Metallic Oxides
Advanc. in Catal., 13, 1-52
- [35] HORIUTI, J. und NAKAMURA, T., (1967), On the Theory of Heterogeneous Catalysis
Advanc. in Catal., 17, 4-39
- [36] ZHOROV, Y.M. et al, (1971), Mathematical Description of Industrial Catalytic Cracking of Gas Oil Fractions in the Presence of an Aluminium Silica Bead Catalyst
Int. Chem. Eng., 11, 601-604
- [37] RAMACHANDRAN, P.A., (1971), Simultaneous Absorption of Two Gases Accompanied by Reversible Instantaneous Chemical Reactions
Chem. Eng. Sci., 26, 249-355
- [38] GMELINS Handbuch der Anorgan. Chemie (Ed.), (1953), Kontaktverfahren: Theoret. Grundl. der SO_2 -Oxidation, 8. Aufl., System-Nr. 9, 324-351
- [39] ERDÖS, E., (1971), Kinetics of the Reaction between the Solid Sodium Carbonate and the Gaseous Sulfur Dioxide (VI)
Collection Czechoslov. Chem. Commun., 36, 485-493
- [40] LIVBJERG, H. und VILLADSON, J., (1972), Kinetics and Effectiveness Factor for SO_2 Oxidation on an Industrial Vanadium Catalyst
Chem. Eng. Sci., 27, 21-28
- [41] BORGWARDT, R.H., (1970), Kinetics of the Reaction of SO_2 with Calcined Limestone
Environ. Sci. Technol., 4, 59-63
- [42] MARS, P. und MAESSEN, J.G.H., (1968), The Mechanism and the Kinetics of Sulfur Dioxide Oxidation on Catalysts Containing Vanadium and Alkali Oxides
J. of Catal., 10, 1-12
- [43] GMELINS Handbuch der Anorgan. Chemie, (1963), Heterogene Oxidation (von SO_2) unter Zusatz von Mn^{++} , 8. Aufl., System-Nr. 9, 1444ff

- [⁻44] ABD EL-SALAAM, K.M., (1975), Surface Characterisation of Manganese Oxide Catalyst
J. Phys. Chem. N.F., 95, 139-146
- [⁻45] ROPER, G.H. et al, (1962), Theory of Absorption and Reaction of Two Gases in a Liquid
Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 1, 144-152
- [⁻46] SHAH, Y.T. und KENNEY, C.N., (1972), Applications of Penetration and Film Theories to the Catalysis of Gas-Reactions by Liquid Catalysts: The Oxidation of Sulfur-Dioxide
Chem. Ing. Sci., 27, 1-10
- [⁻47] FUCHS, N.A., (1975), Sampling of Aerosols
Atmospheric Environment, 9, 697-707
- [⁻48] HAUFE, R., (1974), Private Mitteilung
- [⁻49] WEAST, R.C., (Ed.), (1973), Handbook of Chemistry and Physics, S. B-108, Cleveland, Ohio
- [⁻50] WASBURN, E.W., (Ed.), (1928), International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology
Vol. IV, S. 224, 235, 246, New York
- [⁻51] WASBURN, E.W., (Ed.), (1928), International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology
Vol. III, S. 105, 107, 214, 294, 367
- [⁻52] HOFMANN, U. und RÜDORF, W., (1966), Anorganische Chemie, S. 647
Braunschweig
- [⁻53] BICKELHAUPT, R.E., (1975), Surface Resistivity and the Chemical Composition of Fly Ash
J. Air Pollut- Control Ass., 25, 148-152
- [⁻54] GROSSKRAFTWERK MANNHEIM AG, (1975), Private Mitteilung
- [⁻55] GROSSKRAFTWERK MANNHEIM AG, (1975), Unveröffentlichte Daten, interner Bericht, unveröffentlicht

- [56] GROSSKRAFTWERK MANNHEIM AG, (1974), Unveröffentlichte Daten,
interner Bericht, unveröffentlicht
- [57] WEAST, R.C., (Ed.), (1973), Handbook of Chemistry and Physics,
S. D-105, Cleveland, Ohio
- [58] COUGHANOWR, D.R., (1956), Oxidation of Sulfur Dioxide in Drops
Ph. D. Thesis, University of Illinois
- [59] JOHNSTONE, H.E. und LEPLA, P.O., (1934), The Solubility of Sulfur
Dioxide at Low Partial Pressure
J. Am- Chem. Soc., 56, 2233
- [60] FREIBERG, J., (1974), Effects of Relative Humidity and Temperature
on Iron-Catalyzed Oxidation of SO₂ in Atmospheric Aerosols
Environ. Sci. Technol., 8, 731-734
- [61] JUDEIKIS, H.S. und SIEGEL, S., (1973), Particle-Catalyzed Oxidation
of Atmospheric Pollutants
Atmospheric Environment, 7, 619-631
- [62] CADLE, R.D. und ROBBINS, R.C., (1960), Kinetics of Atmospheric
Chemical Reactions Involving Aerosols
Discuss. Farad. Soc., 30, 155-161
- [63] CLARK, A., (1970), The Theory of Adsorption and Catalysis
210-215, 253-257, Academic Press, New York
- [64] KOONTZ, R.L. et al, (1970), Aerosol Modelling of Hypothetical
LMFBR-Accidents
AI-AEC-Report 12977
- [65] JORDAN, H. und SACK, C., (1975), Paradise III, A Computer Code
for Determining the Behaviour of Contained Nuclear Aerosols
KFK-Bericht 2151
- [66] HAURY, G., SCHÖCK, W. et al, (1975), Beiträge zu den Halbjahres-
berichten des PNS
KFK-Bericht 2195 und 2262

- [67] SUTTON, O.G., (1953), Micrometeorology, Mac Graw-Hill, New York
- [68] BERYLAND, M.E., (1972), Investigation of Atmospheric Diffusion providing a Meteorological Basis for Air Pollution Control, Atmospheric Environment, 6, 379-388
- [69] Technischer Überwachungsverein Baden e.V., (1973) Technischer Bericht III/73/02, 1637
- [70] DILGER, H., NESTER, K., VOGT, S., (1975), Statistische Auswertungen der Wind-, Temperatur- und Feuchteprofils sowie der Strahlung und der Windrichtungsfluktuation am Kernforschungszentrum Karlsruhe KFK-2164
- [71] VOGT, S., (1976), Unveröffentlichte Meßdaten am meteorologischen Meßmast des Kernforschungszentrums Karlsruhe
- [72] NAGEL, D., THOMAS, P., (1974), Aufbereitung der meteorologischen Daten und Beschreibung der Datenträger KFK-1948
- [73] THOMAS, P., (1975), Beständigkeit der atmosphärischen Ausbreitungsbedingungen in Abhängigkeit der Tageszeit KFK-2214
- [74] NESTER, K., THOMAS, P., (1974), Experimente zur Bestimmung der lokalen atmosphärischen Ausbreitung von Schadstoffen KFK-Nachrichten 6, S. 28-31
- [75] PASQUILL, F., (1968), Atmospheric Diffusion, London
- [76] FREIBERG, J., (1976), The Iron Catalyzed Oxidation of SO₂ to Acid Sulphate Mist in Dispersing Plumes Atmospheric Environment, 10, 121-130
- [77] TAUBE, H., (1970), Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution Academic Press, N.Y.

- [78] ROBBINS, R.C. and CADLE, R.D., (1958), Kinetics of the Reaction between Gaseous Ammonia and Sulfuric Acid Droplets in an Aerosol, J. Phys. Chem. 62, 469-471
- [79] HEUVEL, A.P. VAN DEN and MASON, B.J., (1963), The Formation of Ammonium Sulfate in Water Droplets Exposed to Gaseous Sulfur Dioxide and Ammonia, Quart. J. Roy. Met. Soc., 89, 271-275
- [80] SCOTT, W.D. and HOBBS, P.N., (1967), The Formation of Sulfate in Water Droplets, J. Atmospheric Sci., 24, 54-57
- [81] McKAY, H.A.C., (1971), The Atmospheric Oxidation of SO_2 in Water Droplets in Presence of Ammonia Atmospheric Environment, 5, 7-14

Anhang 1

Zusammenstellung aller Parameter der einzelnen Versuche

Bedeutung der aufgeführten Größen:

\overline{RF} : Relative Luftfeuchte im Versuchsgefäß, gemittelt über die gesamte Versuchsdauer

\overline{T} : Gastemperatur im Versuchsgefäß, gemittelt über die gesamte Versuchsdauer

c_0 : SO_2 -Anfangskonzentration im Versuchsgefäß

v : Rate der SO_2 -Konzentrationsabnahme durch Entnahme von Meßgas

w : Rate der SO_2 -Konzentrationsabnahme durch Wandreaktion

z : Rate der Aerosolzugabe

n : Reaktionsordnung (bezogen auf die SO_2 -Gaskonzentration)

1) $n = 0$ Reaktion 0. Ordnung

$n = 1$ " 1. Ordnung

$n = 0/1$ Keine eindeutige Zuordnung möglich. Auswertung nach beiden Verfahren, Mittelung der Parameter

a_n : Reaktionskonstante

2) für $n = 0$: $a_n = a_0 \left[\frac{mg_{SO_2}}{(mg_{Staub} \cdot h)} \right]$

für $n = 1$: $a_n = a_1 \cdot c_0 \left[\frac{mg_{SO_2}}{(mg_{Staub} \cdot h)} \right]$

α : Zeitkonstante der Aerosoldeaktivierung. α^{-1} wurde im Text mit Halbwertszeit der Aerosoldeaktivierung bezeichnet

K_r : Reaktionsgesamtkapazität

Nr.	\overline{RF} [%]	\overline{T} [°C]	c_0 $\left[\frac{mg_{SO_2}}{m^3}\right]$	$v+w$ [h ⁻¹]	z $\left[\frac{mg_{Staub}}{m^3 \cdot h}\right]$	$n^1)$	$a_n^2)$	α [h ⁻¹]	K_r $\left[\frac{mg_{SO_2}}{mg_{Staub}}\right]$	Bemerkung
256	18.0	51.0	4.1	0.066	4.0	0	0.036	0.90	0.040	MnSO ₄ -Kristalle
19	30.0	21.5	3.0	0.078	1.1	0	0.044	0.92	0.048	"
260	32.5	26.0	3.4	0.056	4.1	0	0.031	1.02	0.030	"
262	37.0	26.0	4.7	0.077	4.1	0	0.030	0.85	0.035	"
25	40.0	21.2	4.5	0.078	1.1	0	0.038	0.84	0.045	"
258	41.0	32.0	4.8	0.062	4.0	0	0.042	0.72	0.058	"
29	47.0	21.5	2.2	0.066	4.1	0	0.037	0.69	0.053	"
37	49.0	21.5	1.8	0.120	1.1	0	0.036	0.81	0.045	"
212	52.0	21.5	3.4	0.018	4.0	0	0.036	0.71	0.035	"
33	52.5	22.5	4.6	0.105	4.5	0	0.044	0.68	0.065	"
39	52.5	21.5	4.9	0.170	1.2	0	0.028	0.92	0.030	"
47	54.0	22.0	4.9	0.135	1.0	0	0.044	0.74	0.060	"
65	54.0	23.5	1.5	0.240	3.3	0	0.032	0.79	0.040	"
31	54.5	21.5	4.6	0.076	1.1	0	0.047	0.63	0.075	"
204	60.0	22.0	3.7	0.016	4.0	0	0.030	1.00	0.030	"
49	61.0	23.0	3.0	0.161	3.3	0	0.045	0.65	0.075	"
206	62.0	22.0	3.12	0.013	4.0	0	0.046	0.70	0.065	"
214	69.0	21.5	4.0	0.014	3.9	0/1	0.036	0.71	0.051	"
202	71.0	21.5	4.3	0.016	3.8	0/1	0.040	0.64	0.062	"
248	72.0	27.0	3.3	0.067	3.5	0/1	0.054	0.60	0.075	"
275	86.0	22.0	1.39	0.048	2.3	1	0.021	0.13	0.162	MnSO ₄ -Lösungstropfen

Nr.	\overline{RF} [%]	\overline{T} [°C]	c_0 $\left[\frac{mg_{SO_2}}{m^3}\right]$	$v+w$ [h ⁻¹]	z $\left[\frac{mg_{Staub}}{m^3 \cdot h}\right]$	$n^{1)}$	$a_n^{2)}$	α [h ⁻¹]	K_r $\left[\frac{mg_{SO_2}}{mg_{Staub}}\right]$	Bemerkung
279	87.0	22.0	5.15	0.048	2.3	1	0.075	0.33	0.228	MnSO ₄ -Lösungstropfen
281	88.0	22.0	5.08	0.106	2.1	1	0.063	0.31	0.205	"
282	89.0	22.0	4.88	0.097	2.1	1	0.062	0.29	0.180	"
285	90.0	22.0	4.9	0.102	1.8	1	0.078	0.34	0.230	"
289	17.5	31.0	4.65	0.082	0.7	1	0.041	0.52	0.079	Flugstaub-Aerosol
295	26.5	22.0	4.10	0.070	0.95	1	0.037	0.45	0.083	"
293	32.0	31.0	3.18	0.060	0.9	1	0.031	0.37	0.084	"
297	64.0	22.0	1.00	0.065	1.1	1	0.012	0.11	0.106	"
287	66.0	22.0	4.82	0.056	0.9	1	0.065	0.50	0.131	"
301	66.0	22.5	1.48	0.046	0.7	1	0.019	0.16	0.119	"
305	88.0	16.5	1.88	0.117	0.85	1	0.034	0.20	0.164	"
299	91.0	18.0	1.65	0.205	0.9	1	0.031	0.18	0.176	"
303	92.5	16.5	1.95	0.221	0.7	1	0.035	0.24	0.148	"

Anhang 2

Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der untersuchten Aerosole

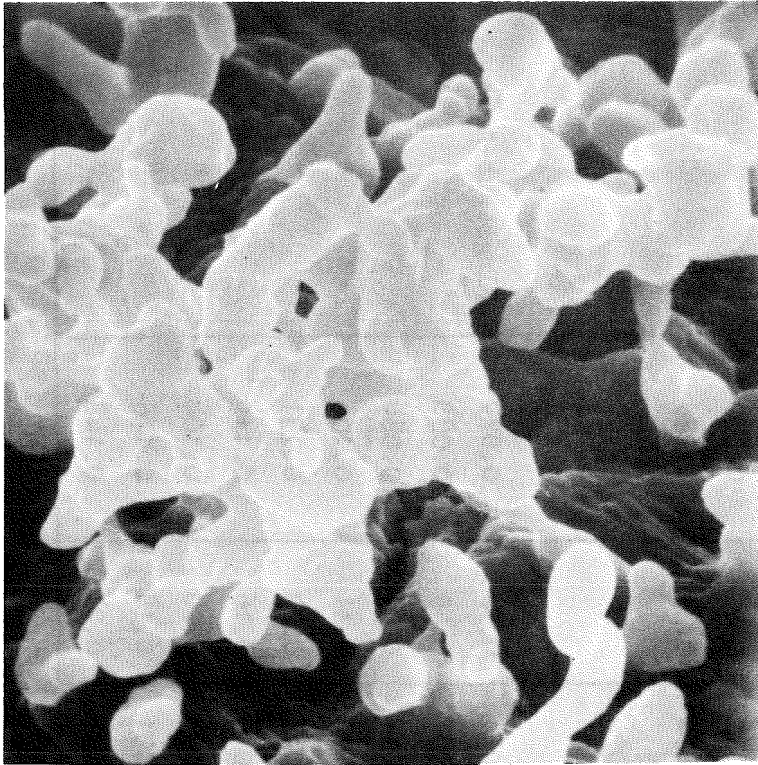


Bild 1

MnSO₄-Partikeln .

Relative Feuchte in der
Kammer: 50 %

Vergrößerung: 6000

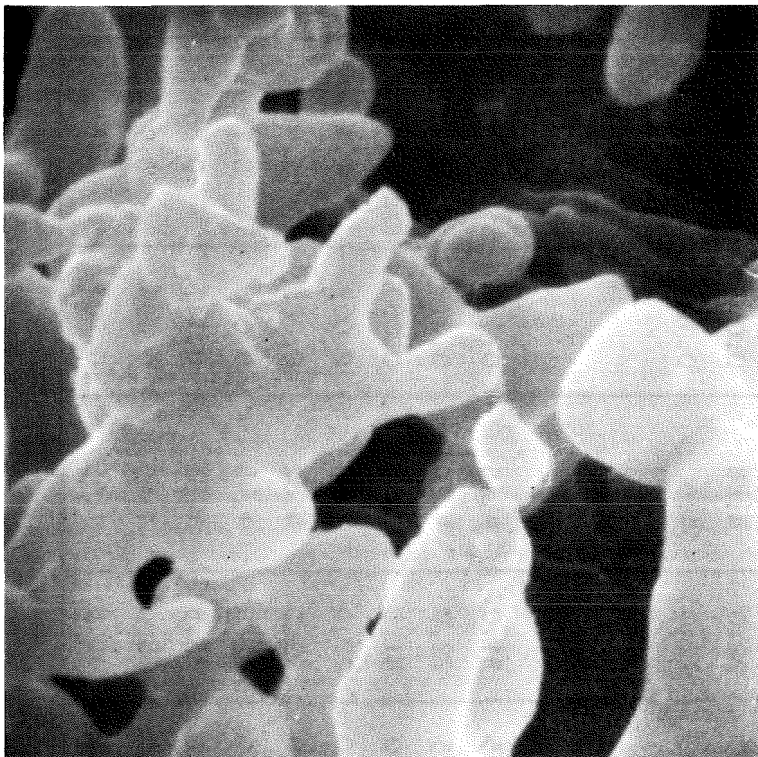


Bild 2

MnSO₄-Partikeln .

Relative Feuchte in der
Kammer: 50 %

Vergrößerung: 12000

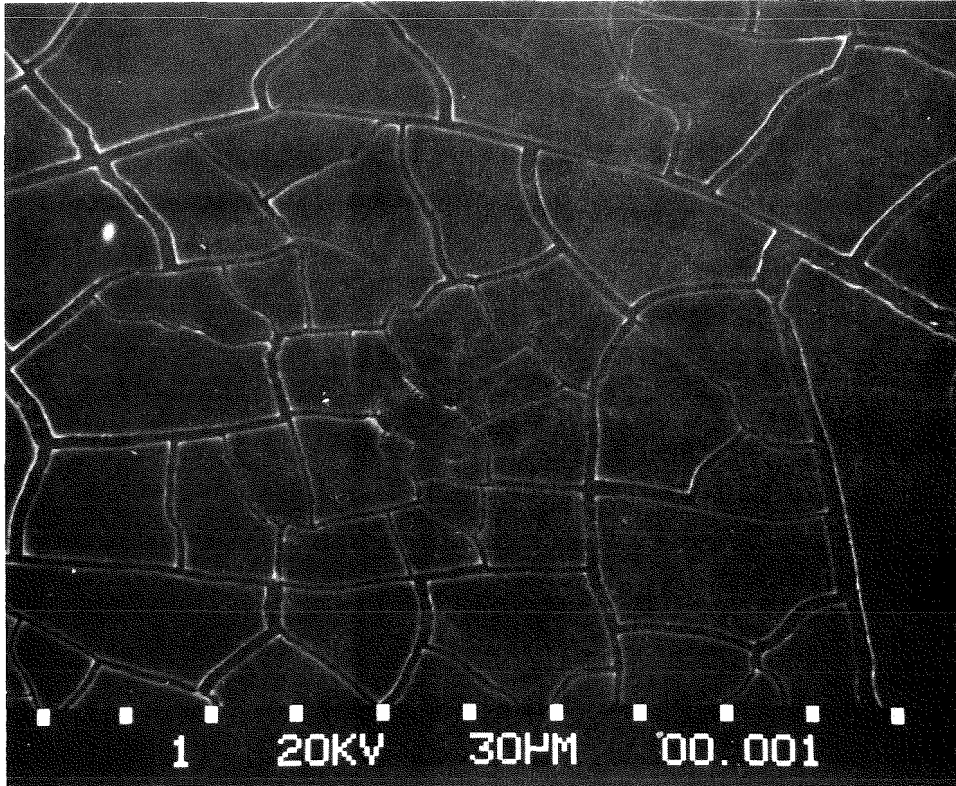
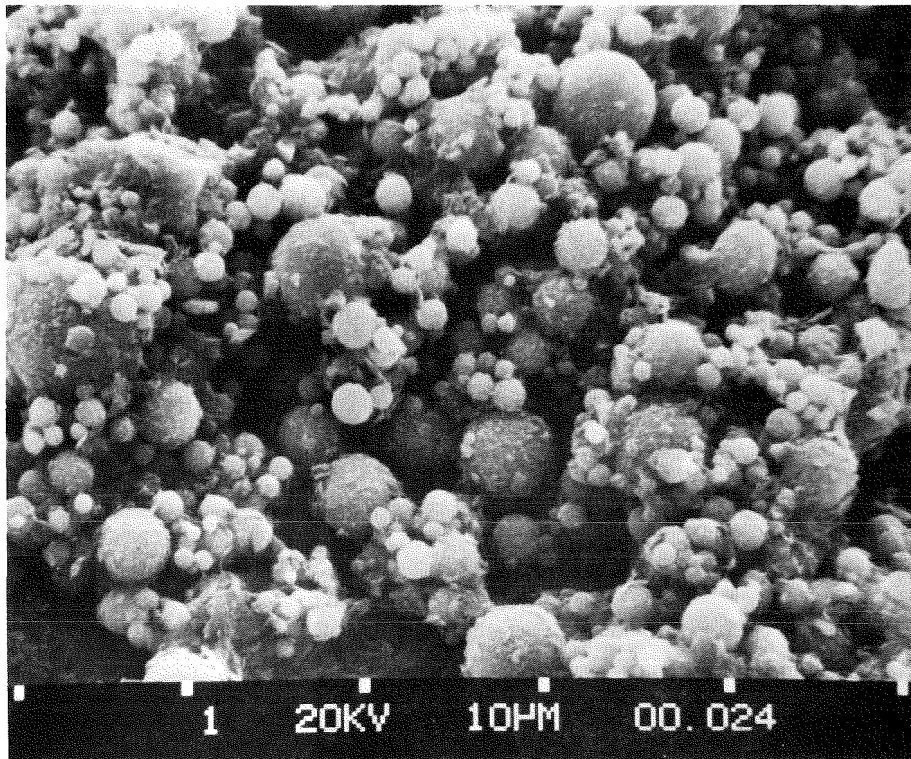


Bild 3

Überreste ausge-
trockneter MnSO_4 -
Lösungstropfen;
Relative Feuchte in
der Kammer: 88 %
Vergrößerung: 400



Flugstaubpartikeln
Vergrößerung: 2500

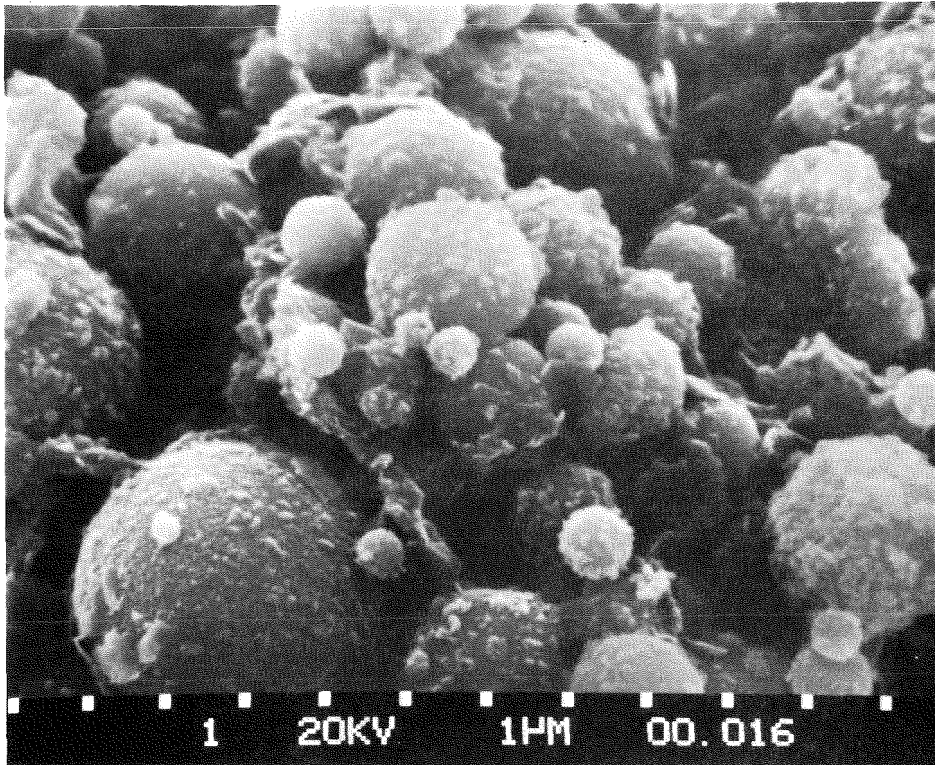


Bild 5

Flugstaubpartikeln

Vergrößerung: 11000

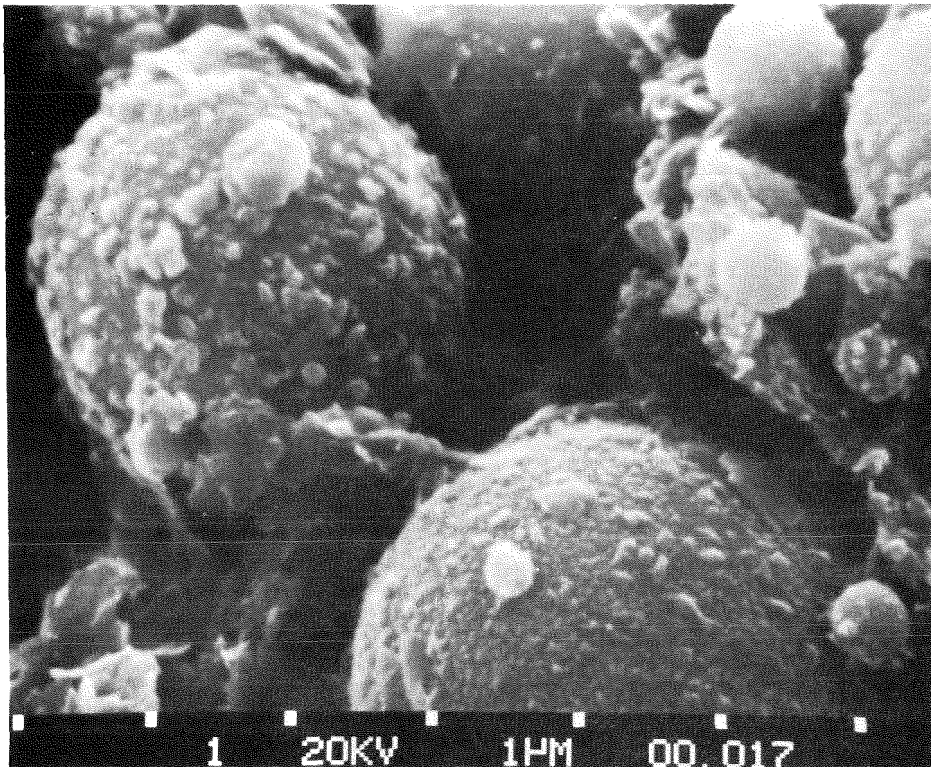


Bild 6

Flugstaubpartikeln

Vergrößerung: 20000

Der vorliegende Bericht ist eine leicht geänderte Fassung der Dissertation, die vom Verfasser am 28.4.1976 zur Erlangung der Doktorwürde der Naturwissenschaftlichen Gesamtfakultät der Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg vorgelegt wurde.

Der Verfasser dankt:

- Herrn Dr. S. Jordan, der das Forschungsprogramm leitete, für die häufigen Diskussionen und Anregungen
- Frl. Ch. Hofmann für ihre große Hilfe bei der Durchführung der Laborarbeiten
- Frl. U. Nanzig für die Herstellung des Manuskripts
- Der Großkraftwerk Mannheim AG für die großzügige Unterstützung bei der Entnahme der untersuchten Flugstaubproben
- Dem Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe für die Anfertigung der Rasterelektronenmikroskopaufnahmen.