

KfK 3187
August 1981

Experimentelle Untersuchungen zur Entstehung von schwefelhaltigen Aerosolen unter atmosphärischen Bedingungen

R. Dlugi, S. Jordan, E. Lindemann
Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik

KfK 3187

Experimentelle Untersuchungen zur Entstehung von schwefelhaltigen
Aerosolen unter atmosphärischen Bedingungen

R. Dlugi, S. Jordan, E. Lindemann

Abschlußbericht des F + E Vorhabens

"Untersuchungen zur Entstehung von schwefelhaltigen Aerosolen in
der Atmosphäre und deren Bestimmung (Teil I)

Vorhaben Nr. 104 02 507

gefördert vom Umweltbundesamt

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Die heterogene katalytische SO_2 -Oxidation durch verschiedene anthropogen erzeugte Aerosolteilchensysteme (Kohlekraftwerksstäube, Zementstäube) und künstliche Partikel (Ruße, MnSO_4 , MnCl_2 , NaCl) wurde in einer feuchte- und temperaturregulierten Versuchskammer untersucht. Es wurde festgestellt, daß die pro Aerosolmasseneinheit gebildete Schwefelsäure- und Sulfatmasse (die Kapazität) u. a. von der Teilchenmikrostruktur, der chemischen Zusammensetzung der Partikel, der relativen Feuchte und dem pH-Wert abhängig ist. Zur Analyse der verschiedenen Parameter, die einen SO_2 -Abbau auf Teilchen bestimmen können, wurde ein Analysenverfahren aufgebaut, das verschiedene chemische und physikalische Methoden miteinander kombiniert. Es zeigt sich, daß die Kapazität mit steigender relativer Feuchte bei allen untersuchten Partikeln (bis auf Ruß) ansteigt. Die Kapazitäten werden gleichfalls von basischen und sauren Zentren an den Partikeloberflächen bestimmt. Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten sind zusätzlich von der SO_2 -Konzentration abhängig. Die für Kohlekraftwerksstäube und Ruße bestimmten Kapazitäten und deren Feuchteabhängigkeit sind durch Vergleiche mit atmosphärischen Messungen bestätigt worden. Die Laborergebnisse lassen sich auf die Atmosphäre übertragen und in Modellen zur Schadstoffumwandlung in Rauchfahnen verwenden.

Experiments on the Formation of Sulfur-containing Aerosols under Atmospheric Conditions

The heterogeneous catalytic SO_2 -oxidation by different anthropogenic particle systems (dust from coal-fired power plants and cement factories) and artificial particles was investigated in a humidity- and temperature-controlled smog-chamber. The experimental results have shown that the sulfuric acid and sulfate formed on the particles depend on the microstructure and the chemical composition of the particles, the relative humidity and the pH-value of particles. The reaction capacity (that is the formed mass of sulfate per mass of aerosol) increases with increasing

...

relative humidity for all types of particles (except of soot). The reaction capacities are determined by basic as well as acidic centres on particle surface. The measured reaction rates depend on SO_2 -concentration. The capacities determined by simulation experiments for dust from coal-fired power plants and for soot and their dependence on relative humidity could be confirmed by atmospheric measurements.

The results obtained from laboratory measurements can be used for calculations of the chemical transformation of pollutants in plumes and in the atmosphere.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
2.	Erläuterungen der Abkürzungen Maßeinheiten und Symbole	1
3.	Vorwort	2
4.	Hauptteil	3
4.1.	Einleitung	3
4.2.	Experimentelle Untersuchungen	12
4.2.1.	Theorie und Versuchsdurchführung	13
4.2.2.	Messung physikalischer Aerosoleigenschaften	19
4.2.3.	Bestimmung der chemischen und der Element- zusammensetzung der Aerosolteilchen	21
	A) Verfahren zur Probenanalyse	21
	B) Nachweis von Elementen und Verbindungen in Einzelteilchen	26
4.3.	Ergebnisse	27
4.3.1.	Physico-chemische Aerosoleigenschaften	27
4.3.2.	Die Größenverteilung der verschiedenen Aerosolteilchensysteme	34
4.3.3.	Teilchenzusammensetzung und Oberflächen- analyse	38
4.3.4.	Probenanalyse	46
4.3.5.	Die Sulfatbildung auf Kohlekraftwerks- und Zementstäuben	51
4.3.6.	Die Sulfatbildung auf Rußen	62
4.3.7.	Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren	67
4.3.8.	Der SO ₂ -Abbau durch heterogene Reaktion in Rauchfahnen	71
4.4.	Zusammenfassung und Empfehlungen	74

		Seite
5.	Literaturverzeichnis	80
6.	Anhang(Vorträge und Veröffentlichungen im Berichtszeitraum)	91
	Anlage A	91
	Anlage B	93

Abbildungen

		Seite
Abb. 1	Schematische Darstellung der Entstehungsmechanismen unterschiedlicher Partikelgrößen des atmosphärischen Aerosols	6
Abb. 2	Schematische Darstellung des häufigsten Auftretens verschiedener Elemente und Ionen in Abhängigkeit von der Teilchengröße bei der Analyse von atmosphärischen Aerosolproben (Aufgetragen ist eine Oberflächenverteilung)	7
Abb. 3	Schematische Darstellung der Versuchsanordnung	12
Abb. 4	Vergleich der für den Kohlekraftwerksstaub K I gemessenen Sulfatmasse als Funktion der Reaktionszeit mit dem aus dem SO ₂ -Verschwinden berechneten Werten nach Haury et al. (1978)	14
Abb. 5	Schematische Darstellung des Ablaufes einer homogenen und heterogenen katalytischen Reaktion	14
Abb. 6	Anregungsmöglichkeiten für Elektronenspektren und schematischer Aufbau hochauflösender Spektrometer	22
Abb. 7	Typische Staubteilchen aus der Kohleverbrennung in Kraftwerken mit hohem Anteil löslicher Substanz auf den Oberflächen	29
Abb. 8	Typische Staubteilchen aus einem Kohlekraftwerk, gesammelt auf einem Faserfilter hinter dem Elektrofilter	29
Abb. 9	Große, innen hohle Staubteilchen aus dem Elektrofilter eines Kohlekraftwerkes	30
Abb. 10	Typische Partikel des Zementstaubs PZ 35(Z in Abb. 30)	31
Abb. 11	Zwei nebeneinander liegende Agglomerate von Sterling MT nach der Reaktion mit SO ₂ (1,4 cm=1µm)	33
Abb. 12	Ein größerer Ausschnitt einer Probe von Vulcan XC 72 R nach der Reaktion mit SO ₂ (1,1 cm=10µm)	33

- Abb. 13 Vergleich der Größenverteilung des Kohlekraftwerksstaubes K I in der Reaktionskammer mit einer Messung in einer Rauchfahne 5 km von der Quelle entfernt (Parungo et al. 1978) 35
- Abb. 14 Partikel mit Volumenäquivalentradien $r_{\text{äq}} > 1 \mu\text{m}$, gesammelt an der Station Deuselbach/Hunsrück 37
- Abb. 15 Typisches energiedispersives Spektrum für Kohlekraftwerksstäube aus Schmelzkammerfeuerungen (hier nach der Reaktion mit SO_2) 39
- Abb. 16 Häufigkeit verschiedener Elemente in Kohlekraftwerksstaub vor der Reaktion (Staub K I und Staub aus einer Rauchfahne) 40
- Abb. 17 Schematische Darstellung der Schichtstruktur von Kohlekraftwerksstäuben nach der Reaktion mit SO_2 (r.F. = 55 %) 41
- Abb. 18 Form des Schwefelpeaks beim ESCA-Spektrum von K I (bzw. K 14) vor (---) und nach (—) der Reaktion mit SO_2 . Bei 169,5 eV ist SO_3^{2-} , bei 174,5 eV SO_3 zu vermuten 43
- Abb. 19 Atmosphärische Teilchen aus Deuselbach/Hunsrück, die einem Sekundäraerosol ähneln 45
- Abb. 20 Die Sulfatmasse als Funktion der Reaktionszeit für den Kohlekraftwerksstaub VII bei verschiedenen relativen Feuchten ($\bar{f}_{\text{SO}_2} = 4,5 \text{ mgm}^{-3}$) 53
- Abb. 21 Die Abhängigkeit der Reaktionskapazität von der relativen Feuchte für Kohlekraftwerksstäube, Zemente (pH = 10,6) und künstliche Aerosolteilchen 54
- Abb. 22 Abhängigkeit der Reaktionskapazität (d.h. der neu gebildeten Sulfatmenge) vom pH-Wert an der Oberfläche der Kohlekraftwerksstäube und Zemente zu Beginn der Reaktion mit SO_2 54
- Abb. 23 Der Einfluß solarer Strahlung auf die Reaktionskapazität des Kohlekraftwerksstaubes K VI ($\bar{f}_{\text{SO}_2} = 4,5 \text{ mg m}^{-3}$) 56
- Abb. 24 Die Abhängigkeit der Reaktionskonstante a_0 vom pH-Wert und der relativen Feuchte für Kohlekraftwerksstäube 60

	Seite
Abb. 25 Eine Partikelprobe aus Versuchen bei denen Teilchen aus der Gasphase gebildet wurden.	62
Abb. 26 Die Oberfläche einer mit Ruß (Elftex) bedeckten Trägerplatte vor der Reaktion mit SO_2	63
Abb. 27 Die Oberfläche einer mit Ruß bedeckten Trägerplatte nach der Reaktion mit SO_2	64
Abb. 28 Bildung von Sulfat als Funktion der Zeit und der Vorbehandlung für zwei verschiedene Ruße (Tab. 2, 3 und 6)	64
Abb. 29 Die Reaktionskapazität für verschiedene Ruße als Funktion der relativen Feuchte (pH=7,5, o; pH=9,5, ●; Werte von Chang et al. (1978), +)	65
Abb. 30 Gemessene Reaktionskapazitäten verschiedener Aerosolsysteme	68

Tabellen

	Seite
Tab. 1 Mittlere Materialdichten $\bar{\rho}$ und dynamischer Formfaktor κ der verwendeten Aerosolteilchen	28
Tab. 2 Angaben über synthetische Ruße der Firma Cabot Corp. (in Klammern eigene Ergebnisse)	32
Tab. 3 Elementgehalt der verschiedenen bei den Versuchen verwendeten Aerosolmaterialien	47
Tab. 4 Spezifische Elementverteilung in Aerosolmaterialien von Immissionsmessungen	48
Tab. 5 Spezifische Elementverteilung in Aerosolmaterialien aus Emissionsmessungen	49
Tab. 6 Reaktionsraten für den Kraftwerksstaub K VII bei verschiedenen relativen Feuchten	52
Tab. 7 Reaktionskapazitäten von katalytisch wirksamen Aerosolen bei der SO_2 -Oxidation	57
Tab. 8 Die Reaktionskapazität pro m^2	66
Tab. 9 Die maximal durch heterogene Oxidation abbaubare SO_2 -Menge	72
Tab. 10 Typische Bildungsrate und Reaktionskapazitäten als Funktion der relativen Feuchte und des pH-Wertes $\overline{\text{SO}_2}_0 = 3,5 - 5 \text{ mg}_{\text{SO}_2} \text{ m}^{-3}$	76
Tab. 11 Näherungsweise berechnete Grenzwerte a_{og} bei entsprechenden SO_2 -Konzentrationen $\overline{\text{SO}_2}_{\text{og}}$	77

2. Erläuterungen der Abkürzungen, Maßeinheiten, Symbole

ESCA	- (Photo-) <u>E</u> lectron <u>S</u> pectroscopy for <u>C</u> hemical <u>A</u> nalysis
REM	- Rasterelektronenmikroskop
INAA	- <u>I</u> nstrumentelle <u>N</u> eutronen <u>a</u> ktivierungs <u>a</u> nalyse
Reaktionskapazität	- Die bei konstanten thermodynamischen Bedingungen maximal gebildete Sulfatmasse pro Aerosolmasse-einheit $\bar{m} = g_{SO_4^{2-}}/g_{Aerosol} \text{ bzw. } mg_{SO_4^{2-}}/mg_{Ae}$
$m_{SO_4^{2-}}$	- Sulfatmasse
$m_{SO_4^{2-}}^{\infty}$	- Sulfatmasse am Ende der Reaktion
$m_{Aerosol}$	- Aerosolmasse
a_0	- Reaktionsgeschwindigkeit ($= k \cdot \bar{m}_{SO_2}^0$) der Gesamtreaktion ($g_{SO_4^{2-}}^{-1} g_{Aerosol}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
k	- Reaktionsgeschwindigkeit ($g_{SO_4^{2-}}^{-1} g_{Aerosol}^{-1} g_{SO_2}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
$\bar{m}_{SO_2}^0$	- Anfangskonzentration an SO_2
D	- Volumenäquivalentdurchmesser
$r_{\text{äq}}$	- Volumenäquivalentradius
r_a	- aerodynamischer Radius
ρ	- Materialdichte
κ	- dynamischer Formfaktor

3. Vorwort

Der vorliegende Abschlußbericht des Forschungsvorhabens stellt die in der Zeit vom 01.02.1978 - 30.09.1980 gewonnenen Ergebnisse dar.

Die vorliegenden Ergebnisse sind bei verschiedenen Tagungen und Einzelvorträgen auf reges Interesse gestoßen (Anlage A). Ein Teil ist deshalb schon veröffentlicht worden (Anlage B).

Während der Durchführung des Vorhabens ergab sich eine enge Zusammenarbeit mit den Kohlekraftwerken Mannheim und Karlsruhe (Badenwerk) und der Salzgitter AG, die Stäube sammelten und zur Verfügung stellten, mit dem Meteorologischen Institut der Universität Frankfurt, dem Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg, dem Institut für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe sowie den Instituten für Radiochemie und Heiße Chemie und dem Labor für Isotopentechnik I im Kernforschungszentrum Karlsruhe. Erst durch diese Zusammenarbeit konnten u.a. zusätzlich notwendige Untersuchungen über physico-chemische Eigenschaften und den Elementgehalt der Aerosole durchgeführt werden. Darüber hinaus besteht seit dem Aufenthalt von Prof. Dr. R.G. de Pena (Penn. State Univ.) als Gast am Meteorologischen Institut Frankfurt ein Kontakt zu dieser Arbeitsgruppe in den USA sowie zur Gruppe von Prof. Dr. R.F. Püschel (NOAA, Boulder) und zu Dr. Y. Mamane (NOAA bzw. Technion Haifa). Über die Teilnahme an der konzertierten EG-Aktion COST 61A "Physikalisch-chemisches Verhalten atmosphärischer Schadstoffe" und der "Working Group on Ultrafine Aerosols (WUFA)" der Gesellschaft für Aerosolforschung (GAF) hat sich eine Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G.J. Madelaine (STEPAM, CEN, Fontenay-aux-Roses, Frankreich) ergeben. Herr Dr. S. Beilke (Pilotstation, UBA) gab während mehreren Diskussionen einige fruchtbare Anregungen für den Fortgang der Arbeiten.

Dem Umweltbundesamt sei für die Finanzierung und Unterstützung des Vorhabens gedankt. Dem Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik I im Kernforschungszentrum Karlsruhe soll für seine betreuende- und meßtechnische Unterstützung des Programmes gedankt werden, so daß besonders auch die zahlreichen physico-chemischen Analysen möglich waren.

4. Hauptteil des Berichtes

4.1 Einleitung

Natürliche und anthropogene Prozesse führen der Atmosphäre ständig eine große Zahl verschiedener gas- und partikelförmiger Spurenstoffe zu. Neben den gasförmigen Schwefel-, Stickstoff- und Kohlenwasserstoffverbindungen kommt den in Partikeln auftretenden S-, N- und C-Verbindungen eine große Bedeutung zu. Die Aufenthaltsdauer dieser Gase und Teilchen in der Atmosphäre wird durch ihre Reaktionsfähigkeit und die jeweilige Effektivität von Abbauprozessen bestimmt. Kennt man diese Parameter und deren Abhängigkeit von den dynamischen und thermodynamischen Zustandsgrößen der Atmosphäre, so lassen sich mit Hilfe numerischer Modelle die zu erwartenden Stoffumwandlungsraten prognostizieren. Auf diese Weise können die Abbauprozesse wie z.B. die Bildung von H_2SO_4 - und Sulfatteilchen aus der Gasphase, die Bildung von H_2SO_4 und Sulfaten durch katalytische Prozesse auf Aerosolteilchenoberflächen und in Tropfen, die Inkorporation von Gasen und Teilchen in Wolken- und Regentropfen sowie die Deposition von Partikeln am Erdboden berechnet werden.

Zur Problematik des SO_2 -Abbaues in der Atmosphäre wurde zu Beginn des Forschungsprogrammes eine Literaturstudie durchgeführt, so daß hier nur auf die wesentlichen Punkte eingegangen werden soll.

In der Atmosphäre tragen verschiedene Reaktionstypen zur Bildung bzw. Umwandlung von anorganischen und organischen Schwefelverbindungen bei. Die massenmäßig überwiegenden und stabilen Reaktionsprodukte beim SO_2 -Abbau sind die Schwefelsäure und verschiedene Sulfate. Bei den Reaktionen muß man unterscheiden zwischen

- a) homogenen Gasreaktionen
- b) Reaktionen in flüssiger Phase bzw. in Tropfen
- c) Reaktionen an der Oberfläche trockener oder feuchter Aerosolteilchen

Bei den homogenen Gasreaktionen dominiert der Abbau von SO_2 durch photochemisch erzeugte Radikale wie OH, HO_2 , RO_2 und O (^3P)-Atome.

Die mittleren SO_2 -Oxidationsraten durch die Reaktionspartner betragen in der ruralen Atmosphäre in der gleichen Reihenfolge etwa $1,2 - 2,5 \text{ \% h}^{-1}$, $0,84 \text{ \% h}^{-1}$, $\leq 0,8 \text{ \% h}^{-1}$ und $\leq 1,84 \text{ \% h}^{-1}$ (Eggleton and Cox, 1978). Die ge-

bildeten H_2SO_4^- und Sulfatkonzentrationen hängen von der Lichtintensität, der Konzentrationen von SO_2 , organischen Oxidantien, Wasserdampf, OH , HO_2 , RO_2 , O_3 und NO_x ab. Die Sulfatbildung durch direkte Photooxidation ist vernachlässigbar. In Rauchfahnen bzw. in Quellnähe und in Smogsituationen wird sich die Bedeutung einzelner Reaktanden für den SO_2 -Abbau gegenüber der freien Atmosphäre ändern (Calvert et al., 1978; Graedel et al., 1976). Dies ist insbesondere wegen der recht hohen Konzentration reaktiver Verbindung in der Nähe von SO_2 -Quellen bei gleichzeitig großem Einfluß inhomogener Durchmischung auf die Bildungsraten der Fall (z.B. Shu et al., 1978).

Die Reaktionen in Wassertropfen und an der Oberfläche von Aerosolteilchen sind insofern miteinander verknüpft, als die Teilchen schon bei ca. 70 % relativer Feuchte merklich Wasser anlagern (Hänel 1976, Winkler und Junge 1972). Dann erfolgt eine Reaktion von SO_2 (oder/und anderen Gasen) in einer wässrigen Lösung um die unlöslichen Partikel. Hierdurch wird ein stetiger Übergang vom chemischen Verhalten der Teilchen zu dem der Tropfen bewirkt. Der SO_2 -Abbau in flüssiger Phase und an Teilchen läßt sich aufgrund bisheriger Erkenntnisse etwa folgendermaßen charakterisieren (Barrie 1978; Beilke und Gravenhorst 1978; Chang et al. 1978; Haury et al. 1978; Hegg und Hobbs 1978; Liberti et al. 1978):

Bei allen Reaktionen wird gasförmiges $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ physikalisch gelöst und kann zu H_2SO_3^- oder SO_3^{2-} hydrolisieren. Der molare Anteil verschiedener S (IV)-Verbindungen in Lösung ($\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HSO_3^- , SO_3^{2-}) ist stark pH-Wert-abhängig. Im Bereich $\text{pH} < 4$ existiert bei 20 °C vorwiegend $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und H_2SO_3^- . Für $4 \leq \text{pH} \leq 5,5$ existiert vorwiegend HSO_3^- , oberhalb von $\text{pH} = 5,5$ auch SO_3^{2-} . Je nach vorhandenem Reaktionspartner und katalytisch wirksamen Substanzen wird HSO_3^- oder SO_3^{2-} zu SO_4^{2-} oxidiert. Dabei spielt eine Reaktionskette eine Rolle, bei der die Radikale HO_2 (bzw. O_2^-) und SO_3^- als Zwischenträger die Sulfatbildungsrate bestimmen (Beilke und Gravenhorst, 1978; Beilke, 1980).

Bei der SO_2 -Oxidation in Tropfen durch O_2 dürften die atmosphärischen Reaktionsraten ohne Mitwirkung eines Katalysators im Bereich von $10^{-3} - 10^{-1} \% \text{ h}^{-1}$ liegen. Bei Anwesenheit von NH_3 steigt die Rate ca. um den Faktor 10 an, wobei im Tropfen $2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$ entsteht. Da diese Mechanismen pH-abhängig sind, können andere Ionen die Reaktionen beeinflussen.

Die Reaktionsraten der katalytischen SO_2 -Oxidation in Tropfen hängen vom Sauerstoffgehalt, dem Flüssigwasseranteil, der Konzentration von Schwer-

metallen (Mn, Fe, Cu ...) und den pH-Wert beeinflussenden Verbindungen ab (Peterson und Seinfeld, 1979). Deshalb wird die Reaktion von der chemischen Zusammensetzung und der Wasserlöslichkeit der Kondensationskerne beeinflusst. Gebildet wird primär Schwefelsäure. Die Reaktionsraten dieser Prozesse in der Atmosphäre sollten etwa $1-3 \% h^{-1}$ betragen.

Die katalytische SO_2 -Oxidation auf Aerosolteilchenoberflächen führt dazu, daß auf nichtschwefelhaltigen Partikeln Schwefelsäure und Sulfate gebildet werden. Die Reaktionen hängen u.a. von der Konzentration von O_2 , H_2O , Schwermetallen und Kohlenstoff, der Anwesenheit wasserlöslicher Substanz und deren Zusammensetzung sowie der Oberflächenbeschaffenheit und Struktur der Teilchen ab. Der Reaktionsablauf wird ferner von der Zahl basischer, neutraler oder saurerreaktiver Zentren auf der Partikeloberfläche beeinflusst. So besitzt z.B. Al_2O_3 vorwiegend saure, reines SiO_2 neutrale und MgO basische Zentren (Morrison, 1977), die prinzipiell auch ohne die Anwesenheit von Katalysatoren wie z.B. Mangan- oder Eisenverbindungen eine Oxidation von SO_2 bewirken können. Allerdings ist die Zahl solcher Zentren und ihre Wirksamkeit sehr von der Vorbehandlung der Partikeloberflächen und der Wirkung von Katalysatorgiften (Satterfield, 1980) abhängig. Ferner findet man wasserlösliche Bestandteile auf den Partikeln, deren Oxidationswirkung für SO_2 und andere Gase noch nicht geklärt ist. Somit wird bei diesen sehr komplexen realen Partikelsystemen bei diesen Experimenten der pH-Wert einer Wasser-Teilchen-Suspension als Maß für die Anwesenheit saurer oder basischer Verbindungen oder Komplexe auf den Partikeln gewählt. Interessant sind in diesem Zusammenhang Hinweise, daß auf den Partikeloberflächen von Rußen, aber auch von Metalloxiden die gleichen Zwischenträger (HO_2 bzw. SO_3^- , O_2^-) der Reaktionskette auftreten sollen, wie sie für Reaktionen in wässrigen Lösungen angenommen werden (Beilke und Gravenhorst, 1978; Beilke, 1980; Hagiwara et al., 1978; Zuckmantel et al., 1978).

Außer den genannten Partikeleigenschaften selbst können auch in der Umgebung der Teilchen vorhandene Spurengase (z.B. NO , NO_2 , NH_3 , ...) eine heterogene Reaktion beeinflussen. Die atmosphärischen Reaktionsraten der heterogenen Reaktion auf Teilchenoberflächen ließen sich bisher -wegen der fehlenden kinetischen Daten - nur sehr grob abschätzen; sie sollen zwischen $0.1 - 5 \% h^{-1}$ betragen, wobei allerdings diese Aussage nur auf wenigen experimentellen und theoretischen Daten beruht (Haury et al., 1978; Judeikis et al., 1978; Middleton et al., 1979).

Im beschriebenen Vorhaben werden hauptsächlich die zuletzt genannten heterogenen Oxidationsreaktionen an Teilchenoberflächen untersucht. Durch diese chemischen Prozesse entstehen auf direkt emittierten Partikeln verschiedener Größenklassen Schwefelsäure und Sulfate. Zusätzlich werden in der Atmosphäre Teilchen, die diese Verbindungen enthalten, über Reaktionen mit anderen Gasen und nachfolgende Keimbildungs- und Kondensationsprozesse gebildet.

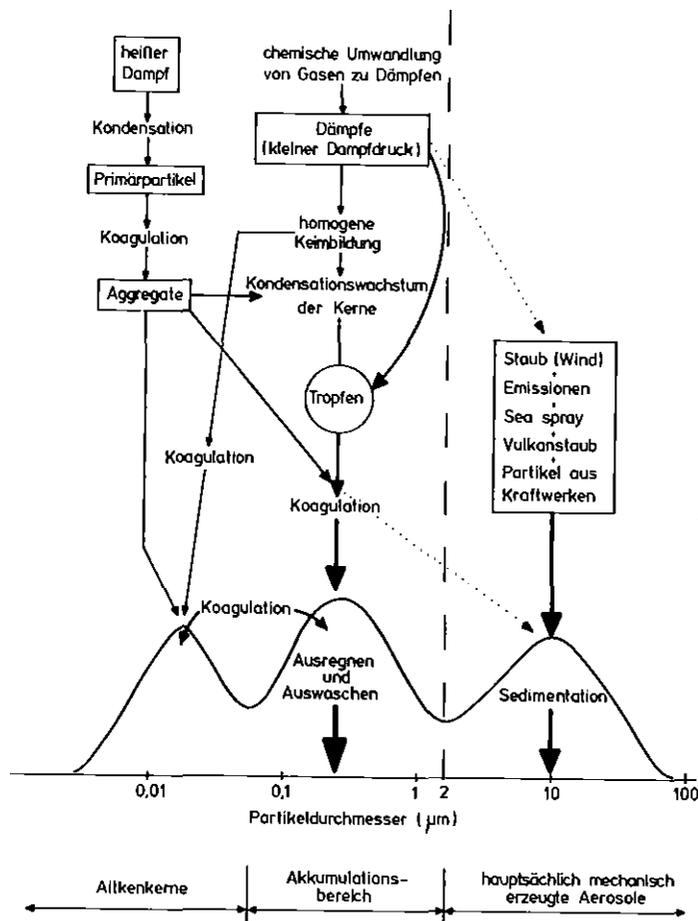


Abb. 1 Schematische Darstellung der Entstehungsmechanismen unterschiedlicher Partikelgrößen des atmosphärischen Aerosols

Wie die Abb. 1 zeigt, können auf diese Weise schwefelhaltige Partikeln in allen drei Moden der Größenverteilung entstehen (Whitby, 1978). Außerdem kann auch gasförmiges H_2SO_4 direkt auf vorhandene Teilchen kondensieren,

so daß man a priori z.B. bei Rauchfahnenmessungen (Mamane und Püschel, 1979) nicht unterscheiden kann, ob die Sulfatschicht an Flugstaubteilchen durch katalytische Oxidation von SO_2 , durch Kondensation von H_2SO_4 oder durch Koagulation mit sulfathaltigen Aitkenteilchen entstanden ist. Die Vorgänge führen dazu, daß die bei $2 \mu\text{m}$ angenommene starke Trennung zwischen dem Bereich kleiner und großer Teilchen vor allem in der Nähe anthropogener Quellen durchbrochen ist. Entsprechend dem Schema für die Partikelbildung kann auch eine Darstellung der Anreicherung spezifischer Ionen und Elemente in verschiedenen Größenklassen angegeben werden (Dlugi und Jordan 1979c), wie sie oft bei der Analyse von Proben aus Immissionsmessungen gefunden wird (Abb. 2). Hier sollte darauf hingewiesen werden, daß diese Darstellungen (Abb. 1 und 2) zum überwiegenden Teil auf Messungen beruhen, bei denen unterschiedliche Verfahren für verschiedene Partikelgrößenbereiche verwendet werden. Zum überwiegenden Teil sind die Meßkurven verschiedener Instrumente über mathematische Techniken angepaßt. Somit ist der "Partikeldurchmesser" nur ein halbquantitativer Wert. Sieht man ihn z.B. als Volumenäquivalentdurchmesser an (Dennis, 1976), so können Unterschiede bis etwa $\pm 80 \%$ auftreten, wenn eine solche Verteilung mit einer auf andere Weise bestimmten verglichen wird.

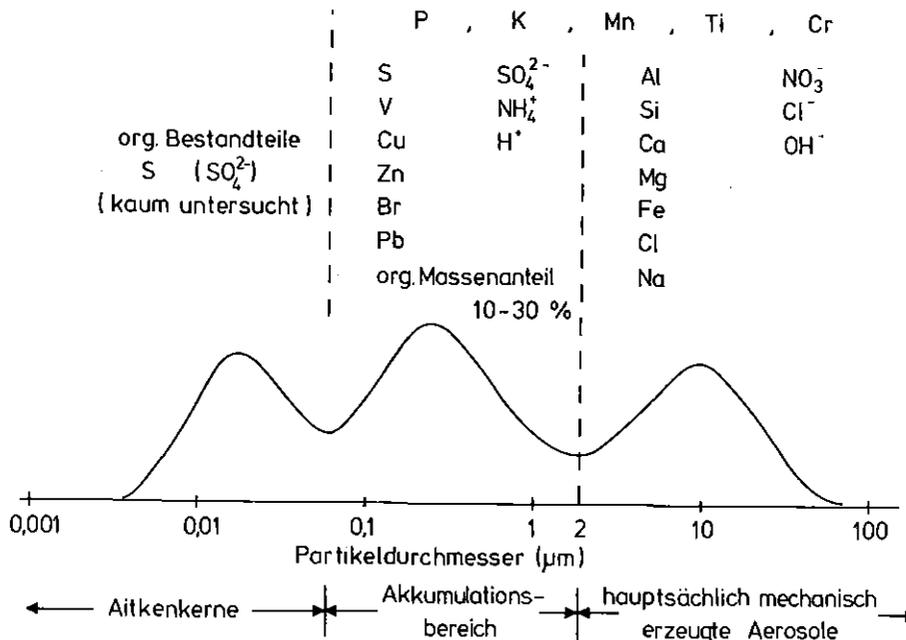


Abb. 2 Schematische Darstellung des häufigsten Auftretens verschiedener Elemente und Ionen in Abhängigkeit von der Teilchengröße bei der Analyse von atmosphärischen Aerosolproben (Aufgetragen ist eine Oberflächenverteilung)

Betrachtet man die Massenanteile, so findet man im Bereich der Aitkenkerne hauptsächlich die aus der Gasphase gebildeten H_2SO_4 - und Sulfatpartikel, ferner Rußteilchen und kohlenwasserstoffhaltige Partikel aus Verbrennungsprozessen (Lürzer, 1979). Diese letzteren Teilchenarten lassen sich ebenfalls im Akkumulationsbereich nachweisen, in dem auch meistens ihr größter Massenanteil auftritt. So sind z.B. etwa 2-10 % der Teilchen in ländlichen anthropogen beeinflussten Regionen Mitteleuropas Rußpartikel (Andre, Dlugi, Schnatz 1981), während der Anteil in Städten auf 25 % und mehr steigen kann (Weiss et al. 1978, Puxbaum 1979). Die Teilchen mit Elementen, die eine SO_2 -Oxidation katalytisch beeinflussen können, existieren in beiden Moden der Größenverteilung ab $D \approx 0,06 \mu\text{m}$. Im Größenbereich kleiner $2 \mu\text{m}$ sind diese Elemente u.a. in z.T. rußhaltigen Verbrennungsrückständen aus der Industrie, aus dem Hausbrand und aus Kraftfahrzeugen angereichert, treten aber auch z.B. in Kohlekraftwerksstaubteilchen auf (Ondov und Biermann, 1980). Im Bereich $D > 2 \mu\text{m}$ findet man neben mechanisch durch Erosion erzeugten Partikeln hauptsächlich Teilchen anthropogener Herkunft aus Kohlekraftwerken, Metallhütten und Kokereien, Kalk- und Zementwerken und verschiedenen chemischen Betrieben. Gerade die emittierten Industriestäube weisen jedoch oft ein Maximum der Anzahlgrößenverteilung bei Volumenäquivalentdurchmessern von etwa $0,5 - 4 \mu\text{m}$ auf, was durch die minimale Abscheidewirksamkeit von Elektrofiltern und Naßwäschern in diesem Größenbereich erklärbar ist. Aus Kohlekraftwerken werden zusätzlich oft sehr viele Kondensationsaerosole im Bereich von (aerodynamischen) Durchmessern um etwa $0,1 \mu\text{m}$ emittiert, die offensichtlich z.T. erst bei der Rauchgasreinigung erzeugt werden (Ondov und Biermann, 1980). Je nach den Bildungsmechanismen, die bei den Entstehungsprozessen dominieren (Abb. 1), sind unterschiedliche Mengen katalytisch wirksamer Metalle auf den Teilchenoberflächen angereichert (Dlugi und Jordan 1978; Linton et al. 1976; Smith et al. 1979). Bei der Wirksamkeit der Metalle als Katalysator kommt es allerdings darauf an, in welcher Weise sie gebunden sind. So ist z.B. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ als Katalysator geeignet, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wegen seiner Korundstruktur weniger (Rasch 1977). Über die Wirksamkeit von Verbindungen, die z.B. Ti, Cr, Cu, Zn und Ni oder C enthalten, liegen noch wenige oder z.T. sich widersprechende Ergebnisse vor.

Frühere Untersuchungen der SO_2 -Oxidation in Lösungen und Tropfen durch Mangan- und Eisenverbindungen wurden z.B. von Hoather und Goodeve (1934), Junge und Ryan (1958) und Johnstone und Coughanowr (1958) durchgeführt. Reaktionen an Aerosolteilchen sind von Johnstone und Moll (1970), Cheng et al. (1971), Chun und Quon (1973), Haury et al. (1978), Liberti et al. (1978) und Judeikis et al. (1978) untersucht worden. Ferner sind Versuche zum SO_2 -Abbau an Rußen bzw. kohlenstoffhaltigen Festkörpern z.B. von Britton und Clarke (1980), Chang et al. (1978), Cofer et al. (1980), Menotti et al. (1978), Novakov et al. (1974), Tartarelli et al. (1978), Zuckmantel et al. (1979) durchgeführt worden. Die Ergebnisse aller dieser Arbeiten zeigen, daß zahlreiche Partikeleigenschaften für die durch heterogene Reaktionen auf Aerosolteilchen gebildete Schwefelsäure und Sulfate eine Bedeutung haben.

Diese Parameter sind:

- die spezifische Oberfläche der Teilchen
- die Oberflächenstruktur der Teilchen
- die chemische Zusammensetzung der Partikel
- die chemischen Verbindungen an den Teilchenoberflächen
- der pH-Wert an den Teilchenoberflächen
- die Wasseraufnahme der Partikel bei steigender relativer Feuchte und das Löslichkeitsverhalten
- die Möglichkeit zur Komplexbindung von Übergangsmetallen an der Oberfläche der Teilchen
- die Radiusabhängigkeit der genannten Faktoren
- die zeitliche Änderung der genannten Faktoren
- der Einfluß anderer Spurengase (z.B. NH_3 , NO_2 , NO)
- die Temperatur

Der Einfluß dieser Parameter ist in vielen Arbeiten nicht oder nur teilweise beachtet worden, so daß die Ergebnisse unterschiedlicher Laborexperimente oft nicht miteinander vergleichbar sind. Wesentlich ist aber auch, daß sich diese Resultate deshalb auch nicht unmittelbar auf die Atmosphäre übertragen lassen und zudem Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bisher nur selten ermittelt werden konnten. Betrachtet man die Werte für die pro Aerosolmasse maximal gebildete Sulfat- oder Schwefelsäuremasse - die Reaktionskapazität ($\text{g}_{\text{SO}_2} / \text{g}_{\text{Aerosol}}$) bzw. $\text{g}_{\text{SO}_4}^{2-} / \text{g}_{\text{Aerosol}}$ - so ergeben sich für gleichartige Stäube oft Unter-

schiede von mehr als einer Zehnerpotenz. Als Beispiel hierfür sollen die Daten für Kohlekraftwerksstäube von Haury et al. (1978) von ca. $0,1 \text{ g}_{\text{SO}_2} / \text{g}_{\text{Ae}}$, Judeikis et al. (1978) von ca. $10^{-4} \text{ g}_{\text{SO}_2} / \text{g}_{\text{Ae}}$ und von Liberti et al. (1978) (für den gleichen von Haury et al. verwendeten Staub!) von ca. $6 \cdot 10^{-5} \text{ g}_{\text{SO}_2} / \text{g}_{\text{Ae}}$ gelten. Die von Haury et al. (1978) gefundenen Werte sind etwa um den Faktor $10^3 - 10^4$ höher, die Reaktionszeiten sind kürzer. Da sich nun die Versuchsanordnungen und die Auswerteverfahren der drei Autoren in wesentlichen Punkten unterscheiden, ergibt sich die Frage, ob die Unterschiede vorwiegend vom Versuchsverfahren bedingt sind und welches Verfahren die richtigen, d.h. die auch in der Atmosphäre vorgefundenen, Werte liefert. Während Haury et al. die Aerosolteilchen im luftgetragenen Zustand in einer Reaktionskammer untersuchten, haben Judeikis et al. und Liberti et al. die Partikel als Schicht in Strömungsrohren aufgebracht. Die Schichten werden tangential bzw. senkrecht mit SO_2 -haltigem Gas angeströmt. Haury et al. wiesen den SO_2 -Abbau an den Partikeln durch Messungen der SO_2 -Abnahme im Versuchsgefäß nach, während die anderen beiden Gruppen auch die gebildete Sulfatmasse bestimmten oder die Ergebnisse aus Desorptionsmessungen erhielten. Deshalb schien es angebracht, die Reaktionskapazitäten zusätzlich direkt zu messen, also den H_2SO_4 - und Sulfatgehalt von Teilchenproben vor und nach den Reaktionen mit SO_2 zu bestimmen. Darüber hinaus sollten Reaktionsgeschwindigkeiten für die SO_4^{2-} -Bildung bestimmt werden. Zusätzlich waren die genannten Parameter, welche das chemische Verhalten des Aerosolsystems beeinflussen können, zu ermitteln. Dazu war ein möglichst vollständiges Analyseverfahren aufzubauen, da die meisten chemischen und physikalischen Eigenschaften der Aerosolteilchen sich nur hinreichend genau durch eine Kombination verschiedener Methoden bestimmen lassen!

Diese notwendigen zusätzlichen Entwicklungsarbeiten ließen sich gut in das 1. und 4. Teilprogramm des beantragten Vorhabens (Teil A) eingliedern, das folgendermaßen lautet:

1. Entwicklung von analytischen Methoden zur H_2SO_4 - und Sulfatbestimmung
2. Untersuchung des Einflusses von Sonnenstrahlung auf die katalytische SO_2 -Oxidation
3. Bestimmung der katalytischen Aktivität verschiedener Aerosolsysteme (Öl-Kohle-Rauchgas, urbanes Aerosol)

(Die ursprünglich beabsichtigten Messungen der Aktivität von Proben urbaner Aerosole ergab bisher keine auswertbaren Ergebnisse. Jedoch konnte durch die Einzelteilchenanalyse (z.B. S. 44-45) atmosphärischer Proben nachgewiesen werden, daß die auf speziellen Partikeln (Ruße, Kohlekraftwerksstäube) in den Proben gefundenen Schwefelanteile denen aus den Laborexperimenten entsprechen).

4. Reaktionsproduktanalyse bei der katalytischen SO_2 -Oxidation durch verschiedene Aerosolsysteme

Im folgenden werden die experimentelle Anordnung und das Analyseverfahren beschrieben. Es folgt eine Diskussion der verschiedenen Ergebnisse und ein Vergleich mit Resultaten aus Laborexperimenten und atmosphärischen Messungen anderer Autoren. Der abschließende Teil gibt Hinweise auf offene Fragen, die nach Beendigung des laufenden Vorhabens zu lösen wären.

4.2 Experimentelle Untersuchungen

Für die Untersuchungen der Reaktionen zwischen SO_2 und Partikeln steht eine im Labor für Aerosolphysik und Filtertechnik I entwickelte und in früheren Experimenten (Haury 1976; Haury et al. 1978) erprobte Reaktionskammer von $4,5 \text{ m}^3$ Inhalt zur Verfügung. Im Versuchsgefäß sind Temperatur und Feuchte regelbar. Es ist eine Beleuchtungseinrichtung mit 4 Lampen vorhanden, die eine Simulation des Sonnenspektrums gestatten. Das Prinzip der Versuchsanordnung mit einem Teil der Meßgeräte ist in Abb. 3 gezeigt.

Blockschaltplan ASA II

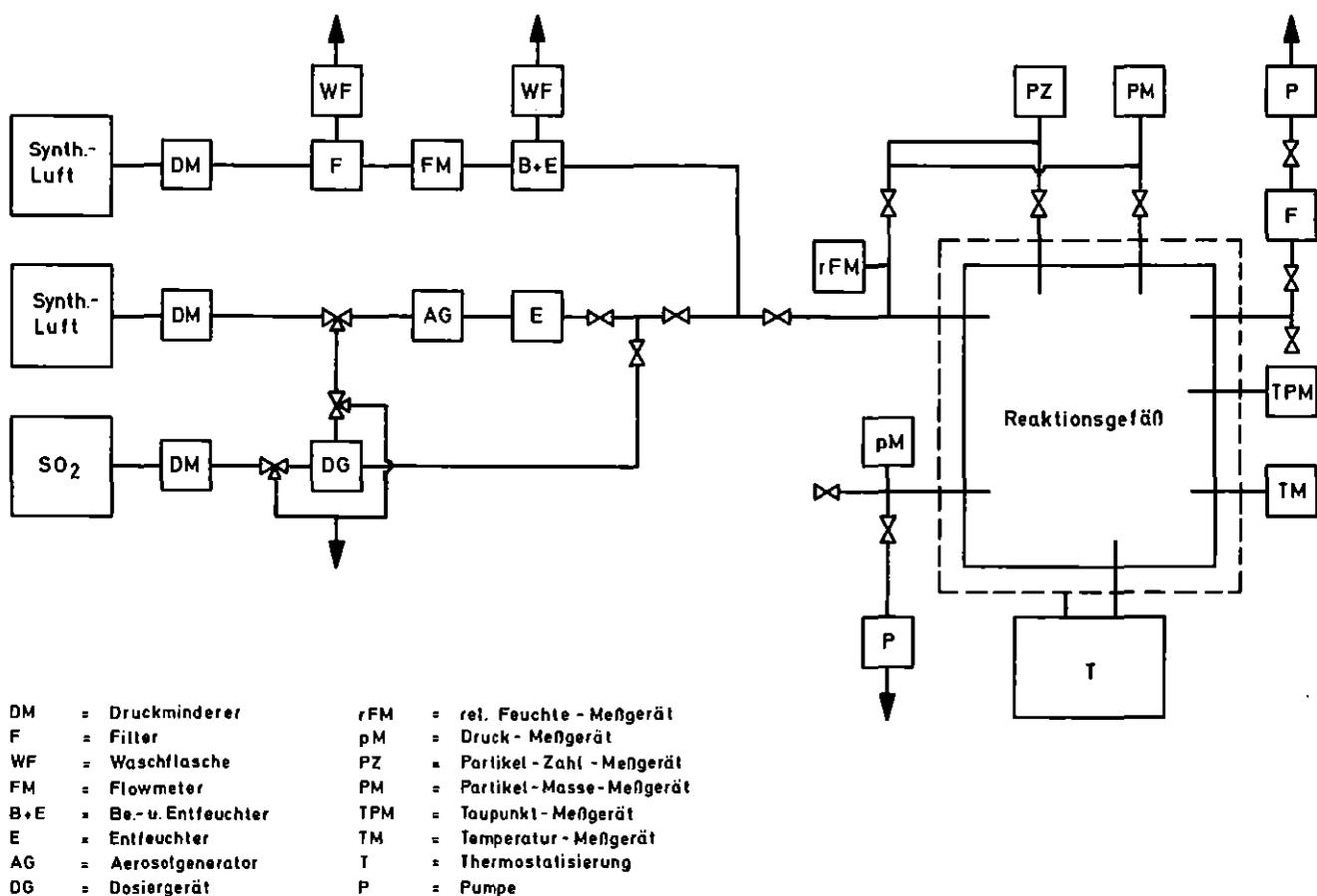


Abb. 3 Schematische Darstellung der Versuchsanordnung

Aufgrund des günstigen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen sind die chemischen und aerosolphysikalischen Wandeffekte minimal (Haury 1976). Der Meßgasverbrauch durch die SO_2 - und Aerosolmeßgeräte liegt maximal bei ca. 25-30 l/h. Somit ist die Störung des Gesamtsystems 'Teilchen + Gas' für Reaktions-

zeiten bis etwa 5 Stunden gering. Werden nicht kontinuierlich Gasproben entnommen, so ist die Einschränkung nur in den Aerosolverlusten durch Ablagerung an den Wänden zu sehen. Da die Dichte der betrachteten Teilchen zwischen $1,8 - 3 \text{ g cm}^{-3}$ liegt, halten sich Partikel mit dynamischen Formfaktoren von $\kappa = 1$ und Volumenäquivalentradien von $1 \text{ }\mu\text{m}$ etwa 2-3 Stunden im luftgetragenen Zustand in der Versuchskammer. Kleinere Teilchen mit $r = 0,5 \text{ }\mu\text{m}$ bleiben schon ca. 5 Stunden, Rußteilchen mit $\kappa > 1$ bis zu 10 Stunden luftgetragen. Folglich liegen die Versuchszeiten, bei denen eine Sulfatbildung auf Aerosolteilchenoberflächen ohne einen Einfluß der zeitlichen Änderung der Partikelverteilung untersucht werden, zwischen 2-10 Stunden. Berücksichtigt man die Ablagerung von Partikeln an den Wänden bzw. die Abnahme von größeren Partikeln im luftgetragenen Zustand, so lassen sich die Versuche auf ca. 5-18 Stunden ausdehnen.

4.2.1 Theorie und Versuchsdurchführung

a) Theorie und Auswertung

Die Versuche zur Sulfatbildung auf Aerosolteilchenoberflächen und in wäßrigen Lösungen bzw. Suspensionen haben bisher gezeigt, daß nicht unbegrenzt SO_2 oxidiert werden kann. Es existiert ein Grenzwert, der bezogen auf die Aerosolmasse als Reaktionskapazität $\bar{\Gamma}$ Masseneinheit (SO_2 bzw. SO_4^{2-}) pro Masseneinheit Aerosol $\bar{\Gamma}$ bezeichnet wird (Abb. 4). Nach einer kurzen Anlaufzeit steigt die oxidierte SO_2 -Menge fast linear an, um dann einen konstanten Wert zu erreichen. Betrachtet man die vereinfachte schematische Darstellung in Abb. 5, so sieht man, daß die katalytische Oxidation mehrere Einzelschritte von der Adsorption der Reaktanden bis zur Desorption der Reaktionsprodukte enthält. Wenn z.B. die Desorption behindert ist, da die Reaktionsprodukte nicht gasförmig, sondern flüssig oder fest sind, kommt es bei Temperaturen zwischen $0-30 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Bedeckung der reaktiven Zentren mit den Produkten. Damit wird eine weitere Oxidation verhindert. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß schon durch Zwischenprodukte die Zentren inaktiviert werden oder Verbindungen an der Reaktion beteiligt sind, die diese Zentren vergiften. Durch alle diese Prozesse wird nach einer gewissen Reaktionszeit ein zeitlich konstanter

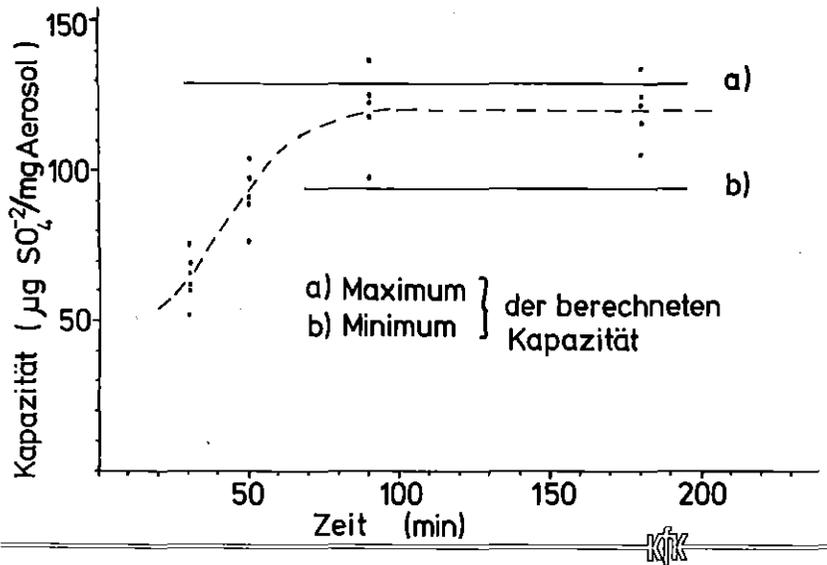


Abb. 4 Vergleich der für den Kohlekraftwerksstaub K I gemessenen Sulfatmasse als Funktion der Zeit mit den aus dem SO_2 -Verschwinden berechneten Werten nach Haury et al. (1978²)

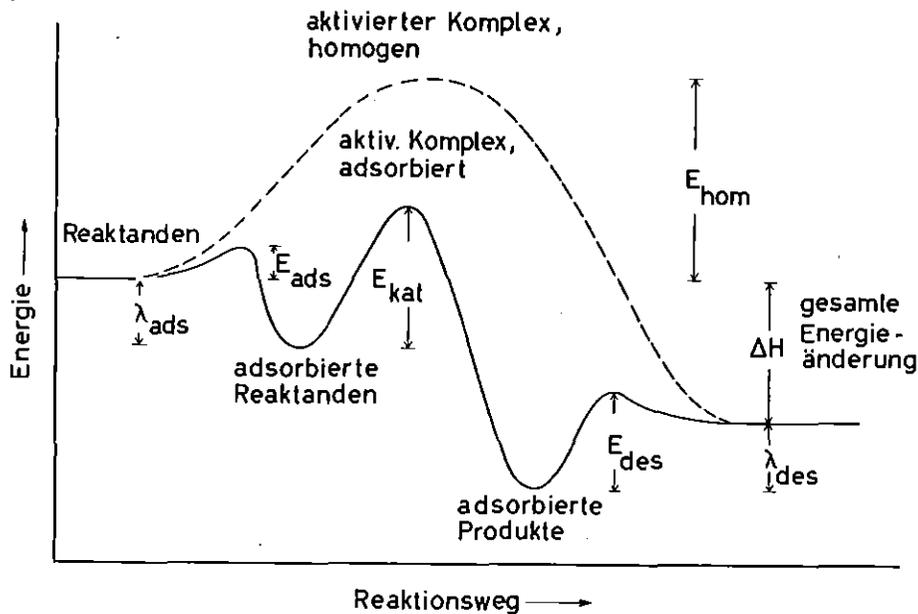


Abb. 5 Schematische Darstellung des Ablaufes einer homogenen und heterogenen katalytischen Reaktion

(E_{ads} , E_{des} = Aktivierungsenergie der Adsorption und Desorption; E_{kat} = Aktivierungsenergie der Bildung aktiver Komplexe; E_{hom} = Aktivierungsenergie der homogenen Reaktion; λ_{ads} , λ_{des} = Adsorptions- bzw. Desorptionswärme der Reaktanden bzw. Produkte).

Maximalwert - die Kapazität - erreicht, der ohne eine Änderung der äußeren Parameter wie z.B. Temperatur oder relative Feuchte eine Teilcheneigenschaft darstellt. Da die verschiedensten Parameter die einzelnen Reaktionsschritte beeinflussen können, ist die Sulfatbildungsrate der heterogenen Reaktion a priori wie folgt anzusetzen:

$$\frac{d}{dt} [\text{SO}_4^{2-}] = f(S(\text{IV}); \text{H}_2\text{SO}_3; \text{SO}_3^{2-}; \text{pH}; \text{Temperatur}; \text{rel. Feuchte}; \text{solare Strahlung}; \text{Gaskonzentrationen von SO}_2, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{NH}_3; \dots) \quad (1)$$

Hier beschreibt S (IV) alle 4-wertigen Schwefelverbindungen, während H_2SO_3 bzw. SO_3^{2-} den jeweiligen Anteil dieser Ionen (gleichfalls S(IV)) in einer wässrigen Salzlösung angibt.

Qualitative funktionale Zusammenhänge für die SO_2 -Oxidation auf Aerosolteilchen waren zu Beginn des Vorhabens nur durch die Arbeiten von Haury et al. (1978) und Judeikis et al. (1978) hinsichtlich der Abhängigkeit der Sulfatbildung von der relativen Feuchte bekannt. Zusätzlich zu diesem Zusammenhang ist speziell der Einfluß des pH-Wertes, der solaren Strahlung, der SO_2 -Anfangskonzentration und der Katalysatorkonzentration untersucht worden, da für diese Parameter nur wenige oder keine Ergebnisse vorlagen.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen alle nach einer kurzen Anlaufzeit den nahezu linearen Anstieg, der in einen Grenzwert übergeht (Abb. 4).

Geht man davon aus, daß die Reaktionsrate bzw. die Oxidationsrate zu Beginn der Reaktion selbst der reaktionsbestimmende Schritt ist und der Vorgang (Abb. 5) über zwei benachbarte reaktive Zentren abläuft (Klose 1977, Morrison 1977, Satterfield 1980), so erhält man den folgenden reaktionskinetischen Ansatz, entsprechend dem Langmuir-Hinselwood-Modell (Klose 1977, Britton and Clarke 1979):

$$v_R = k \cdot c (1-\theta)^2 \quad (2)$$

Hier bezeichnet v_R die Reaktionsgeschwindigkeit, k den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten, c die Gaskonzentration und θ den Bedeckungsgrad. Normiert man die entstandene Sulfatmasse auf die Aerosolmasseneinheit, so läßt sich (2) umschreiben:

$$\frac{1}{m_{\text{Aerosol}}} \frac{d}{dt} m_{\text{SO}_4^{2-}}(t) = a_0 \left(1 - \frac{m_{\text{SO}_4^{2-}}}{m_{\text{SO}_4^{2-}}^\infty} \right)^2 \quad (3)$$

mit $a_0 = k \cdot c$ und $m_{\text{SO}_4}^{2-}$ als Sulfatmasse nach der Zeit t bzw. $m_{\text{SO}_4}^{\infty 2-}$ als Sulfatmasse, die am Reaktionsende gebildet ist.

Die Größe a_0 ist die Bildungsrate nach Beginn der Reaktion. Die Beziehung (3) beschreibt also nur eine einfache physikalische Anlagerung und chemische Umsetzung von SO_2 zu Schwefelsäure bzw. Sulfat an den Teilchenoberflächen. Komplizierte Teilreaktionen sind integral in der Gleichung enthalten, d.h. der Sulfatbildungsmechanismus wird mit der Beziehung nicht explizit beschrieben. Da ferner die gebildeten Reaktionsprodukte die Wasseraufnahme der Partikeln und den pH-Wert ändern und - wie noch beschrieben wird - zumindest die Kapazität pH-Wert-abhängig ist, kann auch a_0 nicht (in einem atmosphärischen Modell) als Konstante angesehen werden. Somit ist a_0 eine Funktion des pH-Wertes, der relativen Feuchte und gegebenenfalls anderer Parameter wie der SO_2 -Anfangskonzentration, also implizit der Zeit t . Integriert man (3) für den Fall der Smogkammer, so folgt

$$\frac{1}{m_{\text{SO}_4}^{2-}} = \frac{1}{a_0 \cdot t} + \frac{1}{m_{\text{SO}_4}^{\infty 2-}} \quad (4)$$

Trägt man $(m_{\text{SO}_4}^{2-})^{-1}$ gegen t^{-1} auf, so erhält man Geraden der Steigung a_0^{-1} , mit Ordinatenschnittpunkten bei $(m_{\text{SO}_4}^{\infty 2-})^{-1}$. Das Verfahren führt also zu sogenannten 'overall'-Reaktionsraten a_0 für die Gesamtreaktion. Hierbei ist noch keine Annahme über die Reaktionsordnung getroffen, wie es nach der früheren Auswertemethode der Fall war (Haury et al., 1978). Die Reaktionsordnung ergibt sich über die Abhängigkeit $a_0 = a_0(\text{r.F.}, \text{pH}, \overline{[\text{SO}_2]}, \dots)$. Durch die Berücksichtigung der Abhängigkeit von den Eigenschaften des Gesamtsystems $\overline{[\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}(\text{Gas})\text{-trockene Luft-Aerosol}]}$ ist es möglich, die Werte a_0 aus den Laborversuchen direkt in luftchemischen Modellen zu verwenden.

b) Durchführung der Versuche

Die überwiegende Zahl der Versuche ist auf folgende Weise durchgeführt worden: Die evakuierte Reaktionskammer wurde mit definiert befeuchteter Luft bestimmter Temperatur gefüllt, wobei bei etwa 100-150 Torr unter dem Außendruck SO_2 über eine Gasdosiervorrichtung dazugegeben wird. Der Füllvorgang ist bei Erreichen des Außendrucks beendet. Zur Bestimmung der Wandeffekte und der

SO₂-Verdünnungsrate durch die Meßgeräte werden "Leerversuche" durchgeführt. Bei einem zweiten Versuch mit gleichen Randbedingungen werden nach dem erneuten Füllen des Kessels mit SO₂-haltiger Luft zusätzlich Aerosolteilchen über einen Gasstrom in möglichst kurzer Zeit ($t \lesssim 20$ Minuten) in den Kessel transportiert. Wahlweise können über Aerosolgeneratoren Proben von gesammelten Industriestäuben erneut dispergiert oder künstliche Teilchen aus Salzlösungen hergestellt werden. Bei den früheren Versuchen von Haury et al. (1978) wurden die Teilchen nahezu kontinuierlich mit dem Luftstrom in die Kammer gegeben, der die durch die Meßgeräte entnommene Luft ersetzt. Aus der auf den Leerversuch normierten SO₂-Abnahme wurde dann für Reaktionszeiten größer als 1,5 Stunden unter Berücksichtigung der Verdünnungsraten und einiger Aerosolparameter die am Reaktionsende insgesamt durch die Partikeln abgebaute SO₂-Menge berechnen. Die wesentliche Voraussetzung dafür ist, daß die Gesamtreaktion nach nullter oder erster Ordnung bezüglich SO₂ abläuft. Man erhält durch das Verfahren eine mittlere Reaktionshalbwertszeit, eine Reaktionskapazität - also die pro Aerosolmasse gebildete Sulfat- bzw. H₂SO₄-Menge - und eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, deren Bedeutung - verglichen mit a₀ aus dieser Arbeit - jedoch verschieden ist (Haury et al., 1978).

Es ist nun möglich, die Versuche auf eine Weise durchzuführen, daß sie mit der in Teil a) beschriebenen Theorie nach (3) auswertbar sind. Der Leerversuch verbleibt zur Kontrolle der Wandverluste und zur Berechnung der Kapazität für $t > 1,5$ h. Mit dem Aerosolgenerator läßt sich in das mit SO₂ gefüllte Reaktionsgefäß eine große Teilchenzahl in ca. 20 Minuten einbringen. Das in 4.2.2. beschriebene Verfahren gestattet es, die SO₂-Konzentration, die Größenverteilung, die Anzahl- und die Massenkonzentration der Partikeln in der Kammer zu messen. Aus diesen Daten erhält man u.a. Angaben über die zeitliche Änderung der Aerosoloberflächenverteilung im Versuchsgefäß, also auch die zum SO₂-Abbau verfügbare Oberfläche. Etwa 20 Minuten nach Beginn der Aerosolzugabe kann die erste Probe auf einen Filter gesammelt werden. Auf diese Weise erhält man aus der chemischen Analyse der nach verschiedenen Reaktionszeiten gesammelten Proben die pro Aerosolmasse gebildete Sulfatmasse als Funktion der Zeit. Man kann vor allem die H₂SO₄- und Sulfatbildung für kürzere Zeiten als 1,5 h untersuchen.

Für eine Versuchszeit zwischen 20-200 Minuten - in der das Aerosolsystem stabil ist - erhält man näherungsweise den Anstieg der pro Aerosolmasseneinheit gebildeten Sulfatmasse als Funktion der Zeit (Abb. 4), wie er durch (3) berechnet wird. Die Vergleiche beider Methoden ergeben, daß die jeweiligen Reaktionszeiten (Halbwertzeiten) bei der von Haury (1976) bzw. Haury et al. (1978) beschriebenen Methode größer sind als die durch das neue Verfahren direkt ermittelten. Für die Reaktionskapazität erhält man um ca. 5-12 % höhere Werte bei der neuen Methode. Die Abb. 4 zeigt für den Kohlekraftwerkstaub K I der entsprechend Haury et al. (1978) untersucht wurde, die direkt gemessenen normierten Sulfatmassen als Funktion der Zeit. Die Resultate sind mit den Werten des von Haury (1976) entwickelten Verfahren verglichen, wobei die Variation durch mögliche Meßfehler berücksichtigt ist (siehe auch 4.3.4).

Zusammenfassend sind mit dem neu entwickelten Verfahren folgende Fragen untersucht worden:

1. Entsprechen die von Haury (1976) bzw. Haury et al. (1978) aus der SO_2 -Abnahme berechneten Reaktionskapazitäten den direkt an den Proben gemessenen Sulfatwerten?
2. Welche Sulfatmengen ergeben sich für Reaktionszeiten kleiner 1.5 Stunden (größer 0.3 h)?
3. Stimmen die direkt ermittelten Reaktionsraten a_0 mit den nach Haury et al. (1978) berechneten überein?
4. Welche Reaktionskapazitäten besitzen andere als die bisher untersuchten Aerosolsysteme?
5. Welche Parameter - von den genannten - bestimmen jeweils die Oberflächenreaktionen an Teilchen (z.B. pH-Wert, chemische Zusammensetzung usw.)?
6. Besitzt Sonnenstrahlung einen Einfluß auf die Reaktionen?
7. Unter welchen Bedingungen kann man die Ergebnisse der Laborversuche direkt auf die Atmosphäre übertragen?

Zur Beantwortung besonders der letzten Frage ist nicht nur ein Analyseverfahren notwendig, das die physikalischen und chemischen Eigenschaften der im Labor untersuchten Partikeln erfassen kann, sondern es müssen auch Analysen an direkt von anthropogenen Quellen emittierten Teilchen durchgeführt werden, um deren Eigenschaften mit den im Labor erneut dispergierten Partikeln zu vergleichen. Diese Techniken werden nun kurz beschrieben, ohne auf die Verfahren im einzelnen einzugehen.

4.2.2 Messung physikalischer Aerosoleigenschaften

Zur Bestimmung der physikalischen Aerosoleigenschaften sind die im folgenden beschriebenen Verfahren verwendet bzw. weiterentwickelt worden. Zu Beginn des Programms standen folgende Meßgeräte zur Verfügung:

Gerät	Prinzip	Meßgeräte	Bereich
Kondensationskernzähler (Environment One Corp.)	Kondensation von Wasserdampf, Photometrie	Partikelkonzentration	$10^2 - 10^6 \text{ cm}^{-3}$ $D \geq 0,04 \text{ } \mu\text{m}$
Quarz-Massenswaage (Thermosystem)	elektr. stat. Abscheidung und piezoelektr. Waage	Massenkonzentration	$10 - 30 \text{ mg m}^{-3}$ (min. 10 ng) $0,01 \leq D \leq 10 \text{ } \mu\text{m}$
Filtersammler	Trägheits- und Diffusionsabscheidung	Massenkonzentration (mit REM Partikelgrößen)	$\geq 5 \text{ ng}$

Dieses System ist mit Hilfe des LAF I erweitert worden, um die Partikelgrößenverteilung über einen großen Bereich gleichzeitig beim Probensammeln zu bestimmen, die Massenverteilung direkt zu messen und dynamische Formfaktoren und Dichteunterschiede von Partikeln messen zu können:

Gerät	Prinzip	Meßgröße	Bereich
Andersen Mark III Impaktor (8 Stufen)	Trägheitsabscheidung	aerodyn. Durchmesser, Massenverteilung	$0,6 \leq D \leq 15 \mu\text{m}$
Cascade Particulate Mass Monitor (10-Stufenimpaktor)	Trägheitsabscheidung, Massenwaage	aerodyn. Durchmesser, Massenverteilung	$0,05 \leq D \leq 25 \mu\text{m}$
Stöber Zentrifuge	Sedimentation	aerodyn. Durchmesser, aerodyn. Formfaktor, Dichteunterschiede	$0,2 \leq D \leq 5 \mu\text{m}$
Electrical Mobility Analyzer (TSI)	elektr.stat. Beweglichkeit	elektr.stat. Mobilitätsdurchm., Größenverteilung	$0,01 \leq D < 1 \mu\text{m}$ bis 10^6 T cm^{-3}
Kondensationskernzähler (TSI)	Kondensation von Butylalkohol, Photometrie	Partikelkonzentration	$10^{-2} - 10^7 \text{ cm}^{-3}$ $D \geq 0,01 \mu\text{m}$
Thermalpräzipitator	Thermophoret. Abscheidung*)	Diffusionsdurchmesser	$D < 0,5 \mu\text{m}$
Streulichtspektrometer (Polytec) (Dieses Gerät wurde durch das UBA finanziert)	Streulicht (Weißlicht, 90°)	Streulichtdurchmesser, Partikelgrößenverteilung, Partikelkonz.	$0,5 \leq D \leq 15 \mu\text{m}$ $0 - 10^5 \text{ T cm}^{-3}$

*) Thermophoretische Abscheidung = Partikelabscheidung auf Grund von großen Temperaturgradienten (Strauß, Band II, 1972)

Weiterhin wurden Messungen an der Universität Karlsruhe durchgeführt, um die Partikeldichte bzw. die mittlere Probedichte auch von Proben geringer Masse zu bestimmen. Das Meteorologische Institut Frankfurt (Prof. Hänel) erklärte sich freundlicherweise bereit, die Wasseraufnahme einiger Industriestäube mit einer äußerst empfindlichen Methode zu bestimmen. Der ständige Einsatz des Streulichtspektrometers erbrachte folgende Vorteile: Die bisherige Parallelschaltung der Partikelmeßgeräte und der Filtersammeleinrichtung (Abb. 3) ent-

fällt; es werden stattdessen bei den Versuchen die Teilchen durch eine Glasküvette im Zentrum des Meßkopfes des Streulichtphotometers abgesaugt. So ist für jede Probe gleichzeitig die Größenverteilung bekannt, und die aus der Kammer entnommene Gasmenge bleibt gering. Hinter der Küvette können auch mit anderen Meßgeräten Proben entnommen werden, um eine konsistente Größenverteilung am gleichen Partikelkollektiv zu erhalten. Der Nachteil des Verfahrens besteht allerdings darin, daß dieses Streulichtgerät jeweils für jedes verwendete Aerosol neu geeicht werden muß. Zur Zeit kann die Partikelgröße im Bereich von $0,01 \leq D \leq 15 \mu\text{m}$ im luftgetragenen Zustand bestimmt werden. Es wird in Zukunft mit einer Kombination aus Diffusionsbatterie und kontinuierlichen Kondensationskernzähler (TSI) möglich sein, die untere Grenze auf etwa $D = 0,005 \mu\text{m}$ zu verschieben und Teilchenzahlen im Bereich $0,005 \leq D \leq 0,1 \text{ T cm}^{-3}$ bis 10^7 T cm^{-3} nachzuweisen.

4.2.3. Bestimmung der chemischen und der Elementzusammensetzung der Aerosolteilchen

Bei den zur Verfügung stehenden Techniken muß man unterscheiden zwischen Methoden zur Bestimmung der Elementzusammensetzung oder zur Ermittlung der Oberflächenverbindung von Teilchenproben (A), d.h. einer großen Gesamtheit von Partikeln, und Methoden zur Analyse der Elementzusammensetzung in Einzelteilchen (B) unter Verwendung elektronenmikroskopischer Verfahren.

A) Verfahren zur Probenanalyse

1. Die Neutronenaktivierungsanalyse

Die Elementanalyse von Aerosolproben wird mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse für Ordnungszahlen $Z \geq 11$ durchgeführt. Die Aktivierungsanalyse ist allgemein eine Methode der Element- und Isotopenanalyse. Sie beruht auf die Umwandlung der stabilen Nuklide durch Bestrahlung der Probe wie in diesem Fall mit Neutronen; aber auch geladene Teilchen oder Photonen lassen sich verwenden um radioaktive Nuklide des gleichen Elements oder benachbarter Elemente ($\Delta Z \leq \pm 2$) zu erzeugen. Die durch Bestrahlung produzierten Radionuklide zerfallen mit bekannter Halbwertszeit und senden dabei charakteristische radioaktive Strahlung aus, die zur Identifikation der Nuklide verwendet wird. Die quantitative Bestimmung basiert auf der Proportionalität zwischen Elementmenge und der Aktivität des gebildeten Radionuklids. Kombiniert man bei einem Neutronenfluß von $9 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ drei Bestrahlungszeiten mit jeweils drei Abklingzeiten, so

können 42 Elemente nachgewiesen werden (Vogg und Härtel 1977). Ferner lassen sich noch Si und O durch 14 MeV-Neutronen bestimmen. Alle anderen leichten Elemente (Li, Be, B, C, N, F) können mit physikalischen Methoden nur nachgewiesen werden, wenn man geladene Teilchen oder Photonen verwendet.

2. Photoelektronenspektroskopie

Eine Festkörperoberfläche kann z.B. durch Photonen, Elektronen und Ionen zur Emission von Elektronen, Sekundärelektronen und Sekundärionen angeregt werden. Im Fall der Anregung mit Photonen - hier Röntgenstrahlung mit 1487 eV der Al- $K_{\alpha 1,2}$ -Linie oder 1500 eV der Mg- $K\alpha$ -Linie - kann man die charakteristischen Bindungsenergien der Valenz- aber vor allem der Nichtvalenzelektronen identifizieren. Deshalb nennt man das Verfahren auch ESCA - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis.

Die Bindungsenergien E_b der Elektronen sind nicht rein atomare Größen, sondern ändern sich mit der chemischen Umgebung. Diese Eigenschaft kommt in den kinetischen Energien der emittierten Elektronen zum Ausdruck. Bei mehr als einem Elektron in der äußeren Hülle eines Atoms können mehrere Linien auftreten, da jedes Elektron eine andere chemische Umgebung hat. Wesentlich ist, daß es sich hierbei nicht um den Einfluß von Valenzelektronen handelt, sondern um den von Elektronen in den inneren Bereichen der Elektronenhülle (Nordling, 1972). Die kinetischen Energien der Elektronen können mit hochauflösenden Instrumenten bestimmt werden, deren schematischer Aufbau in Abb. 6 zu sehen ist.

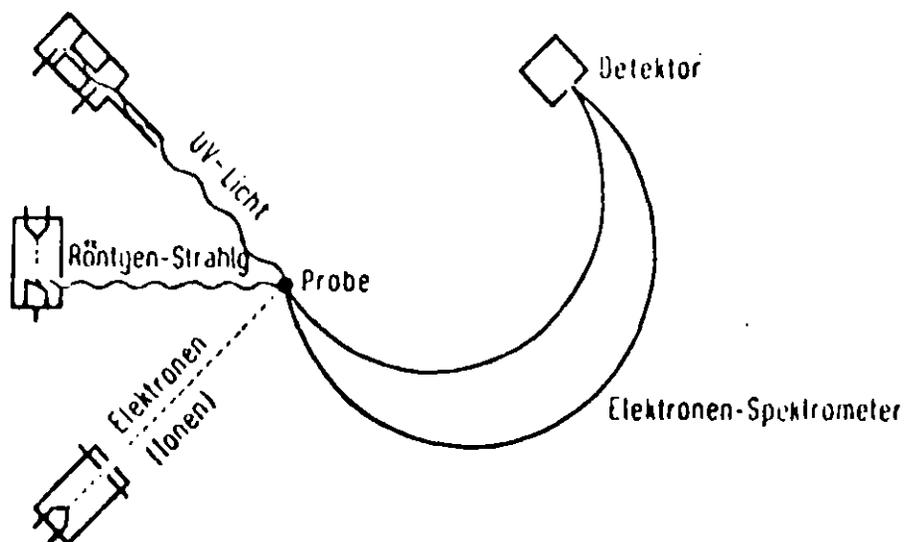


Abb. 6 Anregungsmöglichkeiten für Elektronenspektren und schematischer Aufbau hochauflösender Spektrometer

Im Forschungsvorhaben wird ein AEI-ES-100 Gerät in Verbindung mit einem Prozeßrechner verwendet. Die Berechnung und Identifikation der Spektren erfolgt gemäß der Beziehung für den Photoeffekt

$$E_b = h\nu - E_K \quad (5)$$

mit E_b als Bindungsenergie, $h\nu$ als Energie der einfallenden Röntgenstrahlung und E_K als Energie, bei der ein spezieller Peak auftritt. Korrekturen müssen hinsichtlich der Spektrometereigenschaften (Apparatekonstante) und der Aufladungseffekte der Probe angebracht werden. Man kann auf diese Weise kleine Änderungen in E_b durch die chemische Bindung ("chemische Verschiebung") von Atomen in Molekülen ermitteln. Da die wechselwirkungsfreie mittlere Austrittstiefe der Elektronen je nach Element nur ca. 4-20 Å beträgt (sie ist abhängig von der mittleren Anregungsenergie selbst), erhält man mit dieser Technik ausschließlich Informationen über die chemische Oberflächenzusammensetzung von Proben. Bei einer Auflösung von 0,2 eV läßt sich z.B. noch adsorbiertes SO_2 von SO_3^- und SO_4^{2-} unterscheiden, da die charakteristischen Peaks jeweils um etwa 1 eV auseinander liegen (Lindberg et al. 1970). Mit Hilfe einer Sputteranlage (Ar^+ -Ionen) können Oberflächenverbindungen abgetragen werden und es lassen sich Tiefenprofile der Elemente und Verbindungen auf den Proben gewinnen. Allerdings ist darauf zu achten, daß der Ar^+ -Ionen-Beschuß nicht zu chemischen Umwandlungen in den Proben führt.

3. Sulfatnachweis

Die Messung des wasserlöslichen Gesamtsulfates wurde von März 1978 bis Februar 1979 mit einer photometrischen Methode nach Pötzl (1974) durchgeführt. Die SO_4^{2-} -Ionen werden durch einen genau definierten geringen Ba^{2+} -Überschuß in schwach salzsaurem 70 % Aceton enthaltenen Medium in BaSO_4 überführt. Zur Vermeidung von Übersättigungserscheinungen wird dabei mit Spuren reinem BaSO_4 "geimpft". Nach ca. 2 Stunden ist die Reaktion beendet und der nicht an SO_4^{2-} gebundene Bariumrest wird nun in ammoniakalischer Lösung mit dem Kupfer (II)-Komplex der Äthyldiamintetraessigsäure umgesetzt. Hierbei wird eine dem Ba^{2+} äquivalente Menge von Cu^{2+} frei, die sich mit dem organischen Farbstoff PAN bei 546 nm empfindlich photometrisch bestimmen läßt. Aus der Menge der angewandten Reagenzien ergibt sich so indirekt der Gehalt der Probe an SO_4^{2-} . Die praktische untere Meßgrenze ist etwa 0,05 µg/ml. Störungen verursachen alle Kationen mit Ausnahme der Alkalien. Sie müssen deshalb durch eine Probenvorbehandlung mit

einem stark sauren Kationenaustauscher entfernt werden.

Seit März 1979 wird die Isotopenverdünnungsanalyse (Klockow et al. 1974) zur Bestimmung des SO_4^{2-} -Massengehaltes einer Aerosolprobe verwendet, die keine spezielle Probenvorbehandlung erfordert. Die IVA (z.B. Denzinger, 1975) stellt eine Absolutmethode zur quantitativen Bestimmung eines Stoffes in einem Gemisch ähnlicher und daher schwierig zu trennender Komponenten dar. Bei dieser Methode muß die Änderung der sogenannten spezifischen Aktivität (Aktivität pro Gewicht) ermittelt werden. Diese Änderung wird dadurch hervorgerufen, daß man eine radioaktiv markierte Verbindung mit dem gleichen, jedoch inaktiven Element (inaktive Verbindung), welches in einer Probe zu ermitteln ist, "verdünnt".

Wenn man Isotopieeffekte ausschließen kann, verhalten sich beide Nuklide (Verbindungen) nach der homogenen Durchmischung chemisch und physikalisch gleich; d.h. die prozentualen Verluste sind bei den anschließenden Reinigungs- und Isolierungsschritten für beide Molekülsorten gleich groß. Daher genügt es, nur einen Bruchteil der zu bestimmenden Komponente möglichst rein zu isolieren und seine spezifische Aktivität zu bestimmen. Gerade diese unvollständige Trennung zeichnet sich IVA gegenüber anderen Analysenverfahren aus. Als Trennoperationen eignen sich praktisch alle gängigen Methoden (z.B. Fällung, Ionenaustausch, flüssig-flüssig-Extraktion oder elektrolytische Abscheidung). Die Bestimmung der Menge des abgetrennten Anteils erfolgt nach einem geeigneten analytischen Verfahren. Aus Gleichung (6) kann die unbekannte Menge x der zu bestimmenden Komponente berechnet werden. Der Ansatz dazu lautet nach Denzinger (1975):

$$S_o = \frac{A}{a} \quad ; \quad S_x = \frac{A}{a + x}$$

daraus ergibt sich: $s_x = \frac{a \cdot s_o}{a + x}$

$$x = a \cdot \left(\frac{s_o}{s_x} - 1 \right) \quad (6)$$

x [g]	unbekannte Menge der zu bestimmenden Substanz
a [g]	bekannte Menge des zugesetzten radioaktiven Isotops
A Zerfälle pro min. DPM	bekannte Aktivität des zugesetzten radioaktiven Isotops
$s_o = \frac{A}{a}$	spez. Aktivität vor dem Durchmischen ("Verdünnen")
$s_x = \frac{A}{a+x} = \frac{A_x}{b}$	spez. Aktivität nach dem Durchmischen ("Verdünnen")
b [g]	Menge der nach dem Durchmischen isolierten Substanz
A_x [DPM]	gemessene Aktivität der isolierten Substanz

In der ursprünglichen Form der Isotopenverdünnungsanalyse ist zur Ermittlung von S_x die analytische Bestimmung der abgetrennten Menge b erforderlich. Dieser Schritt ist besonders im Hinblick auf die Anwendung der IVA im Spurenbereich von Nachteil.

Wird nun sowohl aus der ursprünglichen Radionuklidlösung, als auch aus der Lösung, die nach der Verdünnung mit dem inaktiven zu bestimmenden Element erhalten wird, immer die gleiche Menge b , z.B. durch ein geeignetes Fällungsreagens abgeschieden, dann können die spez. Aktivitäten in Gleichung (6) durch die zu b gehörenden Aktivitäten ersetzt werden. Es ist nicht nötig, die Menge b zu ermitteln; sie muß nur dem substöchiometrischen Prinzip genügen; d.h. $b \leq a$. Die Bestimmungsgleichung (6) für die unbekannte Menge x vereinfacht sich dann zu

$$x = a \left(\frac{A_o}{A_x} - 1 \right) \quad (7)$$

mit $S_o = \frac{A_o}{b}$ und $s_x = \frac{A_x}{b}$

Die Aktivitäten A_x und A_0 der jeweils isolierten Menge b werden in geeigneter Weise gemessen.

Für die Berechnung von x nach Gleichung (7) ist nur entscheidend, daß sowohl aus der ursprünglichen Radionuklidlösung als auch aus der Mischung tatsächlich die gleichen Mengen b isoliert werden. Die Auswertung der Zählraten nach (7) ergibt die gesamte SO_4^{2-} - Menge in einer Probe (Denzinger, 1975).

Ein erster Vergleich der Methoden nach Denzinger (1975) und Pötzl (1974) zeigt für den Bereich von $0.5 \mu g_s/ml$ - $5 \mu g_s/ml$ maximale Abweichungen von $\pm 30 \%$.

4. Nachweis von Schwefelsäure und schwefliger Säure

Für den Nachweis von H_2SO_4 und H_2SO_3 in den Teilchenproben wird eine im Teilprojekt B entwickelte gaschromatographische Methode nach Penzhorn und Filby (1976) eingesetzt. Dabei werden die Schwefelverbindungen in den Proben mit Diazomethan in die Methyl-derivate übergeführt, die sich dann gaschromatographisch nachweisen lassen (siehe Bericht von Teilprojekt B).

B) Nachweis von Elementen und Verbindungen in Einzelteilchen

Die Form und Mikrostruktur von Aerosolteilchen läßt sich für Partikel größer $0,1 \mu m$ Durchmesser mit einem leistungsfähigen Rasterelektronenmikroskop (REM) bestimmen. Es wird ein Mikroskop Stereoscan 180 (Cambridge Instrument Corp.) im Institut für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe benutzt. Die Spektroskopie von Röntgenstrahlen ist das z.Zt. einzige universelle Verfahren zur Mikroanalyse von Einzelteilchen in Verbindung mit dem REM. Es wird bei diesem Vorhaben hauptsächlich ein energiedispersives Verfahren verwendet, bei dem die durch Elektronenbeschuß erzeugten Röntgenstrahlen nach ihrer Energie zerlegt werden. Ein Halbleiterdetektor setzt die von den Teilchen emittierten Röntgenquanten in elektrische Impulse um, die verstärkt und über einen Vielkanalimpulshöhenanalysator gezählt und gespeichert werden. Nach einer bestimmten Zählzeit erhält man das Energiespektrum der charakteristischen Röntgenstrahlung der Elemente. Es können Elemente mit $Z \geq 11$ gleichzeitig nachgewiesen werden. Leichtere Elemente ($Z \geq 4$) sind nachweisbar, allerdings muß ein fensterloser Detektor bei höherem Strahlstrom verwendet werden. Die Nachweisgrenzen liegen für Kohlenstoff bei 1 % und erniedrigen sich für schwere Elemente bis auf ca. 0,05 %. Die absolute Nachweisgrenze liegt je nach Element, Teilchenstruktur und Substrat zwischen 10^{-11} und 10^{-17} g. Zum Beispiel lassen sich in einem Teilchen mit $D = 1 \mu m$ der Dichte $2,5 g cm^{-3}$ (Masse = $1,3 \cdot 10^{-12}$ g) noch etwa 10^{-16} g Schwefel mit ca. 30 % Genauigkeit nachweisen (M. Bayard 1973; Grasserbauer 1978).

4.3 Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt sind die wichtigsten Ergebnisse der Arbeiten dargestellt. In der Reaktionskammer wurden Experimente zum SO_2 -Abbau durch Kohlekraftwerksstäube, Zementstäube, synthetische Rußteilchen und künstliche Aerosole (NaCl , $\text{NaCl} + \text{MnCl}_2$, $\text{NaCl} + \text{MnSO}_4$, MnCl_2 , MnSO_4) durchgeführt. Die Stäube stammen aus den Kohlekraftwerken Mannheim und Karlsruhe und von Zementwerken in der Umgebung von Karlsruhe (Betreiber: Portland AG). Die synthetischen Ruße werden von der Firma Cabot Corporation in Offenbach bezogen. Zusätzliche Resultate liegen von Messungen in einem Kohlekraftwerk und an atmosphärischen Proben vor. Darüber hinaus sind erste Versuche mit einer zweiten Apparatur durchgeführt worden, bei der die Probe auf einem Filter liegt und von SO_2 -haltigem Gas durchströmt wird.

4.3.1 Physico-chemische Aerosoleigenschaften

Für den Transport von Partikeln in der Atmosphäre sind neben der Teilchengröße, die Materialdichte und der dynamische Formfaktor von Bedeutung. Für das chemische Verhalten von Primärteilchen ist u.a. die spezifische Oberfläche, der pH-Wert an der Oberfläche und der Anteil löslicher Bestandteile wichtig. Für die verschiedenen Aerosolsysteme ist die mittlere Materialdichte $\bar{\rho}$ von Proben mit einem Pyknometer bestimmt worden. Sie bestimmt neben der Teilchengröße und dem mittleren dynamischen Formfaktor $\bar{\kappa}$ das dynamische Verhalten der Teilchen in der Reaktionskammer bzw. in der Atmosphäre (κ beschreibt die Abweichung der Bewegung eines nichtkugelförmigen Teilchens von der Bewegung einer volumengleichen Kugel). Die Werte von $\bar{\rho}$ und $\bar{\kappa}$ werden auch für die quantitative Berechnung des Abscheideverhaltens der Partikeln in Trägheitsabscheidern (Impaktor) gebraucht (Dlugi 1978). Die Werte von $\bar{\kappa}$ sind mit Hilfe der Stöber Zentrifuge gewonnen worden, wobei das REM zur Ermittlung der Partikelform diente.

Tab. 1: Mittlere Materialdichten $\bar{\rho}$ und dynamische Formfaktoren $\bar{\kappa}$ (für $r_{\text{äq}} \cong 1 \mu\text{m}$) der verwendeten Aerosolteilchen

Material	$\bar{\rho}$ (g cm ⁻³)	$\bar{\kappa}$
Kohlekraftwerksstäube	2,5 - 2,8	1 - 1,1
Zementstäube	2,9 - 3,2	1,18 - 1,45
Rußteilchen (vor der Reaktion)	1,8 - 2	1,5 - 2,9
Rußteilchen (nach der Reaktion)	1,8 - 2	1,1 - 1,4
NaCl	2,16	1,1

Die Wasseraufnahme verschiedener Aerosolproben wurde von B. Zankl und G. Hänel (Met. Inst. Uni. Frankfurt) mit Hilfe einer empfindlichen Mikrowaage bestimmt. Dabei ergibt sich für den Kohlekraftwerksstaub KI (in den Tab. und Abb. werden Kohlekraftwerksstäube mit "K" bezeichnet) vor der Reaktion mit SO₂ erst ab ca. 85 % relativer Feuchte (r.F.) eine geringe Wasseraufnahme, die bei r.F. = 95 % etwa 7 % der Trockenmasse ausmacht. Für alle synthetischen Ruße erhält man erst bei r.F. \approx 95 % einen Massenzuwachs um ca. 0.5 - 1 %. Die Wasseraufnahme von Zementstäuben wurde bisher nicht untersucht, da sie "abbinden".

Die Partikelform und damit der dynamische Formfaktor $\bar{\kappa}$ unterscheidet sich stark aufgrund der Bildungsmechanismen bei der Teilchenentstehung (Abb. 1). Bei der Kohleverbrennung in Kraftwerken herrschen Temperaturen von ca. 2000°K, so daß außer SiO₂ und Al₂O₃ alle weiteren Elemente wie z.B. Mg, V, Mn, Fe, Cu, Ni sowie K, Na, S, Cl, P gasförmig vorliegen. Bei den Abkühlungsprozessen kondensieren die Verbindungen entsprechend ihrer Verdampfungstemperatur auf den vorhandenen Keimen. Dadurch erhält man nahezu kugelförmige Teilchen (Abb. 7) mit einer gewissen Schichtstruktur (Linton et al. 1976; Dlugi und Jordan 1978). Dies trifft auf Stäube aus Schmelzkammerfeuerungen zu, die ausschließlich in diesem Vorhaben untersucht wurden. Partikelproben anderer Feuerungsanlagen konnten nicht beschafft werden.

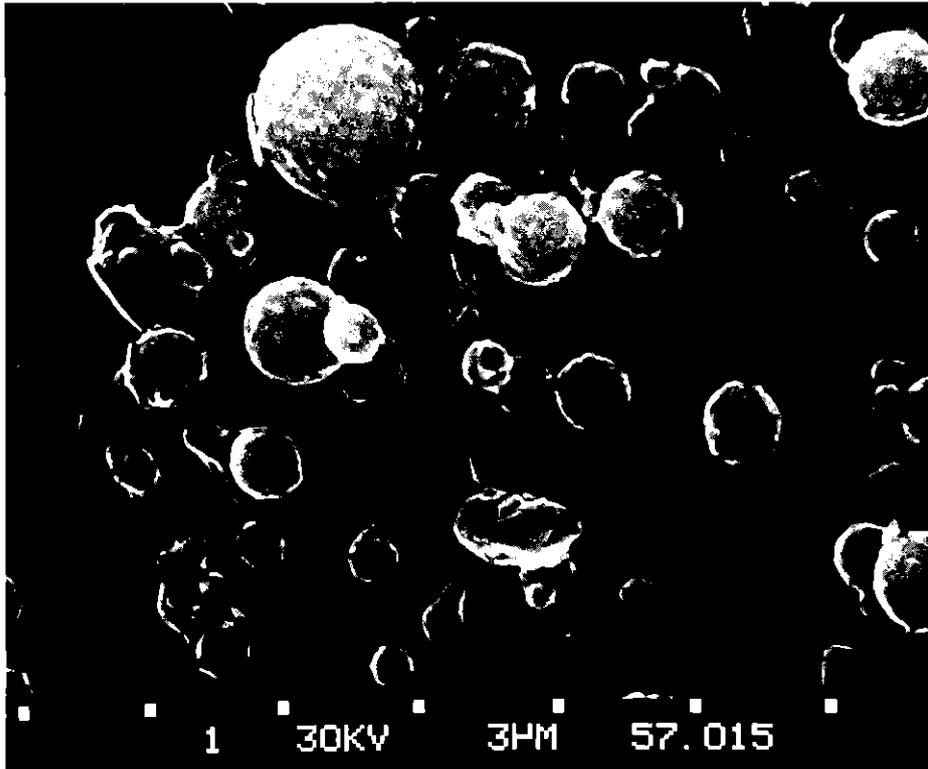


Abb. 7: Typische Staubteilchen aus der Kohleverbrennung in Kraftwerken mit hohem Anteil löslicher Substanz auf den Oberflächen

Die Partikeln hinter einem modernen Elektrofilter haben zum größten Teil Durchmesser kleiner als 6 μm (Abb. 8)

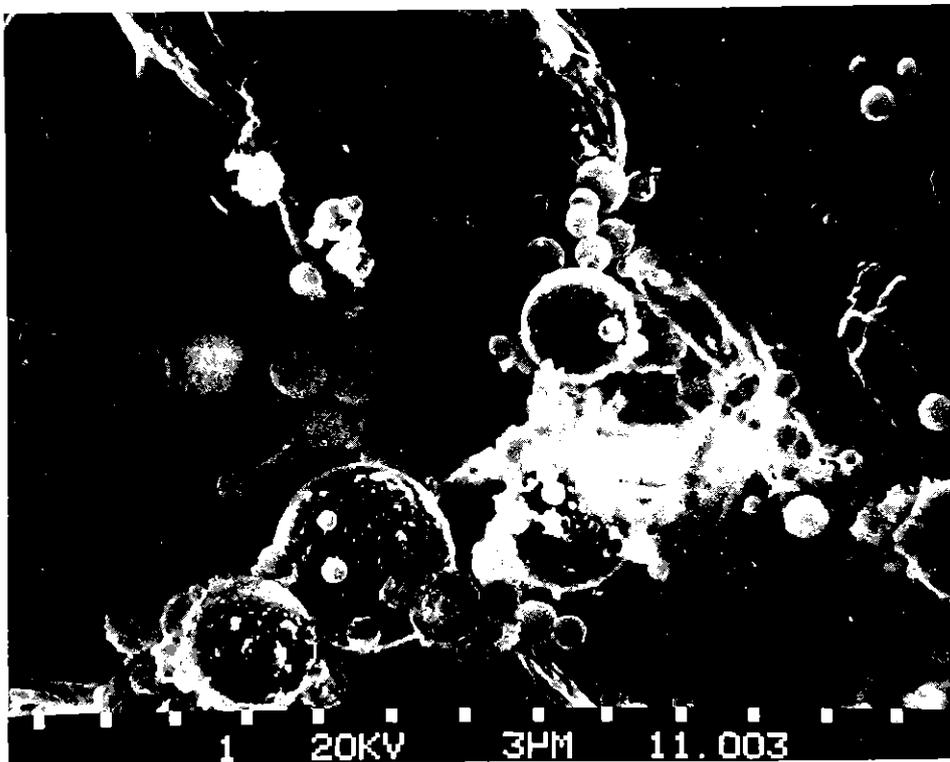


Abb. 8: Typische Staubteilchen aus einem Kohlekraftwerk, gesammelt auf einem Faserfilter hinter einem Elektrofilter

Nach den eigenen Messungen am Kessel 15 des Großkraftwerks Mannheim liegt der mittlere Anzahldurchmesser hinter der Filteranlage je nach Betriebsart zwischen 0,6 und 2,5 - 3 μm . In den Filterrückständen findet man aber auch sehr große Teilchen ($D > 10 \mu\text{m}$), die innen hohl sind und kleine Partikeln enthalten (Abb. 9).

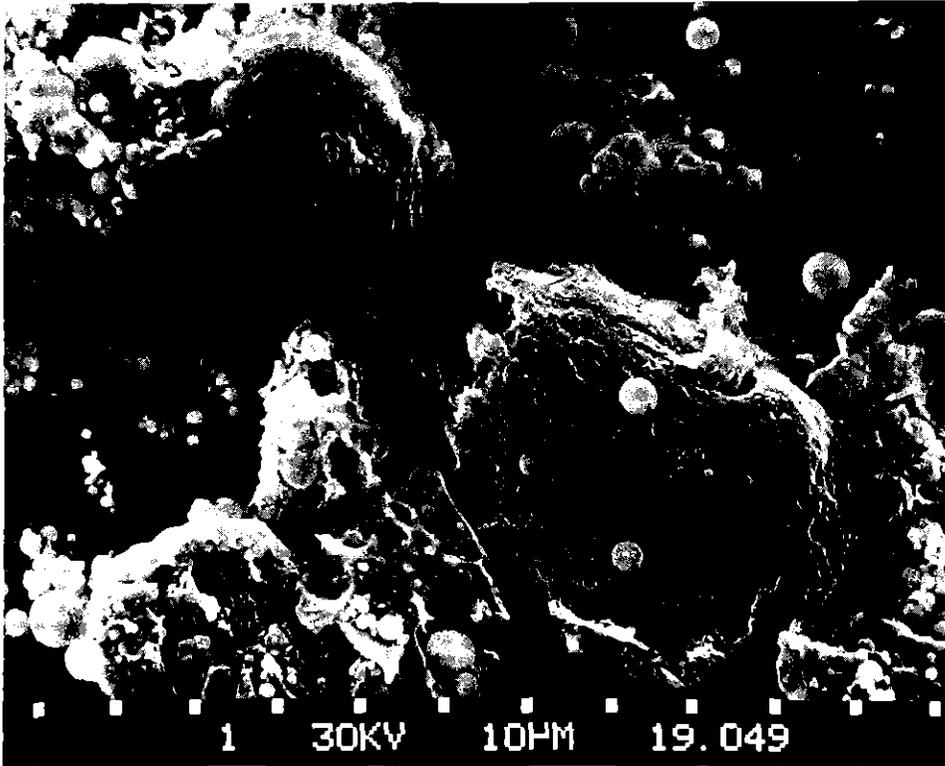


Abb. 9: Große, innen hohle Staubteilchen aus dem Elektrofilter eines Kohlekraftwerkes

Die Zahl dieser Teilchen ist sehr klein. Bei Emissionsmessungen hinter den Filtern und bei Immissionsmessungen für Entfernungen von ca. 60 - 90 km von der Quelle wurden diese Teilchen nicht gefunden (Parungo et al., 1978; Mamane und de Pena, 1978; Ondov und Bierman, 1980; Andre et al., 1981). Der größte Teil der emittierten Teilchen ist nahezu kugelförmig und enthält keine Hohlräume. Die Befunde entsprechen denen von Fisher et al. (1978), die Partikelemissionen von Kohlekraftwerken nach morphologischen Kriterien untersuchten. Demnach sind ca. 85-95% der Teilchen kugelförmig und kompakt mit einer mehr oder weniger ausgeprägten Schichtstruktur, die vom verwendeten Brennersystem und der Rauchgasbehandlung abhängt.

Die Bestimmung der pH-Werte der Teilchen-Wasser-Suspension (1 g Staub in 30 ml $\text{H}_2\text{O}_{\text{dest}}$) vor den Versuchen mit SO_2 ergab Werte $4 \leq \text{pH} \leq 11,2$. Für Stäube, die hinter den Filteranlagen gesammelt wurden, findet man pH-Werte $4 \leq \text{pH} \leq 8,8$, während Stäube aus der ersten Filterstufe oder davor Werte $6 < \text{pH} < 7,2$ bzw.

pH \geq 8 aufweisen. Da die Filterwirkung elektrischer Filter bei Stäuben mit steigender Oberflächenleitfähigkeit ansteigt, werden polarisierbare Teilchen besser abgeschieden als nichtleitende Aerosolteilchen. Viele der älteren Filteranlagen besitzen eine schlechtere Filterwirkung. Deshalb fand man hinter diesen Anlagen häufig Aerosole mit pH-Werten $4 \leq \text{pH} \leq 5$, während neuere Proben meistens Werte um $5,5 \lesssim \text{pH} \lesssim 9$ ergeben. Die Stäube aus der Kohleverbrennung, die das Kraftwerk in die Atmosphäre verlassen, besitzen also in der Regel an der Oberfläche in geringem Maße saure oder basische Verbindungen. Vermutlich hängt aber der 'Oberflächen-pH-Wert' auch von der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung verschiedener Partikelgrößen in einer Probe ab.

Bei der Herstellung von Zementen werden gleichfalls hohe Temperaturen von mehr als 1400 °K erreicht, so daß verschiedene Elemente, u.a. die alkalischen Bestandteile und Schwefel, verdampfen. Im Zementrohmehl ist schon bei 1400 bis 1500 °K Fe_2O_3 , Al_2O_3 und SiO_2 in Calciumferriten, -aluminaten und -silicaten gebunden. Es entsteht eine CaO-Schicht auf den Teilchen, die durch den Mahlvorgang nur teilweise zerstört wird. Der mittlere Volumenäquivalentdurchmesser der unregelmäßig geformten Teilchen beträgt 0,8 - 1 μm (Abb. 10). Der pH-Wert einer Teilchen-Wasser-Suspension vor der Reaktion mit SO_2 liegt bei 10,6 - 11,5, da vor allem basische Verbindungen bzw. Gruppen auf den Oberflächen angereichert sind.

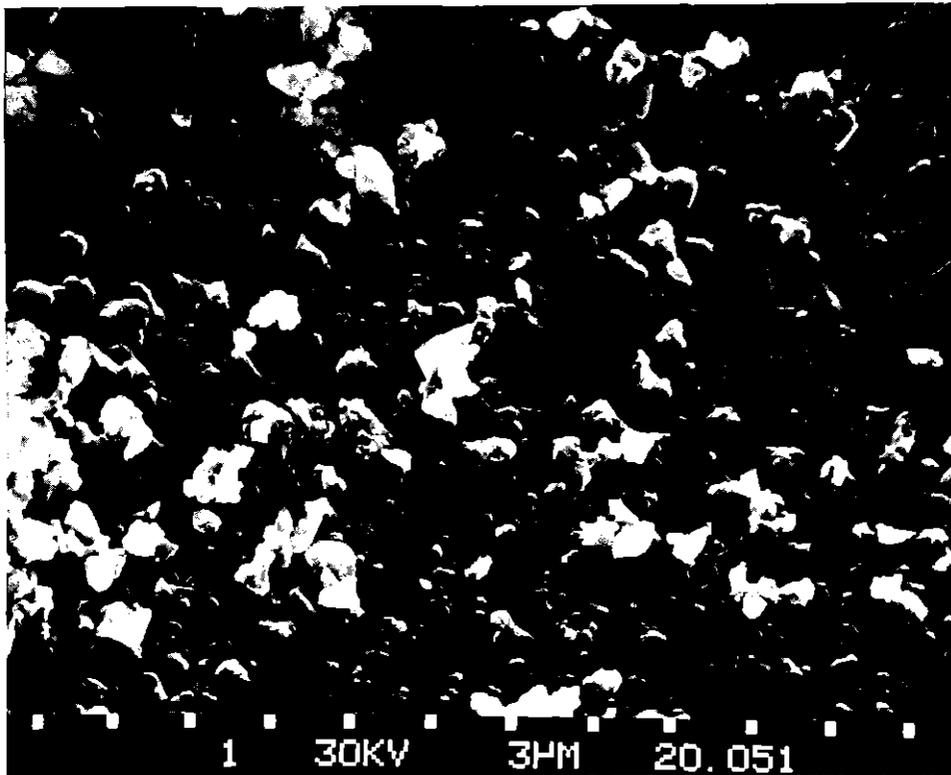


Abb. 10: Typische Partikeln des Zementstaubs PZ 35 (Z in Abb. 30)

Die synthetischen Ruße (Markennamen: Vulcan XC-72 R, Elftex 5, Sterling MT) unterscheiden sich je nach ihrer Herstellungsart im mittleren Durchmesser der Primärteilchen, ihrer spezifischen Oberfläche, dem Kohlenstoffgehalt und den flüchtigen Bestandteilen. Während Sterling MT durch thermische Spaltung von Kohlenwasserstoffen mit anschließendem "Abschrecken" durch Kühlwasser erzeugt wird, ist Vulcan XC-72 R durch Verbrennen von Öl in einer einzelnen großen Flamme und anschließendem "Abschrecken" durch Eindüsen von Wasser hergestellt. Der Ruß Elftex 5 wird im wesentlichen wie Vulcan XC-72 R hergestellt, allerdings sind die Betriebsbedingungen der Anlage so verändert, daß eine geringere spezifische Oberfläche entsteht.

Die zuerst gebildeten sehr kleinen Primärteilchen lagern sich mit $10 - 10^3$ Teilchen zu größeren Agglomeraten zusammen. Die Abb. 11 und 12 zeigen zwei verwendete Ruße. Man erkennt, daß die Rußteilchen nach den Reaktionen mit SO_2 zu klumpenförmigen Agglomeraten zusammengezogen sind, während sie vorher mehr kettenförmige Agglomerate bildeten.

Tab. 2 Angaben über synthetische Ruße der Firma Cabot Corp.;
in Klammern $\underline{\quad}$ eigene Meßergebnisse

Typ	spez. Oberfl., m^2/g	Primärteilchen- durchmesser, μm	Kohlenstoff- gehalt, %	pH
Vulcan XC-72R (S I)	220 $\underline{215}$	0,03 $\underline{0,038}$	98 $\underline{98,2}$	7,5 $\underline{7,2}$
Elftex 5	74 $\underline{83}$	0,027 $\underline{0,025}$	99 $\underline{98,9}$	7,0 $\underline{6,8}$
Sterling MT (S II)	7 $\underline{10}$	0,25 $\underline{0,26}$	99,5 $\underline{99,4}$	9,5 $\underline{8,9}$

Der Benzolextrakt dieser drei Ruße in obiger Reihenfolge ergibt 0,1 %, 0,06 %, 0,5 %, der Aschegehalt (s. Tab. 3) ist hier im Kohlenstoffgehalt enthalten. Weiterhin sind noch flüchtige Bestandteile vorhanden.

Der pH-Wert von wäßrigen Suspensionen mit Kohlekraftwerksstäuben oder Zementen ist (vor der Reaktion mit SO_2) nicht allein vom H^+ -Ion der Schwefelsäure, sondern vor allem von sauren bzw. basischen Oberflächengruppen und löslichen Salzen bestimmt. Während z.B. auf MgO-Partikeln vorwiegend basische Zentren existieren, besitzen $SiO_2-Al_2O_3$ Gemische, und saure Zentren. Bei Rußen hängt der

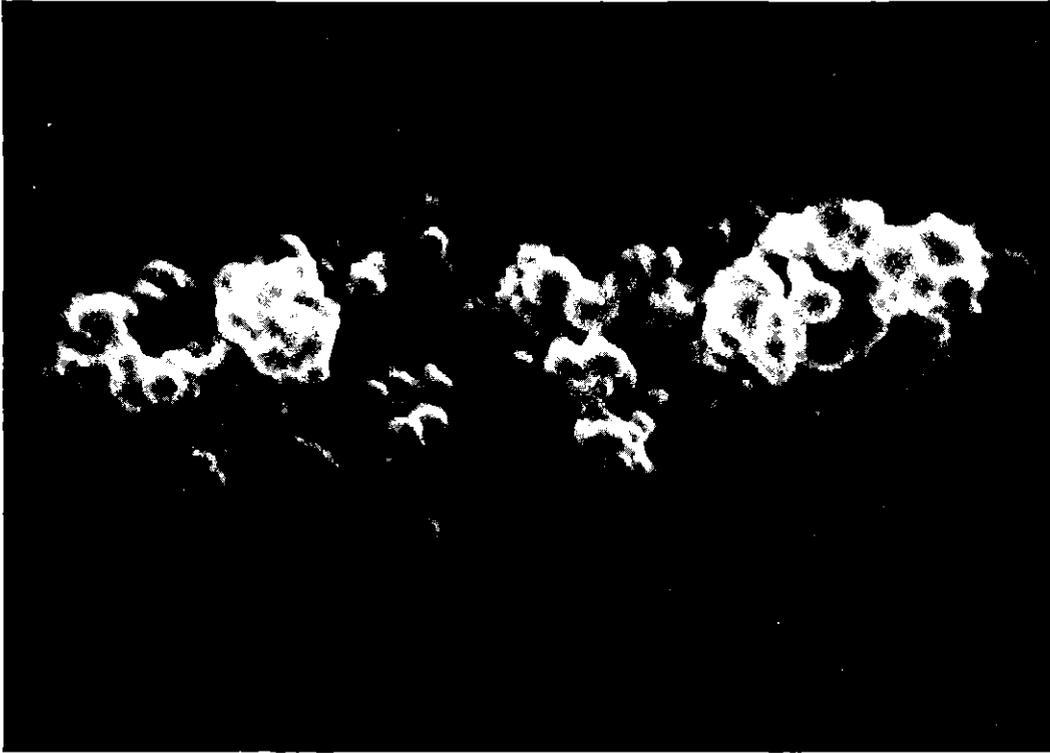


Abb. 11 Zwei nebeneinander liegende Agglomerate von Sterling MT nach der Reaktion mit SO_2 (1,4 cm = 1 μm)

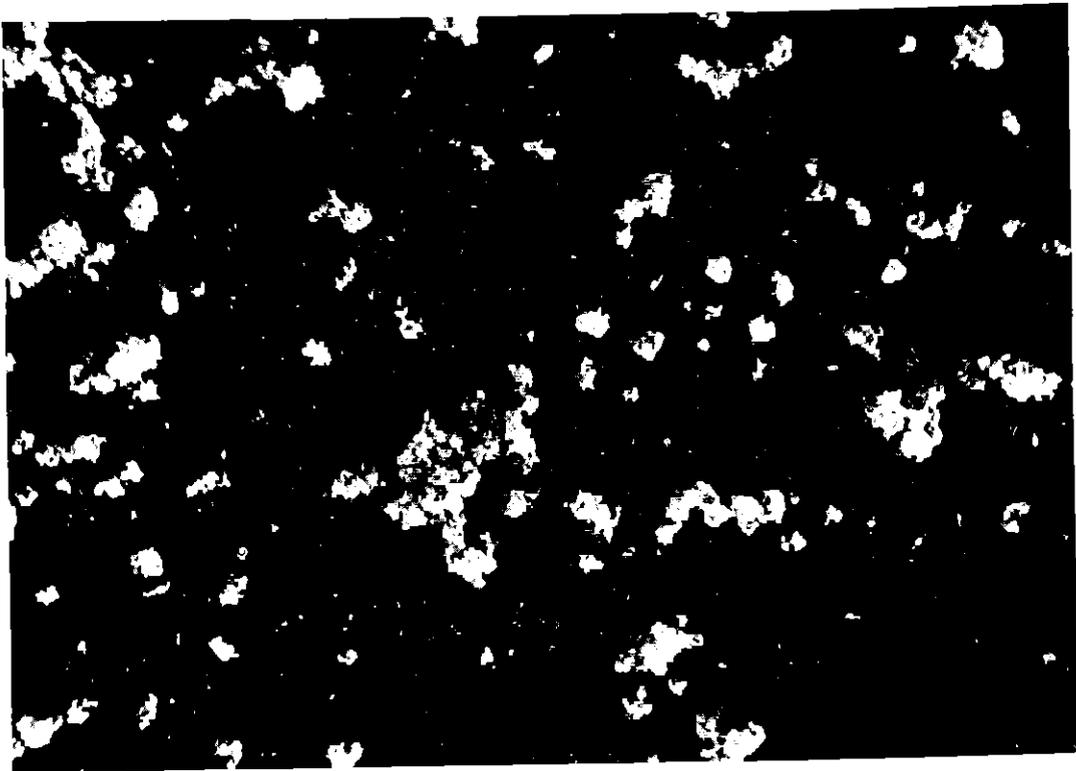


Abb. 12 Ein größerer Ausschnitt einer Probe von Vulcan XC 72 R nach der Reaktion mit SO_2 (1,1 cm = 10 μm)

pH-Wert an der Oberfläche gleichfalls stark von den Entstehungsbedingungen ab. Ruße, die unter reduzierenden Bedingungen entstanden sind, ergeben pH-Werte zwischen 7-9, während nachoxidierte Ruße sauer reagieren. Während die basischen Oberflächenoxide auf Rußen oft pyronartige Strukturen besitzen, wurden als saure Oberflächenoxide z.B. Carboxyl-Gruppen, OH-Gruppen und Carbonyl-Gruppen nachgewiesen (Boehm, 1974).

4.3.2 Die Größenverteilung der verschiedenen Aerosolteilchensysteme

Die Ergebnisse von Smogkammerversuchen mit Aerosolteilchen lassen sich nur auf die Atmosphäre übertragen, wenn u.a. das dynamische Verhalten der Partikel in der Kammer untersucht wird. Sind neben der Partikelgröße die Form($\bar{\kappa}$) und die Materialdichte $\bar{\rho}$ bekannt, so läßt sich die Koagulationswahrscheinlichkeit und die Sedimentationsgeschwindigkeit einzelner Partikelgrößenklassen berechnen und experimentell bestimmen (Hidy and Brock 1970). Die Änderung der Größenverteilung bei der Wasseraufnahme der Teilchen läßt sich berechnen, wenn die chemische Zusammensetzung der Partikel bekannt ist (Hänel, 1976). Auf diese Weise erhält man einen vom System "Reaktionskammer" unabhängigen Datensatz, der sich eindeutig z.B. auf die Verhältnisse in Rauchfahnen umrechnen läßt. Dazu sollten natürlich die Partikelgrößenverteilungen zu Beginn der Versuche in der Reaktionskammer und am Emissionsort in der Atmosphäre möglichst gleich sein. Diese Übereinstimmung kann nur durch die Verwendung eines geeigneten Aerosolgenerators erreicht werden, mit dem die z.B. in einem Kraftwerk oder Zementwerk gesammelten Stäube erneut in der ursprünglichen Form dispergiert werden können. Dies wird z.Z. mit einem Aerosolgenerator durchgeführt, der aus einem Glasgefäß besteht, in dem eine Probe mit einem Magnetrührer bei gleichzeitigem Andüsen mit einem Luftstrahl zerstäubt wird. Dieses ursprünglich von Haury (1976) entwickelte Verfahren wurde verbessert. Die Vergleichsmessung der Größenverteilung von Kohlekraftwerksstäuben direkt hinter dem Elektrofilter des Großkraftwerkes Mannheim und von erneut dispergierten Stäuben ergibt eine gute Übereinstimmung. Das Maximum der Anzahlgrößenverteilung - mit dem REM aus Filterproben bestimmt - liegt je nach verwendetem Staub im Bereich $0.8 \leq D \leq 2 \mu\text{m}$. Rechnet man diese Werte in Massengrößenverteilungen um, so liegt das Maximum der Massengrößenverteilung bei etwas kleineren Radien, als es bei Impaktormessungen von Jockel und Geipel (1979) sowie Jockel (1980) in mehreren Kohlekraftwerken gefunden wird. Die Abb. 13 zeigt die Größenverteilung des in die Reaktionskammer eingebrachten Kohlekraftwerksstaubes (KI) im Vergleich mit der Größenverteilung in einer Rauchfahne eines US-Kraftwerkes 5 km von der Quelle entfernt (Parungo et al. 1978).

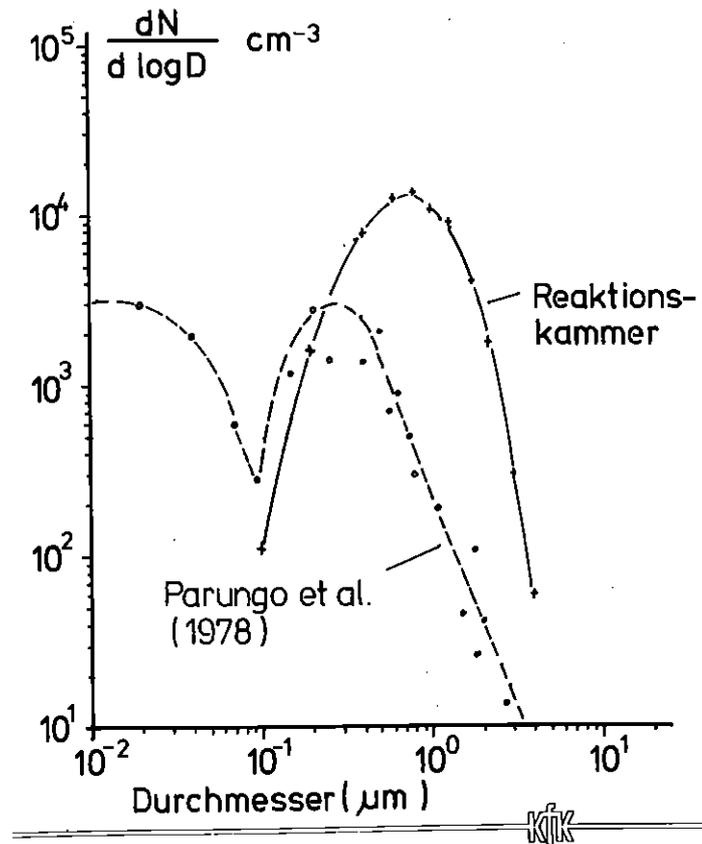


Abb. 13 Vergleich der Größenverteilung des Kohlekraftwerksstaubes KI in der Reaktionskammer mit einer Messung in einer Rauchfahne 5 km von der Quelle entfernt (Parungo et al. 1978)

Die Verteilungen unterscheiden sich deutlich, da nach 5 km bzw. etwa 40-60 Minuten Transportzeit die größeren Teilchen aus der direkten Abgasfahne durch Sedimentation teilweise verschwunden sind. In den Meßpunkten (Parungo et al. 1978) zeigt sich ein Maximum der Größenverteilung bei $D \approx 0,2 \mu\text{m}$ und ein zweites bei $D \approx 0,6 \mu\text{m}$, das durch die numerische Operation der Anpassung der Größenverteilung an die Whitby'sche drei-modale Verteilung unterdrückt wird. Nach den Ergebnissen von Ondov und Biermann (1980) sind die Partikelgrößenverteilungen von Aerosolteilchen aus Kraftwerken, die gemahlene Kohle verbrennen bimodal mit Maxima der Volumenverteilung bei etwa $D \approx 0,1 \mu\text{m}$ und $D \approx 2,5 \mu\text{m}$. Aus den Messungen von Parungo et al. (1978) ergibt sich ein komplexes tri-modales Verhalten. Dies läßt eine Überlagerung einer bimodalen Verteilung von Primärteilchen mit der Verteilung der durch photochemische Prozesse entstehenden Verteilung vermuten. Berücksichtigt man die Koagulationsprozesse, so sollte sich ein deutliches Maximum bei $D \approx 0,1 - 0,3 \mu\text{m}$ einstellen. Dies zeigt, daß die Größenverteilung der Aerosole in der Reaktionskammer als repräsentativ für atmosphärische Verhältnisse angesehen werden kann. Die in der Rauchfahne gefundenen Teilchen $D < 0,6 \mu\text{m}$ enthalten nach den Untersuchungen z.B. von Parungo et al. (1978) und Dittenhofer und de Pena (1978) vor-

wiegend Sulfate und dürften in diesem Fall durch "gas-to-particle conversion" oder/und Koagulations- bzw. Kondensationsprozesse gebildet worden sein. Es ist jedoch auch möglich, daß schwefelhaltige Teilchen im Bereich $D < 0,8 \mu\text{m}$ direkt von Kohlekraftwerken emittiert werden. Dies geschieht z.B. dann, wenn versucht wird, durch Einleitung von schwefliger Säure oder Wasserdampf in den Rauchgas-kanal die Oberflächenleitfähigkeit der Stäube zu vergrößern, um dadurch ihre Abscheidewahrscheinlichkeit im E-Filter zu erhöhen. Eine ähnliche Wirkung hätte auch die Behandlung von Rauchgasen mit Venturiwäschern oder die Kühlung von Rauchgasen zur Erhöhung der relativen Feuchte vor einem Elektrofilter. Die abtrocknenden und zerplatzenden Tropfen würden Partikel in diesem Größenbereich ergeben. Dann sind auch die Teilchen mit $D < 1 \mu\text{m}$ im gereinigten Rauchgas von Schwefelverbindungen umgeben (es hat sich gezeigt, daß auch solche Teilchen noch mit SO_2 vor allem bei höheren relativen Feuchten ab ca. 75% reagieren).

Während sich die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung im Fall kugelförmiger Kohlekraftwerkstäube verhältnismäßig einfach gestaltet, muß bei der Ermittlung der Größenverteilung für andere Teilchenformen mit $\bar{\kappa} > 1$ der Volumenäquivalentradius $r_{\text{äq}}$ als Radius einer volumengleichen Kugel oder der aerodynamische Radius r_a auf recht aufwendige Weise ermittelt werden. Der Volumenäquivalentradius $r_{\text{äq}}$ und der aerodynamische Radius r_a sind durch die Relation

$$r_a = \kappa^{-1/2} (\rho)^{1/2} \{C_S(r_{\text{äq}})/C_S(r_a)\}^{1/2} r_{\text{äq}} \quad (8)$$

verknüpft, wobei $C_S(r_{\text{äq}})$ bzw. $C_S(r_a)$ jeweils die Gleitkorrektur für eine entsprechende Kugel mit Radius $r_{\text{äq}}$ bzw. r_a darstellen (Kops 1976). Die von Kops (1976) beschriebenen Verfahren der Bestimmung von κ oder der verschiedenen Radien sind zur Charakterisierung der Zement- und Rußteilchen verwendet worden. Es zeigt sich, daß die Daten $(r_{\text{äq}}, \bar{\kappa}, \rho)$ gut geeignet sind, die Abscheidewirksamkeit von Impaktoren richtig zu berechnen (Dlugi 1978).

Für die Kontrolle der Konstanz der Größenverteilung bei den Laborversuchen in der Reaktionskammer genügt es, die entsprechenden Radienverteilungen der verwendeten Zementstäube und Ruße einmal zu bestimmen. Die Verknüpfung zwischen der Projektionsfläche und $r_{\text{äq}}$ erlaubt dann, aus Filterprobenanalysen mit dem REM eine nachträgliche Kontrolle jedes Versuches durchzuführen. Ferner läßt sich während der Versuche die Größenverteilung mit dem Partikelmeßsystem überwachen. Während die Zementstäube und Kohlekraftwerkstäube keine wesentliche Änderung der Teilchenform während der Reaktion mit SO_2 zeigen, findet man eine solche Änderung bei Rußen. Die ursprünglich verzweigten Agglomerate ballen sich oft zu schwammartigen Gebilden zusammen (Abb. 10 und 11), obwohl die Versuche bei nur 50-80 % relativer Feuchte durchgeführt wurden und die Wasseraufnahme

gering ist (4.3.1). Auch die pro Aerosolmasseneinheit gebildete Sulfatmenge ist klein wie aus Abb. 2b hervorgeht. Offensichtlich reichen die Feldstärken durch die polaren Bindungen (H_2SO_4 , H_2O) aus, um die Formänderungen (sie entsprechen einem Minimum der Potentialdifferenz) zu bewirken.

Der Vergleich mit atmosphärischen Proben (Abb. 14) zeigt nun, daß Kohlekraftwerksstäube auch in größerer Entfernung vom Kraftwerk in ländlichen anthropogen beeinflussten Gebieten im Partikelradienbereich von ca. $0,5 - 3 \mu m$ auftreten (Andre, Dlugi, Schnatz 1981). Die Abb. 14 zeigt eine Probe von Teilchen mit

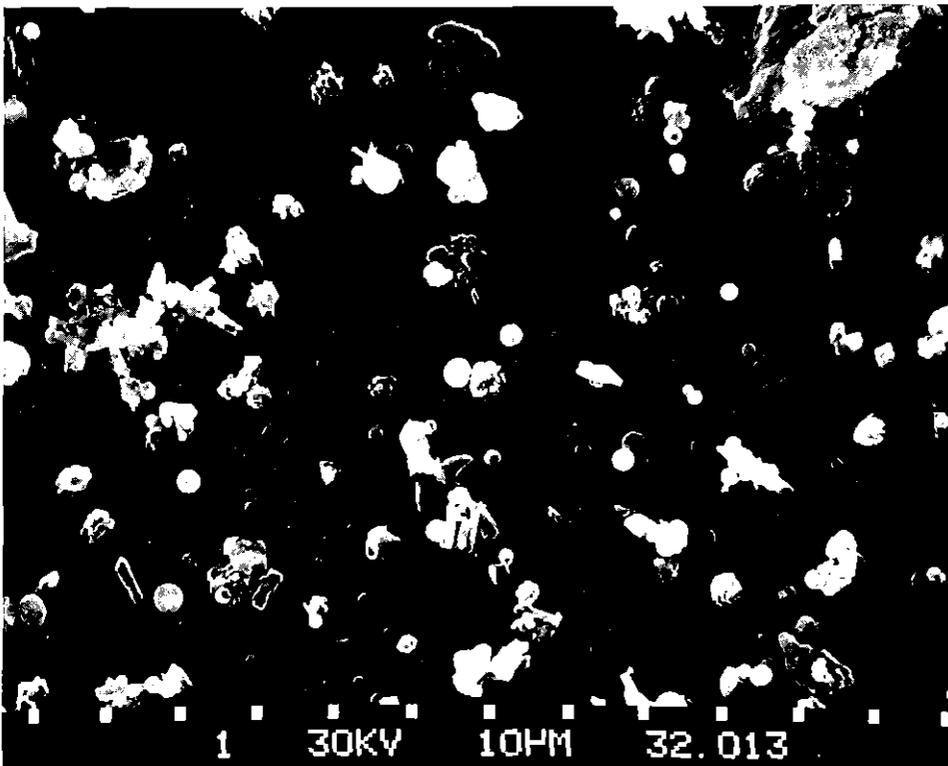


Abb. 14 Partikeln mit Volumenäquivalentradien $r_{\text{äq}} > 1 \mu m$, gesammelt an der Station Deuselbach/Hunsrück

$r_{\text{äq}} > 1 \mu m$, die kugelförmige Partikeln enthält, welche mit Hilfe des REM und der energiedispersiven Analyse als Kohlekraftwerksstäube klassifiziert wurden (4.3.3.). Darüber hinaus sind auch mineralische und salzhaltige Teilchen sowie pflanzliche Rückstände in derartigen Proben nachgewiesen worden.

Auch Zementstäube werden im betrachteten Größenbereich gefunden. Allerdings lassen sie sich wegen der wesentlich geringeren Emissionshöhe der Kamine von Zementwerken und der z.T. erheblichen "diffusen Emission" in Bodennähe nur in der näheren Umgebung bis ca. 8-15 km um die Quellen nachweisen.

Die Größe von Rußteilchen in der Atmosphäre ist bisher nur in einigen Fällen und dann als aerodynamischer Radius r_a bestimmt worden (Lürzer 1979; Macías et al. 1978; Malissa 1978; Puxbaum 1979; Russel 1978). Die mit Hilfe eines Elektronenmikroskops (REM) und einer Kombination von Mikrosondentechnik und energiedispersivem Analysator durchgeführten Untersuchungen an atmosphärischen Proben aus Deuselbach ergeben, daß die größte Anzahl von Rußteilchen vorzugsweise im Bereich $r_{\text{äq}} \lesssim 0,5 \mu\text{m}$ ($\bar{\rho} \approx 1,85 - 1,95 \text{ g cm}^{-3}$) zu finden sind (Andre, Dlugi, Schnatz 1981). Obwohl das Ergebnis recht gut mit Messungen der Emissionscharakteristik anthropogener Quellen übereinstimmt (Whitby 1978^b), kann dies nur ein erster Hinweis für die Größenverteilung atmosphärischer Rußteilchen sein. Auf jeden Fall gilt, daß wegen (8) für Rußteilchen mit $\kappa > 1$ immer die Ungleichung $r_a < r_{\text{äq}}$ erfüllt ist.

Für die Untersuchungen des SO_2 -Abbaus an Rußpartikeln in der Reaktionskammer ergibt sich insofern eine Diskrepanz zu diesen Ergebnissen der Teilchengrößenbestimmung, als die in die Kammer eingebrachten Teilchen noch größer sind als die bei Immissionsmessungen in ruralen Gebieten beobachteten. Sie entsprechen jedoch in Größe und Form den Partikeln, wie sie in Städten gefunden werden. Da die spezifischen Oberflächen (Tab. 2) vor und nach dem Dispergieren sich nur geringfügig ändern und die mittlere Aufenthaltsdauer im Kessel größer als 5 Stunden ist, wurde angenommen, daß die zu Beginn der Reaktion vorliegende reaktive Oberfläche durch das Dispergierungsverfahren nicht beeinflusst ist. Die Formänderung der Agglomerate während der Reaktionen mit SO_2 zeigt jedoch, daß die Teilchenformen und -größen am Beginn der Versuche vielleicht doch die Endergebnisse beeinflussen könnten. Nimmt man eine maximale Erniedrigung der spezifischen Oberfläche um 30% am Ende der Versuche an, so würde im ungünstigsten Fall auch die Reaktionskapazität um diesen Anteil niedriger sein. Dies hätte recht große Bedeutung bei Kapazitäten größer als etwa $0,05 \text{ g}_{\text{SO}_4}^{2-} \text{ g}_{\text{Aerosol}}^{-1}$, weil dann die Teilchen schon eine recht beträchtliche Masse an sauren Verbindungen auf der Oberfläche tragen würden. Insofern sind also die Reaktionskapazitäten für Ruße als Minimalwerte anzusehen.

4.3.3 Teilchenzusammensetzung und Oberflächenanalyse

Die in 4.2.3 beschriebenen Untersuchungsmethoden der energiedispersiven Analyse und der Photoelektronenspektroskopie (ESCA) sind zuerst an künstlichen Teilchen bzw. Proben aus $\text{NaCl} + \text{MnCl}_2$, $\text{NaCl} + \text{FeCl}_2$, Al_2O_3 , SiO_2 und Fe_2O_3 erprobt worden, um die Verfahren zu testen und geeignete Standards zu finden. Anschließend sind Messungen an Kohlekraftwerks- und Zementstäuben, Rußen und atmosphärischen Teilchenproben durchgeführt worden. Da als Standards homogene

Partikeln etwa gleicher Größe und Form dienen, deren Zusammensetzung bekannt ist, läßt sich für die verschiedenen Elemente der Einfluß von Teilchenform und Größe auf die zu bestimmende Massenkonzentration in einem Teilchen abschätzen (Grasserbauer 1978). Es bleibt aber eine Unsicherheit im Massenanteil eines Elementes in einem Teilchen von etwa 10-15 %, bezogen auf $r_{\text{äq}} \geq 0,5 \mu\text{m}$ und die Elemente Si, Al und S (siehe auch: Armstrong, 1978).

Bei ESCA wird relativ zu verschiedenen Standards gemessen, um den Einfluß der Probenstruktur zu reduzieren. Zur Kalibrierung stehen ferner die Ergebnisse der Neutronenaktivierungsanalyse zur Verfügung. Deshalb sind die Ergebnisse der energiedispersiven Analyse genauer als etwa 15 %, während für die ESCA-Daten etwas größere Abweichungen angenommen werden müssen.

Die typische Form des Spektrums der energiedispersiven Analyse (30 keV) von Kohlekraftwerksstäuben (hier nach der Reaktion mit SO_2) zeigt, daß hauptsächlich Elemente wie Al, Si, S, K, Ca, Ti und Fe in den Teilchen vorhanden sind (Abb. 15).

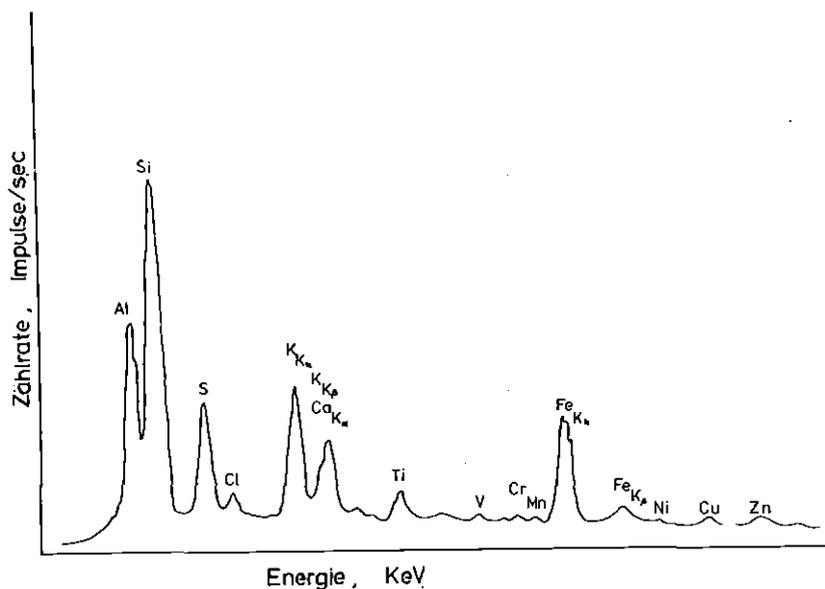


Abb. 15 Typisches energiedispersives Spektrum für Kohlekraftwerksstäube aus Schmelzkammerfeuerungen (hier nach den Reaktionen mit SO_2)

In Spuren ist Cl, Se (vor Ti), V, Cr, Mn, Ni, Cu und Zn nachweisbar. Manchmal tritt Phosphor auf. Die Elemente Na und Mg sind in den Teilchen enthalten, lassen sich jedoch erst bei niedriger Anregungsenergie deutlich nachweisen. Teilweise sind die K_{α} - und die K_{β} -Linien aufeinanderfolgender Elemente überlagert.

Die Untersuchung der Häufigkeit verschiedener Elemente in 350 Einzelteilchen (Abb. 16), entsprechend ihrer relativen Anzahl in der Probe im Größenbereich $0,5 \leq D \leq 4 \mu\text{m}$ vor den Reaktionen mit SO_2 , zeigt, daß nur Al und Si in allen Teilchen nachweisbar sind.

Da etwa 10^{-16} - 10^{-17} g als absolute Empfindlichkeitsgrenze gelten, ist es möglich, daß z.B. kleinere Mengen an Mn oder Cr in vielen Partikeln vorhanden sind, die sich nicht nachweisen lassen. Parungo et al. (1978) untersuchten 300 zufällig ausgewählte Teilchen, die in einer Rauchfahne gesammelt wurden. Die Unterschiede zwischen beiden Messungen lassen sich deshalb sowohl durch die verschiedenen statistischen Auswahlkriterien, als auch durch die tatsächlich unterschiedliche Zusammensetzung der Aerosole erklären. Eigene neue Messungen zeigen, daß sowohl die chemische Zusammensetzung von gleich großen als auch verschieden großen Teilchen unterschiedlich ist.

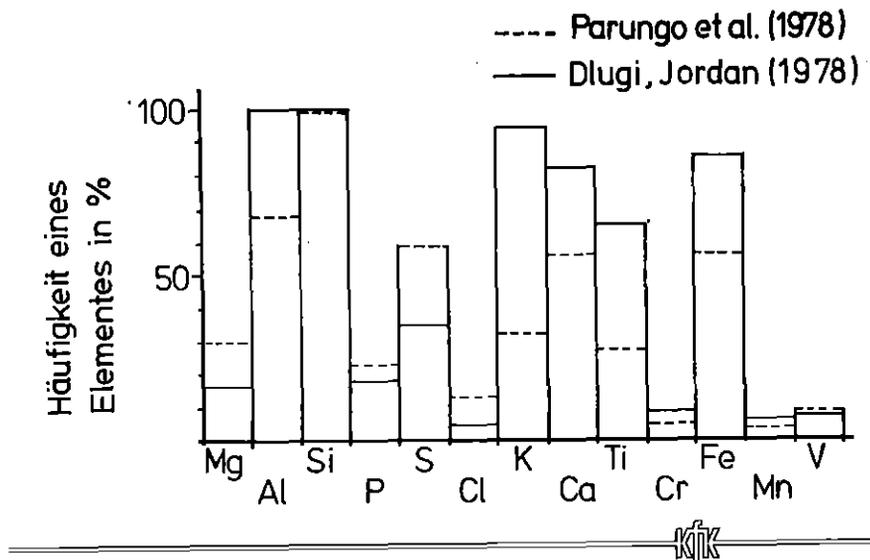


Abb. 16 Häufigkeit verschiedener Elemente in Kohlekraftwerksstaub vor der Reaktion (Staub KI und Staub aus einer Rauchfahne)

Damit werden Ergebnisse morphologischer Untersuchung von Fisher et al. (1978) bestätigt. Je nach Kohleart, Brennertyp und Rauchgasbehandlung wird eine verschiedene Anzahl magnetischer und glasähnlicher Teilchen gebildet. Wir fanden Magnetit (Fe_3O_4)-haltige Partikel hauptsächlich in der ersten Stufe von Elektrofiltern und nur in geringem Maße in den vom Kraftwerk emittierten Stäuben. In Filterstäuben treten Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und seltene Erden verstärkt im glasähnlichen Typ, Übergangsmetalle wie z.B. V, Mn, Cr und Co vermehrt

in der magnetischen Teilchenart auf (siehe auch: Hulett et al. 1978) Merkleiche Unterschiede im Schwefelgehalt gibt es nicht. Er beträgt (bei unseren Untersuchungen) weniger als 4 % für Stäube aus dem Elektrofilter und weniger als 2 % für Reingasstäube. Für Partikel, die den Filter passieren können existieren außer den eigenen Daten und denen von Fisher et al. (1978) keine Untersuchungen.

Die Abb. 16 zeigt, daß in 30 % aller Teilchen vor der Reaktion mit SO_2 Schwefel nachweisbar ist. Er liegt fast ausschließlich als Sulfat vor. Bei Teilchen größer etwa 3 μm Radius finden sich auch Sulfite. Nach der Reaktion (bei 80 % rel. Feuchte) findet man auf ca. 90 % aller Partikel Schwefel. Da gleichzeitig auch die relative Linienintensität für Schwefel ansteigt, müssen auch Teilchen reagiert haben, die schon vor der Reaktion Schwefelverbindungen enthalten haben.

In nur etwa 8 % der Kohlestaubteilchen ist Mangan nachweisbar. Daher sollten entweder auch geringere Spuren von Mangan für die katalytische Oxidation von SO_2 ausreichen oder der wesentlich höhere Eisenanteil in ca. 80 % aller Teilchen zur Sulfatentstehung wesentlich beitragen. Es wurde weiterhin gefunden, daß Eisen wie auch Titan, oft auch Calcium, in den Teilchen meistens etwa gleichverteilt über das Volumen (und damit auch die Oberfläche) auftreten, während Elemente wie Mn, V, Cr, aber auch K, Na, Cl und S vorwiegend auf den Oberflächen angereichert sind. Diese liegen offensichtlich als Oxide und in geringem Maße als Sulfate und Chloride vor. Der 'Kern' der Partikeln wird von Aluminium-, Silicium und Eisenverbindungen gebildet. Eine schematische Darstellung der Ergebnisse ist in Abb. 17 gezeigt.

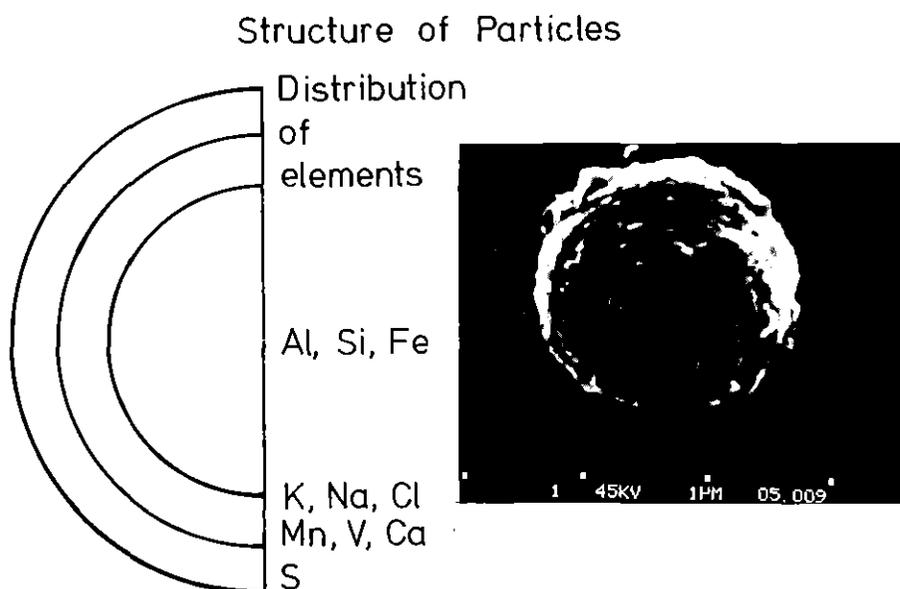


Abb. 17 Schematische Darstellung der Schichtstruktur von Kohlekraftwerksstäuben nach den Reaktion mit SO_2 (r.F. = 55 %)

Die Messungen hierzu sind mit dem energiedispersiven Analysator an Einzelteilchen durchgeführt worden, wobei durch Sputtern mit Ar^+ -Ionen jeweils etwa gleiche Schichten abgetragen wurden. Es konnte gezeigt werden, daß sich die Struktur von Teilchen mit $D < 6 \mu\text{m}$, die hinter Elektrofiltern gesammelt wurden, oft wesentlich von derjenigen unterscheidet, die man an Elektrofilterstäuben feststellt. Vor allem gibt es quantitative Unterschiede hinsichtlich der Anzahl der verschiedenen Partikeltypen (siehe auch Fisher et al., 1978; Hulett et al., 1978) und der relativen bzw. absoluten Dicke von verschiedenen Oberflächenverbindungen (z.B. auch Linton et al. 1976; Smith et al., 1979). Die Elemente wie Ca, Fe und Zn treten in Teilchen mit $D < 0,8 \mu\text{m}$ offensichtlich meistens in geringerer Konzentration auf als in Partikeln mit $D > 2 \mu\text{m}$. Noch kleinere Teilchen enthalten dann oft fast nur noch Al, Si, Ca und manchmal S (vor der Reaktion). Ebensolche Unterschiede zeigen sich in den chemischen Eigenschaften; so findet man bei wässrigen Suspensionen von Filterstäuben of $\text{pH} < 5$, während Stäube vor den Elektrofiltern $\text{pH} > 7$ ergeben. Hingegen mißt man bei Reingasstäuben vorwiegend $5,5 < \text{pH} < 9$ bei neueren Filteranalgen.

Die auf den nahezu kugelförmigen Partikeln auftretenden Oberflächenrauigkeiten (Abb. 17) bestehen vorwiegend aus schwefelhaltigen Verbindungen. Hinsichtlich der Form und Struktur ergibt sich erneut eine gute Übereinstimmung mit Ergebnissen von Fisher et al. (1976). Unterschiede sind nur bei Fällen der Rauchgasbehandlung mit Kondensationskühlern oder Wasserdampf gefunden worden. In diesen Fällen sind die Staubteilchen mit einer wasserlöslichen Sulfatschicht bedeckt.

Die Messungen mit ESCA an Teilchenproben ergeben, daß Schwefel sowohl vor als auch nach den Reaktionen mit SO_2 als S (+ VI) (d.h. hier SO_4^{2-}) auftritt, wie der Schwefelpeak in Abb. 18 zeigt. Beim Aufheizen der Proben bis 120°C ändert sich die Linienform und Fläche nicht. Deshalb darf angenommen werden, daß kein adsorbiertes SO_2 vorhanden ist. Andere Schwefelverbindungen (Lindberg et al. 1970) - z.B. Sulfite oder Sulfide, die aufgrund der chemischen Verschiebung neben dem SO_4^{2-} -Peak liegen - lassen sich aufgrund der breiten Linienform vermuten, aber nicht eindeutig klassifizieren.

Die einzelnen Elemente an den Partikeloberflächen liegen z.T. in verschiedenen Wertigkeitsstufen vor. Aus Vergleichsmessungen mit künstlichen Mischungen kann nach den Reaktionen mit SO_2 neben K_2SO_4 , Na_2SO_4 , CaSO_4 und Spuren von MnSO_4 sowie Fe SO_4 auch H_2SO_4 vermutet werden. Es liegen hauptsächlich wasserlösliche Sulfate vor. Das Ergebnis entspricht den Resultaten des Sulfatnachweises mit der Isotopenverdünnungsanalyse. Die mineralische Phase scheint vorzugsweise in dem magnetischen Typ (Fe_3O_4) und dem glasähnlichen Typ ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3 - 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)

aufzutreten.

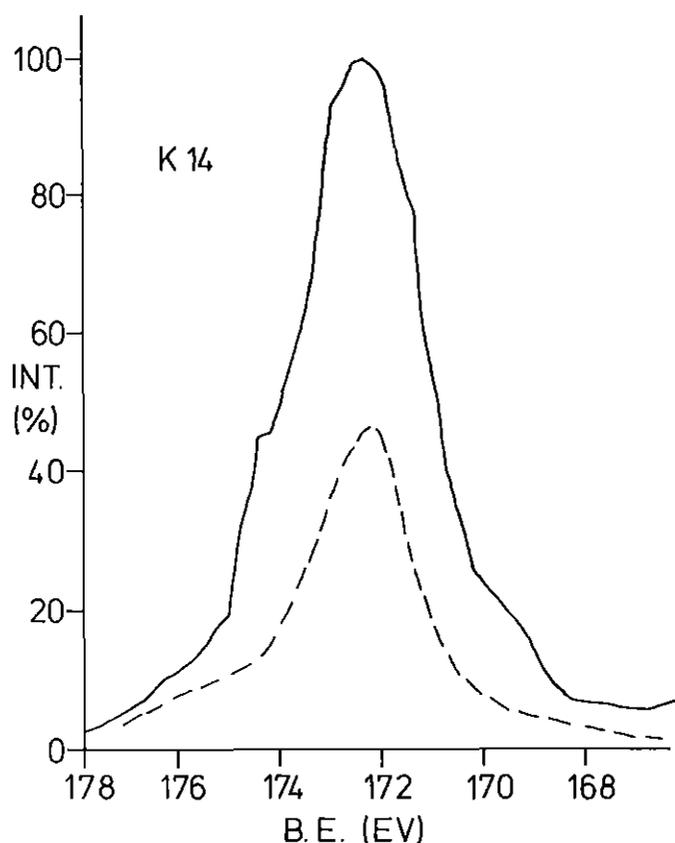


Abb. 18 Form des Schwefelpeaks beim ESCA-Spektrum von KI (bzw. K14) vor (---) und nach (-) der Reaktion mit SO₂. Bei 169,5 eV ist SO₃⁻, bei 174,5 eV SO₃ zu vermuten

Die Analyse von Zementstäuben zeigt ein etwas einheitlicheres Bild. In allen Partikeln sind vor der Reaktion mit SO₂ die Elemente Si, Al, Ti, Mn, Fe, Ca, Mg, Cl, K, Na, C und S nachweisbar. Eine unterschiedliche Elementverteilung auf Größenklassen kann nicht gefunden werden. Vorwiegend scheint Si als SiO₂, Ca und Mg als CaO bzw. MgO, Fe als Fe₂O₃ und C als Carbonat vorzuliegen. Ferner findet man auf den Oberflächen bei ESCA-Messungen Verbindungen wie K₂SO₄, Na₂SO₄ und KCl. Je nach Ofenart und Rohstoff sind natürlich verschiedene mineralische Phasen unterschiedlich vertreten. Ebenso variiert der Gehalt an für den SO₂-Abbau möglicherweise katalytisch wirksamen Elementen. Die Partikeln besitzen eine schwächer ausgeprägte Schichtstruktur mit einer Anreicherung von CaCO₃, CaO und Alkalisulfaten auf den Oberflächen, wodurch teilweise die Ergebnisse der früheren Analysen von Elektrofilterstäuben unterschiedlicher Produktionsanlagen mit physikalischen und naßchemischen Methoden wiedergefunden werden (Sprung 1966).

Bei Rußteilchen ist neben der Oberflächenbeschaffenheit und dem organischen Anteil der Spurenstoffgehalt von Interesse. Außer sehr geringen Mengen an Mg, Al, Ca, Cl und S sind mit Hilfe der energiedispersiven Analyse ($Z \geq 11$) keine weiteren Elemente in den agglomerierten Teilchen nachweisbar. Man muß die Neutronenaktivierungsanalyse von Proben verwenden. Die ESCA-Spektren sind wegen der organischen Bestandteile komplex und ohne aufwendige zusätzliche Analysen nicht auswertbar. Vermuten lassen sich aber relativ fest gebundene Carboxyl-, Phenol- und Äthergruppen auf den Rußoberflächen.

Die ersten Analysen von atmosphärischen Partikelproben aus einem ruralen Gebiet (Deuselbach/Hunsrück) zeigen, daß Kohlenstoff und Ruß vorwiegend im Größenbereich $r_{\text{äq}} \leq 1 \mu\text{m}$ auftreten (Andre, Dlugi, Schnatz 1981). Parallel dazu ist in allen Fällen Schwefel vorhanden, der in fast allen Fällen gleichfalls im Partikelgrößenbereich $r_{\text{äq}} \leq 1 \mu\text{m}$ angereichert ist. Von den untersuchten 117 Rußteilchen ist nur bei 23 klumpenförmigen Partikeln eine größere Schwefelmenge bis zu ca. $0.06 \text{ mg}_{\text{SO}_4}^2 / \text{mg}_{\text{Ae}}$ auf den Oberflächen gefunden worden. Eine stark verzweigte Kettenform ließ sich bei geringem Schwefelgehalt finden. Die schwefelhaltigen Teilchen besitzen etwa aerodynamische Formfaktoren $1,3 < \bar{\kappa}_{\text{v}} < 1,6$, die übrigen Partikel etwa $1,5 < \bar{\kappa}_{\text{v}} < 2,4$, wenn man die Untersuchungen von Kops (1976) bei der Auswertung von Elektronenmikroskopaufnahmen zugrunde legt. Wie schon erwähnt, gilt dann nach (8) $r_a < r_{\text{äq}}$. Für die Messung von Massengrößenverteilungen mit Impaktoren hat dies zur Konsequenz, daß ein bestimmter Anteil von Rußteilchen in einer Stufe für kleinere Radien r_a gefunden wird, während Sulfate mit $\kappa \cong 1$ in der nächsthöheren Stufe vermehrt auftreten (Lürzer 1979, Puxbaum 1979). Es darf deshalb vermutet werden, daß in vielen Fällen Rußteilchen und Sulfatteilchen getrennt nebeneinander vorliegen, also in vielen Fällen keine inneren Mischungen bilden. Dies könnte Konsequenzen für die Lebensdauer dieser Teilchen in der Atmosphäre und ihre Absorptionswirkung für solare Strahlung haben (Dlugi und Schnatz 1980).

Der gefundene Stickstoff läßt sich aus den ESCA Spektren nur teilweise als $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ abschätzen. Es müssen auch andere Stickstoffverbindungen wie z.B. Nitrate vorhanden sein. Im Größenbereich $r_{\text{äq}} \leq 1 \mu\text{m}$ wird immer Br und Pb gefunden, während für $r_{\text{äq}} > 1 \mu\text{m}$ kein Br und nur wenig Pb auftritt. Oft findet man kleine kugelförmige Teilchen, die üblicherweise charakteristisch für Sekundäraerosole angesehen werden (Abb. 19) und sulfathaltig sind. Diese Teilchen müssen allerdings nicht notwendigerweise durch "gas-to-particle conversion" bzw. photochemische Prozesse entstehen, sondern können z.B. auch durch Reaktionen zwischen Gasen und salzhaltigen Wassertropfen, die dann wieder abtrocknen, gebildet worden sein.

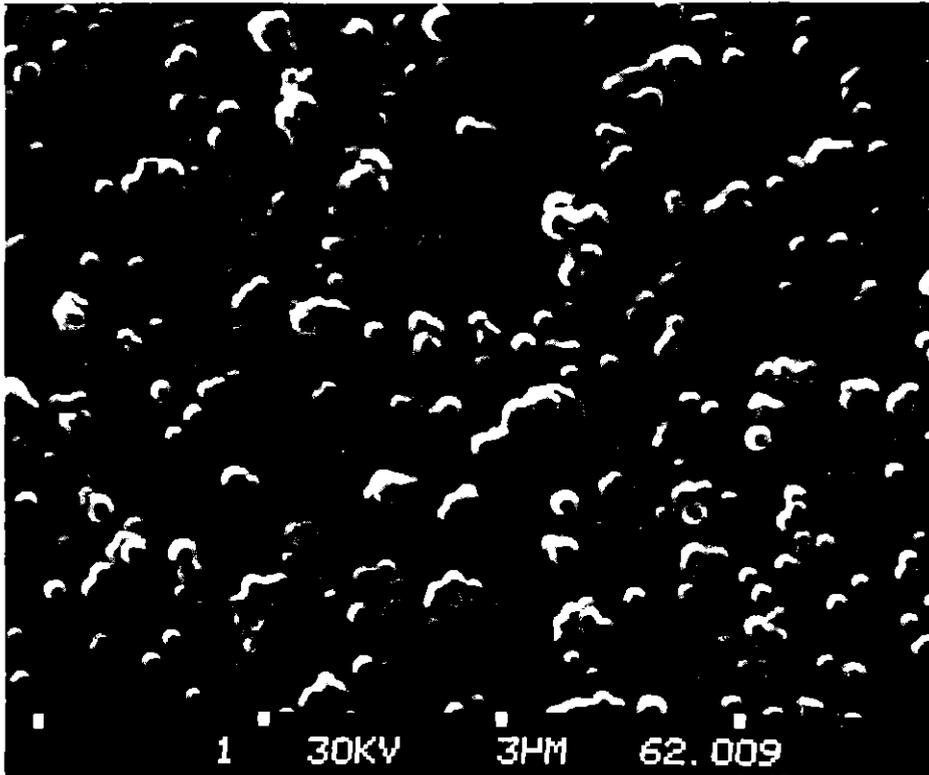


Abb. 19 Atmosphärische Teilchen aus Deuselbach/Hunsrück, die einem Sekundäraerosol ähneln ($r_{\text{äq}} \leq 1 \mu\text{m}$)

Für die Übertragung der Versuche zum SO_2 -Abbau an Kohlekraftwerksstäuben ist es nun interessant, daß die Schwefelmengen auf diesen Partikeln in atmosphärischen Proben (Abb. 14) etwa $0,05 - 0,18 \text{ mg}_{\text{SO}_4} / \text{mg}_{\text{Ae}}$ betragen und damit vergleichbare Werte annehmen, wie sie bei den Laborexperimenten gefunden werden (siehe Abb. 21). Ein weiterer Vergleich mit in Rauchfahnen gesammelten Teilchen erfolgte zusammen mit Mamane und Parungo (NOAA) nach dem von Mamane (1977) bzw. Mamane und de Pena (1978) beschriebenen Verfahren während des Aufenthaltes eines Autors (R. Dlugi) in Boulder/Co., USA. Dabei wurden Partikel aus Smogkammerversuchen auf Transmissionselektronenmikroskopnetzen, die anschließend mit BaCl_2 bedampft werden, aufgebracht. Setzt man diese Proben eine Stunde einer relativen Feuchte von 75 % aus, so reagieren die anwesenden Sulfate und die Schwefelsäure mit BaCl_2 und bilden Reaktionsringe um die Partikeln. Die Größe der Ringe ist der Gesamtsulfatmasse proportional. Die Sulfatmasse auf Teilchen gleicher Größe kann bis etwa 100 %, verschieden sein. Ob dies auf den unterschiedlichen Anteil an Mangan oder Eisen in den Partikeln zurückzuführen ist, konnte bei der geringen untersuchten Teilchenzahl (43) nicht geklärt werden. Wichtig ist jedoch, daß die Sulfatmenge auf Teilchen aus Smogkammerexperimenten mit den Werten von Rauch-

fahnaerosolen übereinstimmen (siehe auch: Mamane und Püschel 1979). Auch der Anstieg der Reaktionskapazität bei steigender relativer Feuchte konnte bestätigt werden (siehe auch 2.1.2.2.5 e). Dabei stellte sich heraus, daß bei steigender relativer Feuchte (von 30 % auf 80 %) die Zahl der sulfathaltigen Teilchen nach der Reaktion mit SO_2 merklich ansteigt.

4.3.4 Probenanalyse

Im Labor für Isotopentechnik I des Kernforschungszentrums Karlsruhe ist nach der von Vogg und Härtel (1977) beschriebenen Methode die Elementanalyse von Partikelproben durch Neutronenaktivierung durchgeführt worden. Die Messungen beschränken sich vorwiegend auf den Nachweis von katalytisch wirksamen Übergangsmetallen sowie einigen charakteristischen Elementen wie z.B. Br, Ca, Al und Si. Einige Messungen betreffen auch die Abhängigkeit spezifischer Elementkonzentrationen vom Partikelradius, wobei größenklassifizierte Impaktorproben analysiert wurden.

Die Ergebnisse für die bei den Laborversuchen verwendeten Aerosolsysteme sind in Tab. 3 aufgeführt. Von den als Katalysator bei der SO_2 -Oxidation in Frage kommenden Übergangsmetallen Titan bis Zink sind alle Elemente vorhanden. Auch Co und Cu werden in gleicher Größenordnung wie Cr gefunden, sind hier aber nicht aufgeführt. Die Alkali- und Erdalkalimetalle sowie Eisen treten in höheren Konzentrationen auf. Es läßt sich keine einfache Korrelation zwischen der nach Beendigung der Reaktion gebildeten Sulfatmenge und der Konzentration eines Übergangsmetalls finden (siehe auch 4.3.5).

Man erkennt, daß die zu KIII₁ gehörige Kohle einen wesentlich geringeren Massenanteil an Übergangselementen besitzt als die Stäube. Die Anreicherungsfaktoren im Staub betragen für diese Elemente $10^2 - 10^3$, während dies für Cl und Fe nicht zutrifft. Nur bei Chlor zeigt sich eine merkliche Differenz zwischen dem Staub KV aus einem Elektrofilter und den anderen Stäuben, die im Reingas hinter dem Elektrofilter gesammelt wurden. In Tab. 5 (KII) ist gezeigt, daß einige Elemente nicht gleichmäßig über die Partikelgrößenklassen verteilt sind. Die Proben sind mit einem Impaktor hergestellt worden. D_a ist der aerodynamische Durchmesser. Während K, Na, Ca und V etwa gleich verteilt vorliegen, scheinen Mg, Al und Fe eine bimodale Verteilung zu besitzen. Die Elemente S, Cl, Cr, Ni und Zn sind offensichtlich in kleineren Teilchen angereichert. Für Ti liegt ein Maximum für $0,9 < D < 2,2 \mu\text{m}$ vor. Die Ergebnisse stimmen größtenteils gut mit Analysenergebnissen von direkt in einem Kohle-

Tabelle 3: Elementgehalt der verschiedenen bei den Versuchen verwendeten Aerosolmaterialien (Lücke = nicht gemessen; (K (2), K I - K IV nach dem E-Filter; K V = aus dem E-Filter) " - " = nicht nachweisbar)

<u>Kohlekraftwerk-</u> <u>stäube</u> (K)	Na °/oo	K %	Mg %	Ca %	Al %	Ti °/oo	V ppm	Cr ppm	Mn °/oo	Fe %	Ni ppm	Zn °/oo	Si %	As ppm	Sb ppm	O %	Cl °/oo	Br ppm
K (2) (pH=4,4)	8,7	4,2	2,0	4,4	6,7	4,0	630	240	1,4	2,2	400	4,1					2,1	-
K I (pH=4,7)	1,0	3,2	2,9	3,6	13,6	3,1	930	710	0,9	4,9	1600	13,3	(22)			(43)	1,9	-
K II (pH=5,9)	9,0	2,5	1,9	2,5	14,5	1,3	850	660	0,85	4,7	600	5,3					1,4	-
K III ₁ (pH=5,1)	11,1	3,6	1,1	2,3	13,6	8,8	790	560	0,15	5,7	460	8,1	1025	200			2,3	
K IV (pH=5,65)	8,0	2,7	1,3	2,5	17,2	1,4	850	270	0,81	2,0	100	4,0					1,1	200
K V (pH=4,2)	7,8	3,5	1,4	3,0	17,5	6,7	1063	790	0,14	5,6	500	6,2	1494	210			0,05	
Kohle (K III ₁)	0,4	0,9	0,04	0,01	0,9	0,07	6	9	0,001	2,3	80	0,1	0,2	2,7			1,4	
<u>Zement</u> (Feinfraktion)																		
PZ 35 (Z)	0,87	0,22	1,2	37,3	1,9	1,1	35	44	0,62	1,8	300	2,8			1,0	35,3	0,01	1
PZ 45	0,81	0,99	1,1	42,1	2,3	1,6	41	41	0,65	1,9	500	2,5			1,1	35,8	0,01	1
Zement KL	3,3	5,6	4,1	7,8	0,04	0,1	20	24	0,15	0,8	-	0,08	3,1	60		29,1	7,8	1000
<u>Ruß</u> (synthetisch)	°/oo	°/oo	°/oo	°/oo	°/oo	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm		ppm		ppm			%	ppm
Vulcan XC-72(S I)	0,77	0,05	0,3	0,4	0,3	50	2	<1	0,5	50	-	0,5	-	1			2,3	5
Sterling MT (S II)	0,1	0,05	0,05	0,2	0,03	10	0,1	0,4	1	35	-	0,5	-	1			0,035	1
Elftex 5	0,05	0,05	0,1	0,4	-	10	1	0,3	0,5	50	-	0,5	-	5			0,28	1

Tabelle 4: Spezifische Elementverteilung in Aerosolmaterialien von Immissionmessungen

Element	Erd- kruste ^d	Deuselbach ^b (0,2µm ≤ D < 2µm)	Deuselbach ^b (2µm ≤ D ≤ 20µm)	Deuselbach ^a (D > 0,2µm)	New York ^c (0,2µm < D < 2µm)	New York ^c (D > 2 µm)	Karlsruhe ^a (D > 0,2µm)	Mainz ^b (0,6µm < D ≤ 20µm)
Al	8,6	0,19 - 0,4	3,5 - 4,9	1,3	0,2	2,0	1,7	0,59
Ba	0,06			0,47			0,04	
Br		0,04 - 0,06			0,33	0,09		0,13
Ca	1,25	0,13 - 0,94	4,5 - 7,8	2	0,55	2,7	2,2	0,66
Cd	0,00003						0,0005	
Cl	0,18	0,05 - 0,17	0,25 - 0,81		0,35	1,4		0,63
Cr	0,01	0,035	0,094 - 0,18	0,022	0,038	0,035	0,017	0,008
Cu	0,005			0,039	0,1	0,07	0,036	
Fe	4,8	1,0 - 3,2	4,6 - 7,2	1,8	0,59	2,2	1,8	0,9
K	1,68	0,9 - 1,6	0,4 - 1,9	1	0,4	0,43	1	0,7
Mg	1,62	0 - 0,4	0 - 1,3	0,57			0,44	0,21
Mn	0,05	0,1 - 0,29	0,1 - 0,2	0,3	0,085	0,1	0,097	0,055
Na	0,9	0,3 - 0,7	3,5 - 4,3	0,8			0,96	0,8
Ni	0,006	0,04 - 0,08	0,08	0,02	0,001	0,0004	0,03	0,02
Pb	0,002	0,01 - 0,06	-	0,005	1,6	0,4	0,9	0,7
Si	24	ca. 0,6		5,2	0,55	4,7	5,4	
Ti	0,51	0 - 0,03	0,35 - 0,6	0,012	0,07	0,096	0,13	0,05
V	0,01	0,018 - 0,027	0,03 - 0,2	0,02	0,32	0,19	0,039	0,027
Zn	0,03	0,3 - 0,7	0,2 - 0,4	0,47	0,58	0,20	0,43	0,27
S	0,05	8,5 - 12,9	0,5 - 2,8	8,3	8,6	0,94	4,4	15,7

Massenanteil in der Probe in %

a) Vogg u. Härtel (1977)

b) Dlugi: unveröffentlicht (Methode nach a)

c) Stevens et al. (1978); d) Strauß (1977)

Tabelle 5: Spezifische Elementverteilung in Aerosolmaterialien aus Emissionsmessungen

Element	Erd- kruste ^d	Kohle- kraftwerk ^d	K II ^b (D _a in µm)				Öl- kraftwerk ^d	Müll- verbrenn. ^d	Zement- staub ^{d,e}	Eisen u. Stahl ^d	Auto- mobil ^d
			D<0,9	0,9-2,2	2,2-3,6	> 3,6					
Al	8,6	1-10	13,2	11,9	18,3	12,3	0,01 - 0,5	1-10	1-5	0,001-0,1	
Ba	0,06	0,01 - 0,1					0,05 - 1	0,01 - 0,5			
Ca	1,25	1- 5	2,7	3,3	2,4	2,5	0,001- 0,1	1-10	5-45		
Cd	0,00003	0,005						0,001- 0,5	0,001-0,1		
Cl	0,18		0,27	0,17	0,07	0,1		0,5 - 20	0,1 -8		6,8
Cr	0,01	0,001- 0,1	0,09	0,069	0,053	0,066	0,007	0,01 - 0,5	0,001-0,1	0,001-0,01	
Cu	0,005	0,001- 0,1					0,005- 0,2	0,01 - 0,5	0,01 -1	0,001-0,01	
Fe	4,8	1-50	4,8	4,5	2,6	5,1	1-10	0,1 - 10	0,5 -6	0,1 -10	0,4
K	1,68	0,5-5	2,8	3,3	2,7	3,1	0,1		1-20		
Mg	1,62	0,1-1	3,3	1,6	1,3	2,0	0,05 - 0,5	0,001- 0,1	3-20	0,01 -0,1	
Mn	0,05	0,01 - 0,1	0,096	0,1	0,08	0,076	0,001- 0,01	0,005- 0,5	0,01 -0,1	0,001-0,1	
Na	0,9	0,5-5	0,9	0,92	0,92	0,93		0,2 - 5	0,1 -2		
Ni	0,006	0,001- 0,1	0,15	0,03	0,05	0,04			0,01 -0,1	0,001-0,1	
Pb	0,002	0,01 - 0,5					0,02 - 0,2	1-10	0,01 -0,1	0,001-0,1	20-40
Si	24	10-50					0,1 - 1	0,001- 0,1	2-10	0,001-0,1	
Ti	0,51	0,1-2	1,3	1,6	1,3	0,77		0,2 - 2	0,01 -1		
V	0,01	0,005- 0,5	0,09	0,08	0,096	0,077	0,01 - 20	0,001- 0,01	0,001-0,01		
Zn	0,03	0,01 - 1	0,8	0,64	0,18	0,67	0,02 - 0,35	1-10		0,1 -1	0,14
S	0,05	0,5 - 50	0,006	0,0048	0,002	0,001	1-10		0,5 -20		

Massenkonzentration in der Probe in %

d) Strauß (1977)

e) Sprung (1966)

kraftwerk (Plant A) in den USA gesammelten Impaktorproben überein (Ondov et al. 1979). Allerdings wird dort das Verhalten für Cl und Fe (das Maximum) nicht gefunden. Der Vergleich der Impaktorprobe KII und einer während der Sammelzeit der Gesamtprobe KII im Kraftwerk hergestellten Impaktorprobe gibt jedoch im betrachteten Größenklassenbereich keine wesentlichen Differenzen in der Elementverteilung als Funktion der Teilchengröße. In den Kohlekraftwerks- und Zementstäuben sind die Elemente Na, K, Mn, Fe und As meistens in vergleichbaren Konzentrationen vorhanden. Bis auf Fe sind diese Elemente bei Kohlekraftwerksstäuben vorwiegend auf den Teilchenoberflächen vorhanden, während sie bei Zementstäuben - bis auf As - mehr gleichverteilt vorliegen. Man sieht somit, daß eine reine Massenanalyse verschiedener Elemente nicht ausreicht, um die für die chemischen Eigenschaften der Aerosolsysteme wichtigen Informationen zu erhalten. Dies wird auch aus Abb. 15 deutlich.

Der wasser- und säurelösliche Anteil einiger Kohlekraftwerksstäube und Zemente wurde an Suspensionen von 1 g Staub in 30 ml H_2O_{dest} ermittelt. Die Suspension wurde 1 Stunde lang gerührt, dann filtriert und der Lösungsanteil eingedampft. Die Rückstände sind mit Hilfe der NAA analysiert worden. Obwohl die Methode maximale Fehler bis etwa 10 % beinhalten kann, ändert dies nichts an der relativen Aussage dieser ersten Untersuchungen. Der wasserlösliche Anteil einiger Kohlekraftwerksstäube vor der Reaktion mit SO_2 beträgt etwa 0,2 - 7 % Massenanteil, während bei Zementen 20 - 40 % gefunden werden.

Diese Messungen lassen vermuten, daß der wasserlösliche Anteil auf Stäuben, die vor den Elektrofiltern gesammelt wurden, niedriger ist als bei E-Filterstäuben. Der säurelösliche Massenanteil bei Kohlekraftwerksstäuben steigt mit sinkendem pH-Wert ($2 \leq pH \leq 7$) bis auf ca. 10 % an, wobei das Löslichkeitsverhalten einzelner Elemente sehr unterschiedlich ist. Bei Kohlekraftwerksstäuben sind unterhalb $pH = 6$ bis zu 80 % Mn, bis zu 50 % Cr, aber nur 1 - 10 % Ti, Ni, V und Fe löslich. Für Al und Si ergeben diese ersten Untersuchungen Massenanteile von ca. 3 - 10 %. Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmung in einem heterogenen Vielkomponentensystem sind vorerst nur als Überblick über mögliche Massenanteile löslicher Verbindungen anzusehen. Wegen der Zeitabhängigkeit der Lösungs- und Adsorptionsvorgänge einzelner Verbindungen in der Suspension und der Wechselwirkung mit verschiedenen Ionen kann über die Gründe für die verschiedenen Löslichkeiten bisher nichts ausgesagt werden. Hinsichtlich der Wasseraufnahme der Kohlekraftwerksstäube ist zu sagen, daß der geringe Massenanteil wasserlöslicher Substanz ausreicht, um bei etwa 90 % relativer Feuchte einen Massenzuwachs um 5 - 10 % hervorzurufen (Hänel, 1976; Robinson u. Stokes, 1959), wenn man als lösliche Anionen Cl^- und SO_4^{2-} und als Kationen Na^+ und K^+ annimmt.

Wie aus den ESCA-Messungen folgt, sind Chloride und Sulfate auf diesen Stäuben vorhanden. Der gefundene wasserlösliche Massenanteil ist kleiner als die Minimalwerte, die Henry und Knapp (1980) für verschiedene Kohle- und Ölkraftwerke in den USA gefunden haben.

Die Rußproben enthalten an anorganischen Bestandteilen ca. 0,5 - 1 % Ascherückstände. Berücksichtigt man die spezifischen Oberflächen (Tab. 2) und die Primärteilchengrößen, so ist die Oberflächenkonzentration an Mn und Fe bei SI gegenüber SII selbst dann etwa um den Faktor 5-10 höher, wenn man annimmt, daß die Elemente im Volumen etwa gleich verteilt sind.

Generell zeigt der Vergleich (Tab. 3-5), daß Eisen und Übergangsmetalle weltweit in Stäuben aus der Kohle- und Ölverbrennung, der Zementherstellung, der Eisen- und Stahlindustrie und der Müllverbrennung gefunden werden.

Die Analyse der Proben aus Immissionsmessungen (Tab. 4) zeigt, daß Elemente, die hauptsächlich in Mineralien vertreten sind, wie z.B. Al, Ca und Si, grundsätzlich in den Teilchen größer 2 µm Durchmesser angereichert sind, während Br und Pb als typische Elemente für das Auftreten von Rückständen aus der Öl- und Benzinverbrennung am Sammelort in Partikeln mit $D < 2 \mu\text{m}$ zu finden sind (Abb. 2). Die hohen Werte von Vanadium in Deuselbach ($D > 2 \mu\text{m}$) sind mit hohen Eisen- und Titankonzentrationen korreliert, was auf einen großen Anteil von Kohlekraftwerksstäuben in diesem Größenbereich hindeutet. Die REM-Analyse der Proben zeigt ebenfalls diese große Zahl von Teilchen aus der Kohleverbrennung. Auch der recht hohe Schwefelgehalt dieser Proben ist jeweils mit der Anzahl dieser Teilchen in einer Probe (Abb. 14) korreliert. Die Elemente Na und Cl treten - wie auch beim Seesalzaerosol - vorzugsweise im Bereich $D > 2 \mu\text{m}$ auf.

Bei der Probe aus Mainz (Tab. 4) sieht man den während der Sammelzeit am Immissionsort fehlenden direkten Einfluß spezieller Industrien. Die Brom- und Bleiwerte entsprechen etwa den übrigen urbanen Daten, der Schwefelgehalt ist höher als bei anderen Teilchenproben (will man jeweils die atmosphärischen Konzentrationen berechnen, so ist zu beachten, daß etwa ein typisches Massenverhältnis kleiner zu großer Teilchen von etwa 2:1 bis 5:1 angenommen werden muß) (Andre et al. 1981; Stevens et al. 1978).

4.3.5 Die Sulfatbildung auf Kohlekraftwerks- und Zementstäuben

Im folgenden werden die Ergebnisse von Versuchen zur H_2SO_4 - und Sulfatbildung durch heterogene Reaktionen im System "Aerosolteilchen- SO_2 - $\text{H}_2\text{O}(\text{Gas})$ -Luft" bei

Temperaturen von 2- 30 °C und relativen Feuchten von 27 - 93 % beschrieben. Die pro Aerosolmasseneinheit gebildete Sulfatmasse nimmt etwa entsprechend den Gleichungen (2) bzw. (3) zu. Für den Staub KI zeigt die Abb. 4 ein typisches Beispiel der Sulfatzunahme als Funktion der Zeit bei 85% relativer Feuchte und 1,6 ppm SO₂-Anfangskonzentration. Die experimentell bestimmte Sulfatmenge erreicht einen Grenzwert - die Reaktionskapazität von etwa 0,12 mg_{SO₄}²⁻/mg_{Ae} - der zwischen zwei nach Haury (1976) bzw. Haury et al. (1978) für den gleichen Staub berechneten Werten liegt. Für die Rechnung wurden die Eingangsdaten im Bereich der Fehlergrenzen variiert und die beiden erhaltenen Extremwerte aufgetragen. Dies beweist, daß die ursprünglich nur aus dem SO₂-Verschwinden berechneten Kapazitäten richtig sind und die Werte anderer Autoren zu niedrig liegen.

Aus dem Zeitverhalten der Kurve erhält man die Bildungsrate $a_0 \approx 1390 \mu\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$ für diese Versuchsbedingungen. Die Rate a_0 gilt vom theoretischen Standpunkt aus nur im linearen Bereich der Kurve in Abb. 4, also bei Reaktionszeiten von etwa 60 Minuten. Berechnet man gemäß (3) eine Kapazität, so erhält man einen Wert von ca. $65 \mu\text{g}_{\text{SO}_4}^{2-}/\text{mg}_{\text{Ae}}$ für $t \leq 65$ Minuten, wenn eine Reaktionshemmung durch die Produkte während der gesamten Reaktionsdauer angenommen wird. Rechnet man bis zu 90 Minuten, so erhält man einen Wert von ca. $75 \mu\text{g}_{\text{SO}_4}^{2-}/\text{mg}_{\text{Ae}}$, der 63 % des Wertes der experimentell bestimmten neugebildeten Sulfatmenge entspricht. In jedem Fall ist die auf diese Weise berechnete Kapazität kleiner als die gemessene. Dies deutet darauf hin, daß die Bedeckung der reaktiven Zentren mit Reaktionsprodukten als hemmender Prozeß für die Sulfatbildung nicht während der gesamten Reaktionsdauer wirksam ist. Wählt man als Beginn für diesen hemmenden Prozeß (d.h. $[1 - (m_{\text{SO}_4}^{2-}/m_{\text{SO}_4}^{\infty 2-})]^2 < t$) den Punkt der experimentellen Kurven, bei dem der quasilineare Anstieg aufhört, so berechnet man für Abb. 4 eine Kapazität von $116 \mu\text{g}_{\text{SO}_4}^{2-} \text{ g}_{\text{Ae}}^{-1}$. Hierbei wird der Wert $m_{\text{SO}_4}^{2-}/m_{\text{SO}_4}^{\infty 2-}$ für $t = 60$ Minuten für die Rechenzeit von $t = 60$ Minuten bis $t = 95$ Minuten eingesetzt.

Die Abb. 20 zeigt für den Kohlekraftwerksstaub K VII (pH = 6,35) die Abhängigkeit der pro Zeiteinheit gebildeten Sulfatmenge von der relativen Feuchte. Sowohl die Kapazität als auch die Reaktionsrate a_0 (bzw. k) steigen in diesem Fall mit der relativen Feuchte an.

Tabelle 6: Reaktionsraten für den Kraftwerksstaub K VII bei verschiedenen relativen Feuchten

r.F. (%)	a_0 ($\text{g}_{\text{SO}_4}^{2-} \text{ g}_{\text{Ae}}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
30	$1,8 \cdot 10^{-3}$
60	$3,5 \cdot 10^{-3}$
82	$7,5 \cdot 10^{-3}$

Verwendet man zur Berechnung der Kapazitäten das oben erwähnte Schema, so erhält man die im Rahmen der experimentellen Genauigkeit ermittelten Werte. Der Kohlekraftwerksstaub K VII enthält zu Beginn der Versuche 0,9% Sulfat, während K I (Abb. 4) zu Beginn nur 0,6% Sulfat enthielt. Der Sulfatgehalt zu Beginn der Versuche ist kein Maß für die Reaktionswirksamkeit der Stäube.

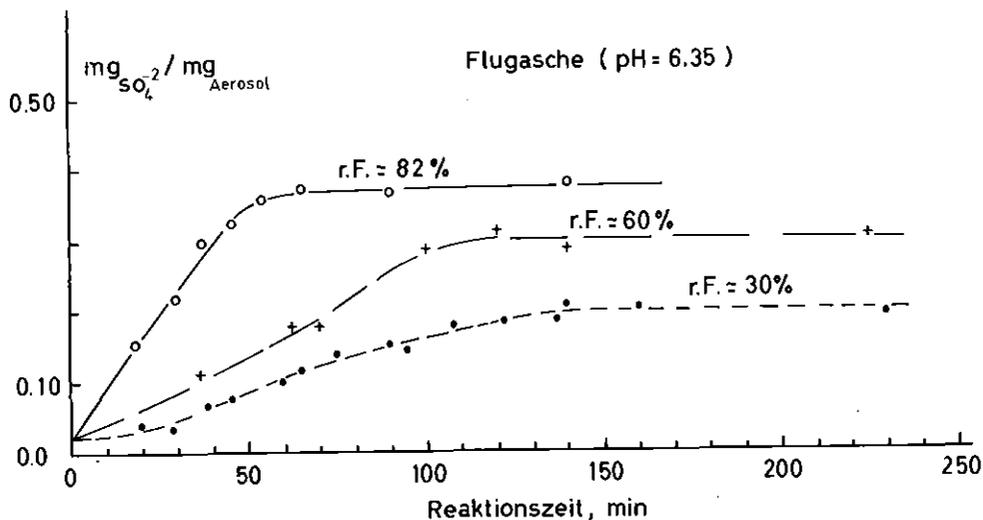


Abb. 20 Die Sulfatmasse als Funktion der Reaktionszeit für den Kohlekraftwerksstaub K VII bei verschiedenen relativen Feuchten ($\bar{c}_{SO_2} = 4,5 \text{ mg m}^{-3}$).

Die bei gleicher relativer Feuchte für K VII bestimmte Kapazität ist etwa dreimal so hoch, während die Reaktionszeit (jeweils bei gleicher SO_2 -Anfangskonzentration $\bar{c}_{SO_2} \approx 4,5 \text{ mg m}^{-3}$) nur 60 Minuten beträgt. Das Verhalten der Reaktionskapazität bei steigender relativer Feuchte ist sowohl für Kohlekraftwerksstäube (pH = 6, pH = 4,7), Zemente (pH = 10,6) als auch künstliche Partikel ähnlich (Abb. 21). In das Bild fügt sich auch das Ergebnis von Haury et al. (1978) ein, deren Meßwerte etwas unterhalb der Kurve für pH = 4,7 liegen. Die unterschiedliche Oxidationswirkung der Stäube hat offensichtlich ihre Ursache im verschiedenen Grad der Acidität bzw. Basizität ihrer Oberflächen(-verbindungen). Die Abb. 22 zeigt den Verlauf der Reaktionskapazität bei gleicher relativer Feuchte und $\bar{c}_{SO_2} \approx 4,5 \text{ mg m}^{-3}$ für Kohlekraftwerksstäube und Zemente.

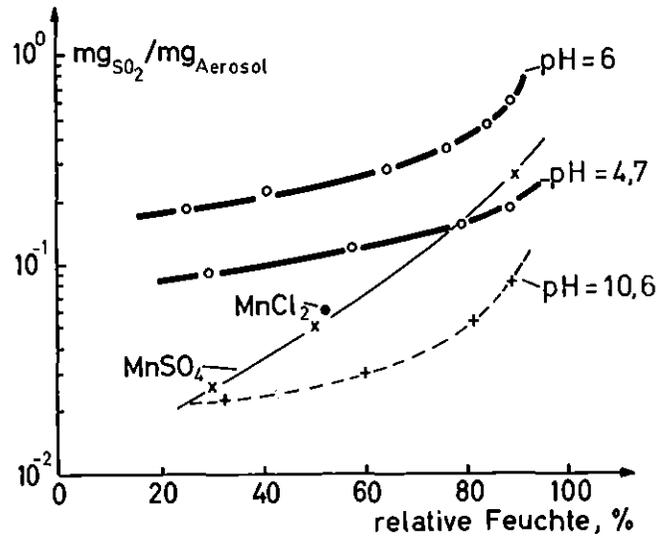


Abb. 21 Die Abhängigkeit der Reaktionskapazität von der relativen Feuchte für Kohlekraftwerksstäube (pH = 4,7, pH = 6), Zementstaub (pH = 10,6) und künstliche Aerosolteilchen.

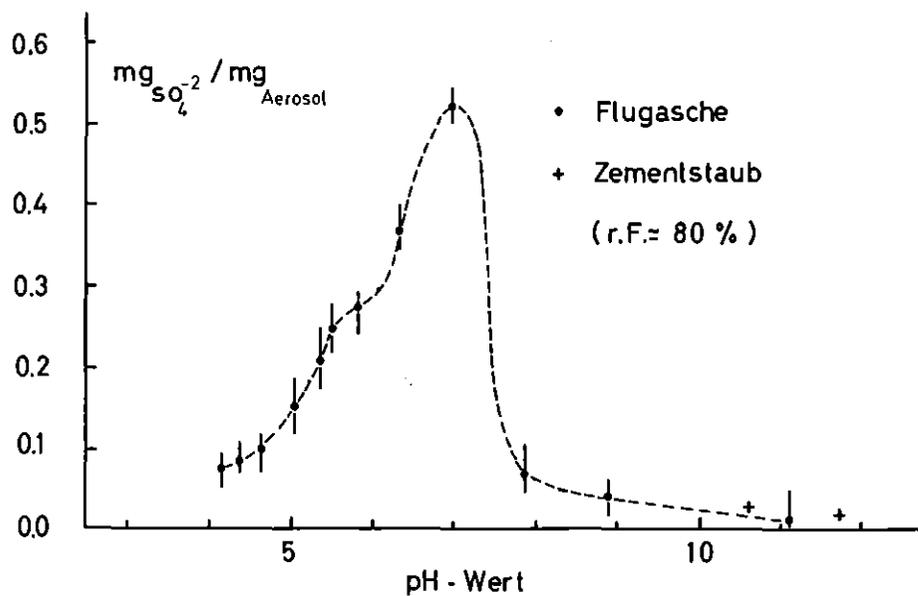


Abb. 22 Abhängigkeit der Reaktionskapazität (d.h. der neu gebildeten Sulfatmenge) vom pH-Wert an der Oberfläche der Kohlekraftwerksstäube zu Beginn der Reaktion mit SO_2

Die jeweils gemittelten Punkte mehrerer Versuche liegen auf einer Kurve, deren Maximum im Bereich $\text{pH} \approx 7$ liegt. Eine einfache Korrelation zwischen neu gebildetem Sulfat und der Katalysatorkonzentration ist nicht nachweisbar. Wird zu Beginn der Reaktion ein gleichzeitig hoher Mangan- und Alkalimetallgehalt (Tab. 3) bei niedrigem Schwefelgehalt ($< 1\%$) angetroffen, so ist der pH-Wert größer als 5,5. Die Proben mit $\text{pH} < 5$ haben oft einen großen Schwefelgehalt. Eine Ausnahme bildet K I mit nur 0,6%. Die Probe mit $\text{pH} = 5,5$ ist aus der mit $\text{pH} = 5,1$ (K III₁) durch Waschen mit destilliertem Wasser und anschließendem Trocknen bei 150°C hergestellt. Eine weitere Probe, die schon beträchtliche Mengen wasserlöslichen Sulfates enthielt ($0,12 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{mg}_{\text{Ae}}$), zeigte besonders bei relativer Feuchte $> 70\%$ einen Anstieg der Sulfatbildung bis zu Werten der Proben mit $\text{pH} \approx 5,5$.

Neben den beschriebenen Versuchen sind Experimente mit Kohlekraftwerksstäuben durchgeführt worden, bei denen mit Hilfe der Beleuchtungsanlage Licht mit sonnenähnlicher Spektralverteilung, wie sie am Boden in ca. 50°N gemessen wird, in die Reaktionskammer gestrahlt wurde. Als Ziel der Untersuchungen war festzustellen, ob z.B. durch Photoanregung von Metalloxiden im UV-Bereich auf den Teilchenoberflächen die Sulfatbildung verändert werden kann. Für derartige Reaktionen kämen z.B. ZnO und vermutlich auch TiO_2 in Frage. Es wurden die 4 Lampen an der Reaktionskammer mit zusammen 7200 cal m^{-2} eingesetzt. Dies entspricht etwa der Globalstrahlung bei 8/8 Stratus im Frühjahr oder Herbst in Hamburg.

Bei den in Abb. 23 gezeigten Ergebnissen fällt auf, daß erst nach einer langen Anlaufzeit von ca. 1 Stunde eine merkliche SO_2 -Oxidation einsetzt, die erst nach ca. 170 Minuten zum Stillstand kommt. Dabei unterscheidet sich die lange Anlaufzeit nicht bei den beiden verschiedenen Versuchsbedingungen. Offensichtlich bewirkt die Lichteinwirkung bei diesem Staub eine Verlangsamung der Reaktion und eine verstärkte Bildung reaktionshemmender Produkte oder den Zerfall reaktiver Zwischenprodukte. Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen wurde für K III₁ (Tab. 3, $\text{pH} = 5,1$) eine Erhöhung der Reaktionskapazität um 18% für solare Einstrahlung bei gleichen Versuchsbedingungen gefunden, wobei die gesamte Reaktionszeit von 70 auf 90 Minuten zunahm und die Reaktionsrate konstant blieb. Allerdings liegen für K III₁ nur 7 experimentelle Daten vor, so daß die Genauigkeit des Ergebnisses bei etwa $\pm 12\%$ liegt. Auf jeden Fall kann eine Erniedrigung der Reaktionskapazität durch die Einwirkung solarer Strahlung für K III₁ ausgeschlossen werden.

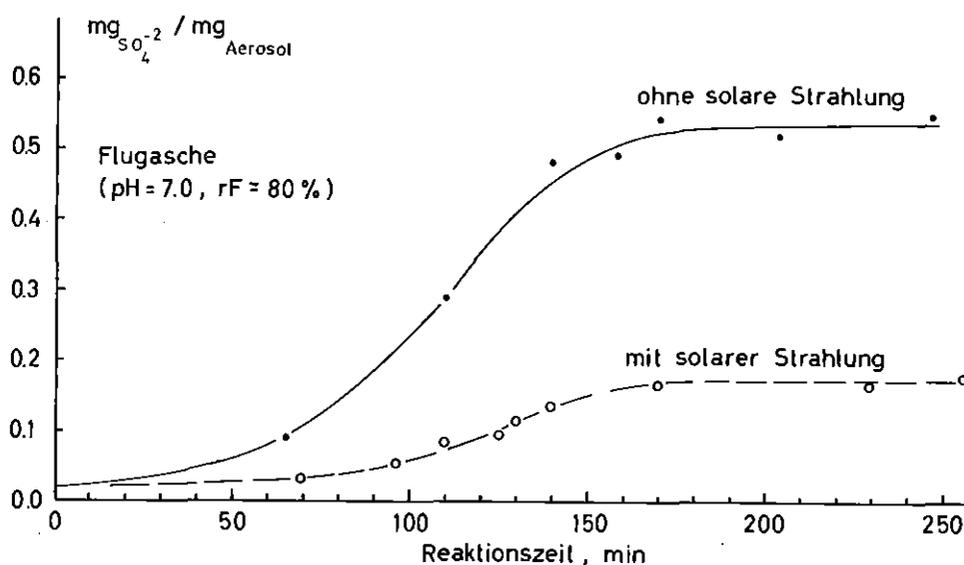


Abb. 23 Der Einfluß solarer Strahlung auf die Reaktionskapazität des Kohlekraftwerksstaubes K VI ($\bar{L}_{SO_2} \approx 4,5 \text{ mg m}^{-3}$).

Vor einer abschließenden Diskussion der Ergebnisse für Kohlekraftwerksstäube und Zemente sollen noch Resultate der H_2SO_4 -Messungen beschrieben werden. Die Schwefelsäuremenge beträgt nach Beendigung der Reaktion mit Kohlekraftwerksstäuben und Zementen etwa 3 - 12 % des Gesamtsulfatanteils (Tab. 6). Da sich H_2SO_4 mit den anwesenden Oxiden, Chloriden und Carbonaten zu Sulfaten umsetzt, hängt es vom Zeitpunkt der Zugabe von Diazomethan zu der Probe ab, welche H_2SO_4 -Menge gaschromatographisch nachgewiesen wird. Eine Versuchsreihe, bei der gleichartige Proben zu unterschiedlichen Zeiten (sofort nach der Probennahme; 1 h, 2 h, 18 h, 1 d, 3 d) mit Diazomethan versetzt und anschließend analysiert wurden zeigte, daß die Umwandlung zu Schwefelsäure offensichtlich schnell vor sich geht. Von der 1. Probe zur 6. Probe ist nur eine Abnahme der H_2SO_4 -Konzentration um 7 % zu beobachten. Somit erfaßt man auch bei nicht sofortiger H_2SO_4 -Analyse den über längere Zeit stabilen H_2SO_4 -Anteil. Eindeutig ist, daß der stabile H_2SO_4 -Anteil mit steigender relativer Feuchte prozentual stärker zunimmt, als der Gesamtsulfatanteil. Für künstliche Partikel wird ein wesentlich höherer H_2SO_4 -Anteil gefunden (Tab. 6). Über das Zeitverhalten der Schwefelsäurebildung liegen nur für die Kohlestäube in Abb. 20 (r.F. = 60 %) und Abb. 23 (r.F. = 80 %) Meßreihen vor. Demnach steigt die freie H_2SO_4 -Menge wesentlich stärker als die Sulfatmasse an, bis sie

am Ende der Reaktion einen konstanten Wert von 7-11 % des Sulfatanteils (entsprechend etwa pH = 2,1-2,7) erreicht. Es waren nur jeweils 6 bzw. 5 Proben für die Schwefelsäurebestimmung bei diesen Meßserien verfügbar, so daß eine Lokalisierung des Anstiegs der H₂SO₄-Konzentration in der Zeitskala nur auf ± 12 Minuten möglich ist. Die Proben wurden jeweils sofort mit Diazomethan versetzt, so daß eine Umsetzung zu Sulfaten unterblieb.

Tab. 7 Reaktionskapazitäten von katalytisch wirksamen Aerosolen bei der SO₂-Oxidation

Aerosolzusammensetzung	Relative Feuchte %	Reaktionskapazitäten	
		/ mgSO ₄ ²⁻ / mg _{Aerosol} / Sulfat	H ₂ SO ₄
MnCl ₂	57	0,04	0,026
FeSO ₄	65	0,013	
MnSO ₄	33	0,02	
MnSO ₄	86	0,106	
NaCl 1:10	55	0,08	
+MnSO ₄ 1:1	55	0,05	
KW-Staub pH=4,7	32	0,05	0,004
KW-Staub pH=4,7	88	0,106	0,013
KW-Staub pH=5,5	40	0,146	0,006
KW-Staub pH=5,5	78	0,20	0,016
Zementstaub pH=10,6	59	0,023	0,0013
Zementstaub pH=10,6	81	0,034	0,004
Ruß (250°C) pH=7,5	35	0,005(3)	
Ruß (250°C) pH=7,5	75	0,005(3)	0,0015
Ruß (250°C) pH=9,5	35	0,0015	
Ruß (250°C) pH=9,5	78	0,0015	
Ruß pH=7,0	40	0,002	0,001
Ruß pH=7,0	83	0,002	

Demnach läßt sich feststellen, daß die am Reaktionsende bestimmten H_2SO_4 -Anteile stabil sind und deutlich über den Werten liegen, die zwischenzeitlich erreicht wurden.

Für Zemente ist dieses Verhalten nicht bestätigt, d.h. der H_2SO_4 -Gehalt bleibt zeitlich konstant.

Die durchgeführten Versuche zur H_2SO_4 - und Sulfatentstehung auf Kohlekraftwerks- und Zementstäuben ergeben also zusammenfassend die folgenden Ergebnisse:

- Die Reaktionskapazitäten sind abhängig von der relativen Feuchte und dem Anteil sowie der Art reaktiver Zentren.
- Die Reaktionskapazität ist für den Bereich $0,05 \text{ mg SO}_2 \text{ m}^{-3} < \overline{SO_2} < 5 \text{ mg m}^{-3}$ unabhängig von der SO_2 -Konzentration.
- Solare Strahlung beeinflußt die Reaktion.
- Eine einfache Korrelation zwischen der Masse des gebildeten Sulfates und der Katalysatorkonzentration ist nicht nachweisbar.
- Aus den experimentellen Ergebnissen (z.B. Abb. 4, 20-23) lassen sich 'overall'-Reaktionsraten a_o berechnen.
- Man erhält $a_o = k \overline{SO_2}^m$ mit $m = 0,5-1,2$. Dabei ist $m \approx 0,9-1,2$ für relative Feuchten ab ca. 75% und $5 \lesssim \text{pH} \lesssim 7$. Für kleinere relative Feuchten gilt $m < 1$ (r.F. $\approx 30\%$, $m \approx 0,55$; r.F. $\approx 55\%$, $m \approx 0,7$).
- Mit den Reaktionsraten a_o läßt sich die gemessene Kapazität berechnen, wenn gegen Reaktionsende eine Behinderung der Reaktion durch die Entstehung der Produkte berücksichtigt wird.

Die Gleichung (3) läßt sich somit schreiben als

$$\frac{1}{m_{\text{Aerosol}}} \frac{d}{dt} m_{SO_4}^{2-}(t) = k \cdot \overline{SO_2}^m \left(1 - \frac{m_{SO_4}^{2-}}{m_{SO_4}^{2-\infty}}\right)^2 \quad (3)$$

Alle weiteren Parameterabhängigkeiten der Reaktion sind in k enthalten. Wegen der bisher nur groben Kenntnis der Wasseraufnahme der Partikel mit steigender relativer Feuchte läßt sich a_o nicht weiter parametrisieren. Allerdings liegen jetzt Tabellenwerte a_o vor, mit denen der Einfluß heterogener Reaktionen beim SO_2 -Abbau in der Atmosphäre berechnet werden kann (siehe 4.4).

Die gefundene pH-Wertabhängigkeit der Reaktionskapazität (Abb. 22) und von a_o (Abb. 24) zeigt, daß mehrere Interpretationen des Reaktionsablaufes möglich sind.

Die zur Berechnung von a_o bzw. k verwendeten Gleichungen (3) bzw. (3') beschreiben die Kinetik der Gesamtreaktion, geben jedoch keinen endgültigen Hinweis auf die die Kinetik bestimmenden Einzelschritte. Aus den experimentellen Ergebnissen läßt sich die Abhängigkeit der Reaktion von der SO_2 -Konzentration und das Auftreten einer reaktionshemmenden Reaktion mit Sicherheit feststellen.

Die Beziehung $a_o = k \overline{SO_2}^m$ läßt sich interpretieren, wenn man einen vereinfachten SO_2 -Adsorptionsmechanismus an den Partikeloberflächen betrachtet. Ist die Bedeckung der Oberflächen mit SO_2 gering, so entspricht dies dem linear ansteigenden Bereich der Adsorptionsisotherme nach Langmuir. Bei einer Reaktion des Typs $A \xrightarrow{K} B$ (K = Katalysator) ist die Konzentration $K \cdot A$ an der Oberfläche und damit die Reaktionsrate proportional zur Konzentration von A im Trägergas, d.h. die Reaktion ist von 1. Ordnung. Ist die Oberfläche der Partikel völlig mit dem Ausgangsprodukt A belegt, so entspricht dies dem Sättigungsbereich der Adsorptionsisotherme, d.h. die Reaktionsrate ist dann unabhängig von \overline{A} und die Reaktion ist von 0. Ordnung. Bei zunehmender relativer Feuchte wird $m \approx 1$, d.h. die Reaktionsrate ist proportional zu $\overline{SO_2}_o$. Bei geringer Feuchte geht die SO_2 -Aufnahme offensichtlich schon in den Sättigungsbereich über (für $4-5 \text{ mg}_{SO_2} \text{ m}^{-3}$). Demnach muß a_o einen Grenzwert bei höheren SO_2 -Konzentrationen besitzen, der mit steigender relativer Feuchte anwächst.

Sowohl die Reaktionsrate (Abb. 24) als auch die Reaktionskapazität (Abb. 21) steigen mit der relativen Feuchte an, wobei der Grad der Acidität bzw. der Basidität die Stärke der Zunahme bestimmt. Aus der gebildeten Schwefelsäuremenge lassen sich jeweils pH-Werte im Bereich $\text{pH} = 1,8-2,7$ bei Erreichen der Reaktionskapazität berechnen. Diese Werte entsprechen etwa $\text{pH} = 2$, bei dem eine katalytische Sulfatbildung in Lösungen gestoppt werden sollte (Junge und Ryan, 1958). Es ist keine Temperaturabhängigkeit der Oxidationsraten oder der Kapazitäten nachweisbar. Vergleicht man die experimentellen Befunde mit den möglichen Oxidationsmechanismen in wässrigen Lösungen (z.B. Barrie and Georgii, 1976; Beilke und Gravenhorst, 1978; Beilke, 1980; Freiberg, 1974; Hayon et al., 1972; Schmidkuntz, 1963) und auf Festkörperoberflächen (z.B. Koballa und Dudukovic, 1977; Lin and Lunsford, 1975; Morrison, 1977; Pearce and Lunsford, 1978), so zeigen sich Gemeinsamkeiten in den unterschiedlichen Oxidationsmechanismen. Bei den unterschiedlichen Mechanismen treten jeweils die gleichen Zwischenträger der Reaktion O_2^- , HO_2 , SO_3^- , SO_4^- , $S_2O_4^-$, $S_2O_5^-$ sowie Metallkomplexverbindungen $(Me^{+x} (Y)_3)^{-(6-x)}$ mit $Y = SO_3^{2-}$ oder HSO_3^- auf. Da jedoch die Bildungs- und Zerfallraten einzelner Reaktionszwischenträger in wässrigen Lösungen

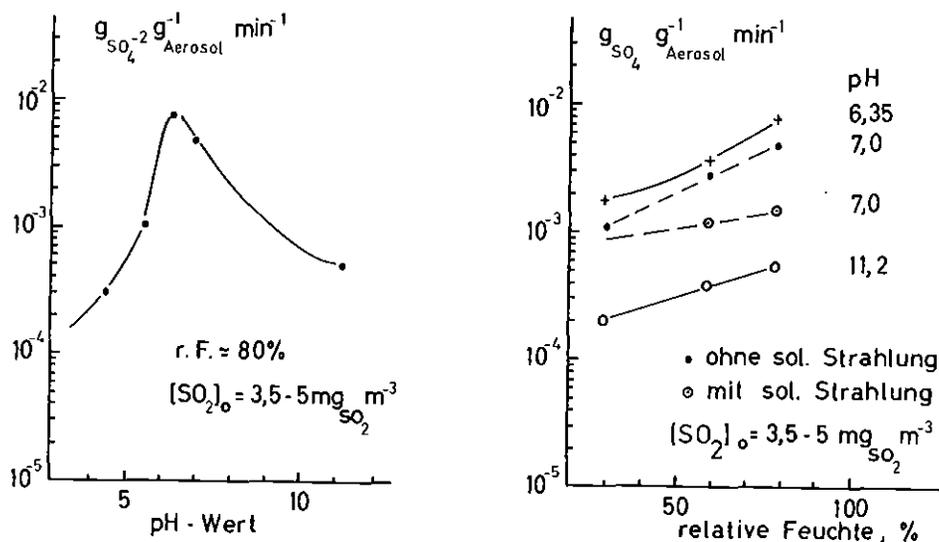


Abb. 24 Die Abhängigkeit der Reaktionsrate a_0 vom pH-Wert und der relativen Feuchte für Kohlekraftwerksstäube

von Elektrolyten bzw. deren Verhalten an einer Lösungs-Festkörper-Grenzfläche nur z.Teil bekannt ist, lassen sich die experimentellen Ergebnisse nur qualitativ deuten. Folgt man der Argumentation von Barrie und Georgii (1976) bzw. Beilke (1980) gemäß den Ergebnissen von Schmidkuz (1963), so läßt sich die Existenz eines Maximums der Reaktionskapazität und von a_0 (Abb. 20, 24) durch die katalytische SO_2 -Oxidation von Sulfitionen in Mn (oder Fe)-haltigen wässrigen Lösungen deuten. Der Oxidationsmechanismus verwendet die Radikale HO_2 und SO_3^- als Zwischenträger, die durch Reaktionen der Komplexe $(\text{Me}^{+x}(\text{Y}))^{-(6-x)}$ mit O_2 und SO_3^{2-} entstehen. Die Oxidation stoppt für $\text{pH} \leq 2$, da dort die Konzentration von HSO_3^- - vor allem aber SO_3^{2-} - sehr niedrig ist. Außerdem sinkt mit fallendem pH-Wert die SO_2 -Adsorptionsrate. Die Konzentration der für die Reaktion gemäß Barrie und Georgii (1976) notwendigen SO_3^{2-} -Ionen ist für $\text{pH} \leq 5$ sehr niedrig. Möglicherweise laufen in diesem Bereich auch Reaktionen analog dem Backstrom-Mechanismus (z.B. $\text{SO}_5^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HSO}_5^- + \text{SO}_3^-$) ab, ebenfalls im Einklang mit dem Maximum der Rate bei $\text{pH} \approx 7$. Bei niedrigen pH-Werten ist auch die Produktion von HO_2 wegen der ebenfalls niedrigen Bildungsrate von O_2^- aus O_2 minimal (die Löslichkeit von O_2 bei $\text{pH} \approx 2$ ist nur um ca. 60% erniedrigt). Für hohe pH-Werte von 13-14 sind die jeweiligen Kettenträger existent, jedoch verläuft die Bildung von HO_2 sehr langsam. Deshalb muß im Bereich $2 \leq \text{pH} \leq 13$ ein Maximum der Reaktionskapazität und von a_0 bzw. k existieren.

Für Zementstäube erhält man veränderte Bedingungen, da die Reaktionen bei $\text{pH} = 10,8 - 12$ beginnen, aber nur bis $\text{pH} = 8 - 9,4$ ablaufen. Die Ursache liegt vielleicht in der Bildung von wasserunlöslichen Sulfaten auf den Teilchenoberflächen, so daß eine Pufferwirkung von Ca^{2+} und Mg^{2+} nicht wirksam ist. Eine andere Ursache wäre das Ausfallen des - in geringerer Konzentration als bei den Kohlekraftwerksstäuben mit $\text{pH} \ll 7$ - vorhandenen Mangans als Komplex in basischen Lösungen, so daß hierdurch die Reaktion von Anfang an behindert würde. In diesem Fall kommt es also nicht zu der für basische Aerosole vermuteten höheren Kapazität gegenüber sauren Teilchen (Runca - Köberich, 1979), sondern es ist genau umgekehrt.

Bei den Versuchen zum Einfluß solarer Strahlung auf die Sulfatbildungsrate findet man neben der chemischen auch eine physikalische Änderung des ursprünglichen Aerosolsystems "Kohlekraftwerksstaub", da submikroskopische Teilchen aus der Gasphase entstehen. Am Ende der Versuche liegt eine bimodale Verteilung mit Partikeln im Bereich $0,1 \lesssim D \lesssim 4 \mu\text{m}$ (Abb. 25) vor. Ein Teil des Sulfates bei der Filteranalyse stammt von den Partikeln mit $D \leq 0,3 \mu\text{m}$ und wurde bei der Berechnung der Reaktionskapazität abgezogen. Die Bestimmung des Massenanteils erfolgte über die Auswertung der Elektronenmikroskopieaufnahmen, wobei die Dichte von Na_2SO_4 verwendet wurde. Die Sulfatschicht auf den Partikeln mit $D > 0,8 \mu\text{m}$ kann durch Kondensation von H_2SO_4 -Dampf oder durch Koagulation mit Sekundärteilchen entstanden sein. Die Modellrechnungen mit dem Programm PARADISEKO IIIb (Bunz 1980) zeigen, daß der Beitrag durch Koagulation mit Sulfatteilchen (Durchmesser $D < 0,3 \mu\text{m}$) zur Sulfatbildung auf den Kohlekraftwerkstäuben ($D > 0,8 \mu\text{m}$) maximal nur etwa 10-15 % des Beitrages der heterogenen SO_2 -Oxidation beträgt. Der überwiegende Einfluß der heterogenen Reaktion auf die Sulfatbildung, auch bei solarer Einstrahlung, ist durch die unterschiedlichen Ergebnisse für zwei chemisch verschiedene Stäube (K VII, $\text{pH} = 6,35$; K III₁, $\text{pH} = 5,1$) bewiesen. Für K III₁ ergab sich eine Erhöhung der Sulfatmasse um 18 %, im Gegensatz zu der Reduzierung bei K VII (Abb. 23), für jeweils gleiche Massen- und Gaskonzentrationen. Interessant ist der Einfluß der Strahlung auf die a_0 -Kurven in Abb. 24. Die Kurven ohne und mit Bestrahlung gehen für geringe relative Feuchten ineinander über. Möglicherweise beruht die geringere Zunahme von a_0 bei steigender relativer Feuchte auf einer Reduzierung der relativen Feuchte über den Teilchen infolge der Erwärmung durch die einfallende Strahlung. Der Kohlekraftwerksstaub bei dem die Reduzierung der Kapazität und von a_0 beobachtet wurde hat eine braune Farbe und absorbiert merklich Strahlungen.

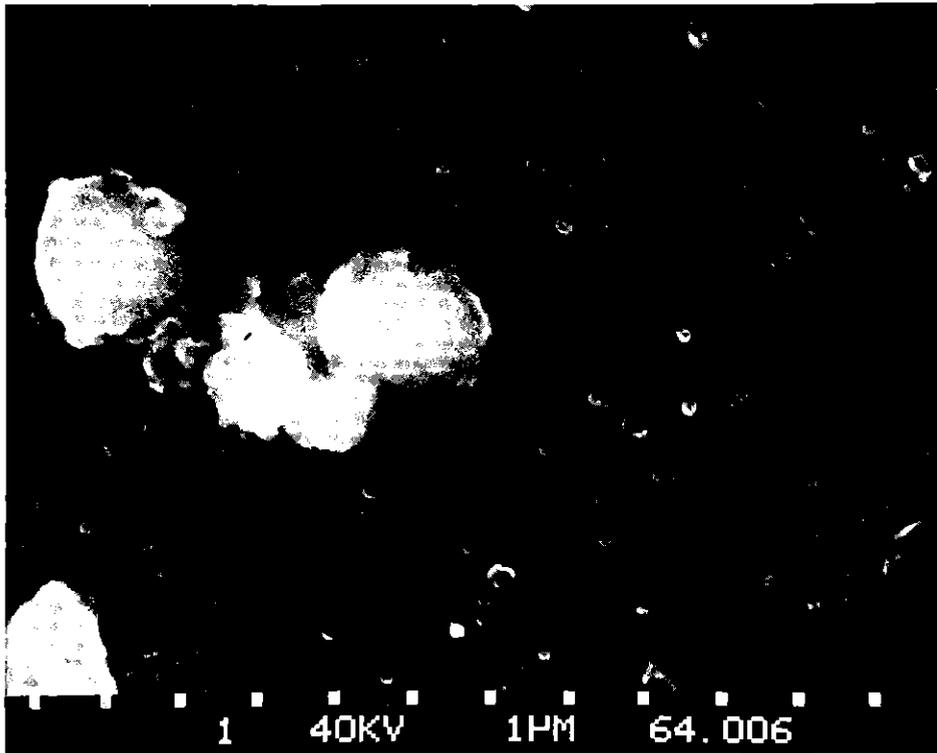


Abb. 25 Eine Partikelprobe aus Versuchen, bei denen Teilchen aus der Gasphase gebildet wurden.

der Wellenlänge $\lambda < 0,5 \mu\text{m}$ (Andre et al., 1981; Wyatt, 1980). Die lokale Feuchteerniedrigung würde eine höhere H^+ -Konzentration der Elektrolytlösung auf den Teilchenoberflächen zur Folge haben, so daß sowohl die SO_2 -Adsorption als auch die Produktion von Reaktionszwischenträgern reduziert wäre. Als Folge nimmt der pH-Wert ab, so daß in diesem Fall sowohl die SO_2 -Aufnahme als auch die Produktion der Reaktionskettenträger reduziert ist.

4.3.6 Die Sulfatbildung auf Rußen

Nach Novakov et al. (1974) ist Kohlenstoff mit ca. 50% der Gesamtpartikel-emission das häufigste Element, wobei etwa 80% davon als Ruß vorliegen sollen. Deshalb erschien es sinnvoll, mit den vorhandenen experimentellen Methoden verschiedene Ruße zu untersuchen, zudem deren mögliche reaktive Oberfläche wesentlich größer ist als diejenige der Kohlekraftwerks- und Zementstäube.

Die Bildung von Schwefelsäure und Sulfaten wurde auf Rußen mit basisch wirkenden Oberflächenverbindungen untersucht. In Abb. 26 ist die Oberfläche einer Rußschicht (Elftex, Tab. 2) vor der Reaktion mit SO_2 abgebildet. Die Abb. 27 zeigt eine Rußschicht, nachdem die Reaktion beendet ist. Es ist deutlich die Veränderung der Oberfläche durch die Sulfatbildung zu erkennen. Der Ruß Elftex

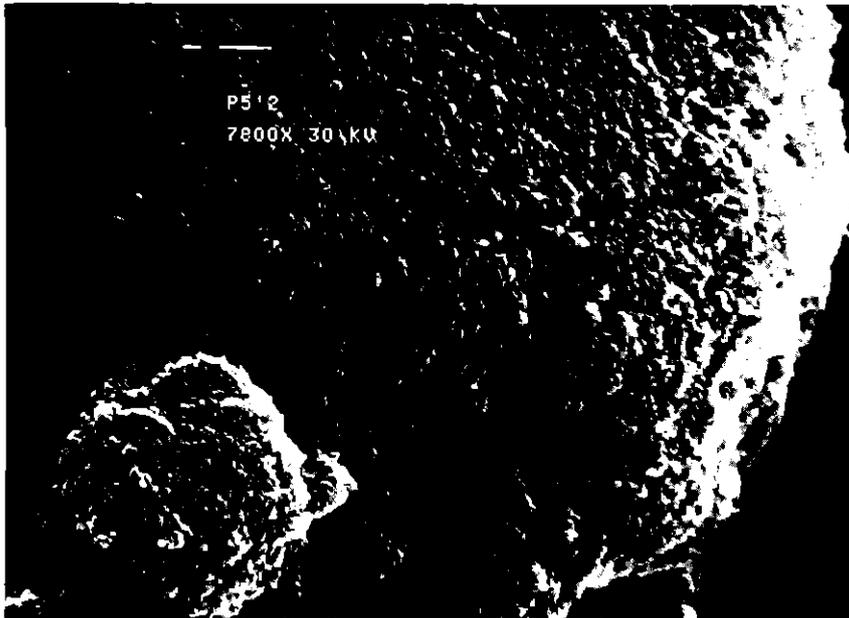


Abb. 26 Die Oberfläche einer mit Ruß (Elftex) bedeckten Trägerplatte vor der Reaktion mit SO_2

(pH = 7,0) hat eine Reaktionskapazität von $0,002 \text{ mg}_{\text{SO}_4^{2-}}/\text{mg}_{\text{Aerosol}}$ (Tab. 6). Die Sulfatbildung zweier Ruße mit verschiedenem pH-Wert (Tab. 2, 3) ist in Abb. 28 in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Offensichtlich hat sowohl die Existenz basischer Oberflächenverbindungen als auch die Vorbehandlung der Ruße einen Einfluß auf die Sulfatbildungsrate.

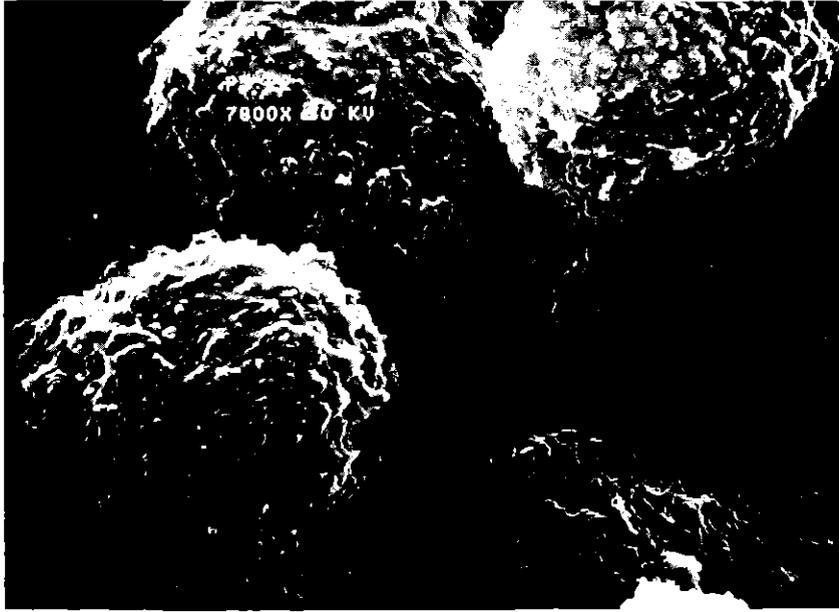


Abb. 27 Die Oberfläche einer mit Ruß (Elftex) bedeckten Trägerplatte nach der Reaktion mit SO_2

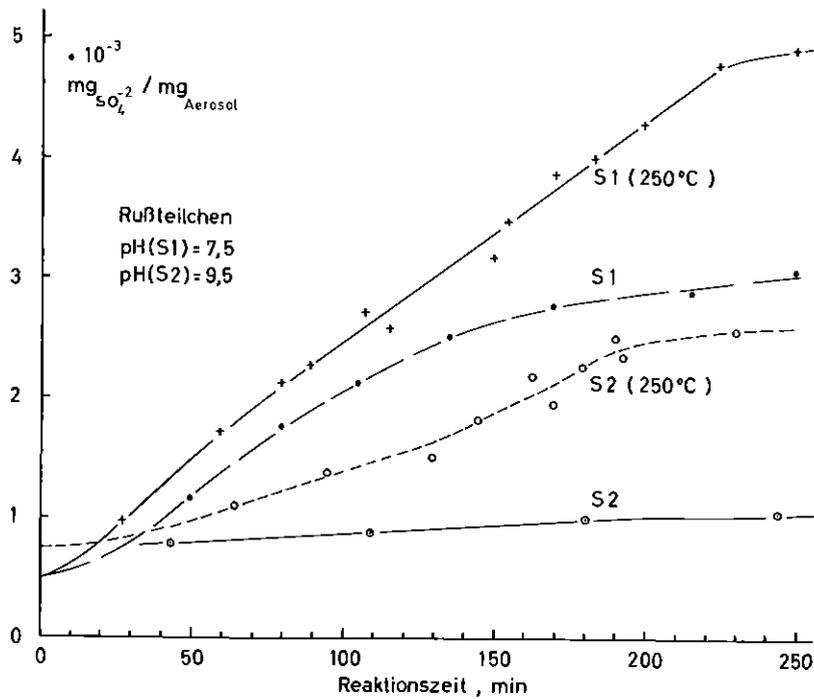


Abb. 28 Bildung von Sulfat als Funktion der Zeit und der Vorbehandlung für zwei verschiedene Ruße (Tab. 2, 3 und 6)

Eine Abhängigkeit der Reaktionskapazität von der relativen Feuchte ist unterhalb r.F. = 90 % nicht feststellbar.

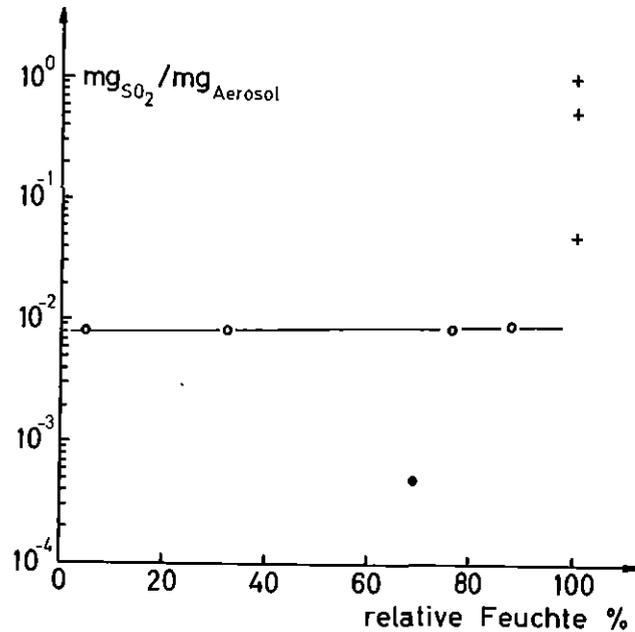


Abb. 29 Die Reaktionskapazität für verschiedene Ruße als Funktion der relativen Feuchte (pH=7,5, o; pH=9,5, ●; Werte von Chang et al. (1978) +)

Die Oberflächen der untersuchten Ruße haben neutralen bis basischen Charakter (Tab. 2). Ihre Reaktionskapazität steigt offensichtlich mit fallendem pH-Wert im Bereich $6,5 < \text{pH} < 10$. Eine Feuchteabhängigkeit der Reaktionen im Bereich $20 \% < \text{relative Feuchte} < 90 \%$ ist nicht meßbar. Die entstandenen Sulfate dürften sich u.a. durch Reaktionen von H_2SO_4 mit Na, K, Mg, Ca und Al bilden, da die Ascherückstände vorwiegend auf den Teilchenoberflächen angelagert sind (Tab. 3). Die erheblichen Unterschiede zwischen den Reaktionskapazitäten der Ruße S I und S II werden vermutlich durch die Formänderung der Partikel bei der Schwefelsäurebildung mit beeinflusst. Die spezifische Oberfläche verkleinert sich für S I von ca. $220 \text{ m}^2/\text{g}$ auf etwa $20 - 30 \text{ m}^2/\text{g}$, so daß nur ca. $9 - 14 \%$ der BET-Oberfläche tatsächlich an der Sulfatbildung teilnehmen. Diese (gegenüber dem vorläufigen Abschlußbericht vom Januar 1980) neuen Ergebnisse besagen, daß möglicherweise auf der gesamten Oberfläche von S I etwa das 10-fache an Sulfat gebildet werden könnte, d.h. die tatsächliche Reaktionskapazität würde $0,05 \text{ mg}_{\text{SO}_4^{2-}}/\text{mg}_{\text{Aerosol}}$ betragen. Dieser Effekt der Reduzierung der reaktiven Oberfläche durch die Formänderung läßt sich auch für die Ruße (Elftex 5 (gemessene Kapazität von $2 \cdot 10^{-3} \text{ mg}_{\text{SO}_4^{2-}}/\text{mg}_{\text{Aerosol}}$) und Sterling MT (S 2) mit $2 \cdot 10^{-4}$ bzw. $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mg}_{\text{SO}_4^{2-}}/\text{mg}_{\text{Aerosol}}$ (Tab. 7, Abb. 28 und 29) berücksichtigen. Wie für den Ruß S I, so erhält man aus den Elektronenmikroskopaufnahmen die Teilchen-(Agglomerat)größe und den ungefähren Anteil der reaktiven Oberfläche. Er beträgt für Elftex etwa

30-40% und für Sterling MT 100%. Somit berechnet sich die maximale Reaktionskapazität für Elftex zu ca. $56,6 \cdot 10^{-3} \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{mg}_{\text{Aerosol}}$ und für Sterling MT zu $2 \cdot 10^{-4} \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{mg}_{\text{Aerosol}}$ bzw. $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{mg}_{\text{Aerosol}}$ für 250 °C.

Normiert man die erhaltenen Werte auf 1 m² reaktive Fläche, so erhält man folgende Werte für alle untersuchten Aerosole (KW-Staub: spez. Oberfl. 5 m² g⁻¹, Zement: spez. Oberfl. 10 m² g⁻¹):

Tab. 8 Die Reaktionskapazität pro m²

Aerosol		Kapazität pro m ² $\left[\frac{\text{gSO}_4^{2-}}{\text{g}_{\text{Aerosol}}} \cdot \text{m}^{-2} \right]$
KW Staub,	pH=4	$1,4 \cdot 10^{-2}$
KW Staub,	pH=7	$1,0 \cdot 10^{-1}$
KW Staub,	pH=9	$8 \cdot 10^{-3}$
Zement,	pH=10,6	$6 \cdot 10^{-3}$
Ruß,	pH=7,0	$8,9 \cdot 10^{-5}$
Ruß,	pH=7,5	$2,2 \cdot 10^{-4}$
Ruß,	pH=9,5	$2,8 \cdot 10^{-5}$
(Ruß,	pH=5	$\sim 5,3 \cdot 10^{-5}$)

Offensichtlich liegt ein Maximum der Reaktionskapazität pro m² für die untersuchten Ruße im gleichen pH-Wertebereich wie für die anderen Stäube (Abb. 22). Die Kapazität pro m² fällt mit dem Anteil an Na, K, Cl, Ca und Al für die drei Ruße (Tab. 3). Insgesamt ist die Reaktionskapazität pro m² für die untersuchten Ruße etwa um den Faktor 30 - 3500 kleiner, als für Kohlekraftwerksstäube und Zemente. Die maximale Sulfatmenge auf einzelnen Rußteilchen variiert nach den Versuchen etwa um den Faktor 5 - 8, so daß die pro Teilchen gebildete Sulfatmenge bei ca. $0,04 \text{ gSO}_4^{2-}/\text{g}_{\text{Aerosol}}$ liegen kann. Dies entspricht etwa den Ergebnissen der Messungen an atmosphärischen Teilchenproben mit Hilfe von energiedispersiven oder wellenlängendispersiven Spektrometern (z.B. auch Russel, 1978; Andre et al. 1981). Die Feuchteabhängigkeit der Reaktion (Abb. 29) steht im Einklang mit der äußerst geringen Wasseraufnahme der Ruße (Tab. 2) unterhalb 90 % relativer Feuchte (Hänel 1980). Die Reaktionsraten a_0 für Ruße aus diesen Experimenten (Abb. 28) ergeben sich zu $a_0 = 2,7 \cdot 10^{-5} \frac{\text{gSO}_4^{2-}}{\text{g}_{\text{Aerosol}}} \text{min}^{-1}$ für

Vulcan XC-72R (S 1) und $1 \cdot 10^{-5} \text{ gSO}_4^{2-} \text{ gAerosol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ für Sterling MT. Die Reaktionsrate a_0 steigt linear mit zunehmender SO_2 -Konzentration von $\overline{[\text{SO}_2]}_0 = 2 \text{ mg/m}^{-3}$ bis 5 mg/m^{-3} für Vulcan XC-72R von $2,7 \cdot 10^{-5}$ auf $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ gSO}_4^{2-} \text{ gAerosol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ an. Diese Zunahme ist etwas stärker als von Britton und Clarke (1980) gemessen, liegt aber im gleichen Größenbereich. Es wurde in Übereinstimmung mit Britton und Clarke (1980) keine Abhängigkeit der Kapazität von $\overline{[\text{SO}_2]}_0$ gefunden.

4.3.7 Vergleich mit Ergebnissen anderer Autoren

In der Abb. 30 sind eigene Ergebnisse (5) der Feuchteabhängigkeit von Reaktionskapazitäten verschiedener Aerosolsysteme mit denen anderer Autoren verglichen.

Betrachtet man die künstlichen Partikel NaCl und MnCl_2 , so fällt auf, daß die Werte (3) von Cheng et al. (1971) jeweils um den Faktor 10 niedriger sind, als eigene Messungen. In der Arbeit von Cheng et al. wurden die Teilchen auf inerten Filtern abgeschieden und einer SO_2 -haltigen feuchten Atmosphäre ausgesetzt. Wie einige eigene Versuche mit einer vergleichbaren geometrischen Anordnung zeigten, sind die Reaktionszeiten bei diesen Versuchen länger, die Kapazitäten gegenüber den Versuchen mit luftgetragenen Teilchen um den Faktor 7 - 12 kleiner, wenn nicht mit sehr niedrigen Durchflußraten gearbeitet wird. Offensichtlich behindert schon das Filter die diffusionsbestimmte SO_2 -Aufnahme der Teilchen, von denen eine Teiloberfläche überhaupt nicht an der Reaktion teilnimmt. Sind die Partikel zu dicht gepackt, so wird die Reaktion stärker behindert. Zum luftgetragenen Zustand vergleichbare (maximal um den Faktor 1,3 - 1,6 zu kleine) Kapazitäten erhält man nur, wenn das SO_2 -beladene Gas durch dünn belegte Filter mit sehr geringer Geschwindigkeit hindurchgesaugt wird.

Wegen der zu dichten Teilchenpackung erhielten Liberti et al. (1978) (K(6)) auch für den von Hauray et al. (1978) untersuchten Kohlekraftwerksstaub K(2) um den Faktor 10^4 zu niedrige Werte. Bei den Versuchen von Judeikis et al. (1978) dürfte zum einen der verwendete Staub K(1) - es wurden Teilchenproben aus E-Filtern untersucht - wegen des wesentlich höheren Sulfatgehaltes dieser Partikel schon einen sehr niedrigen oder hohen pH-Wert am Reaktionsanfang (Abb. 22) besitzen, so daß weniger SO_2 abgebaut wird. Außerdem beeinflusst erneut die Geometrie

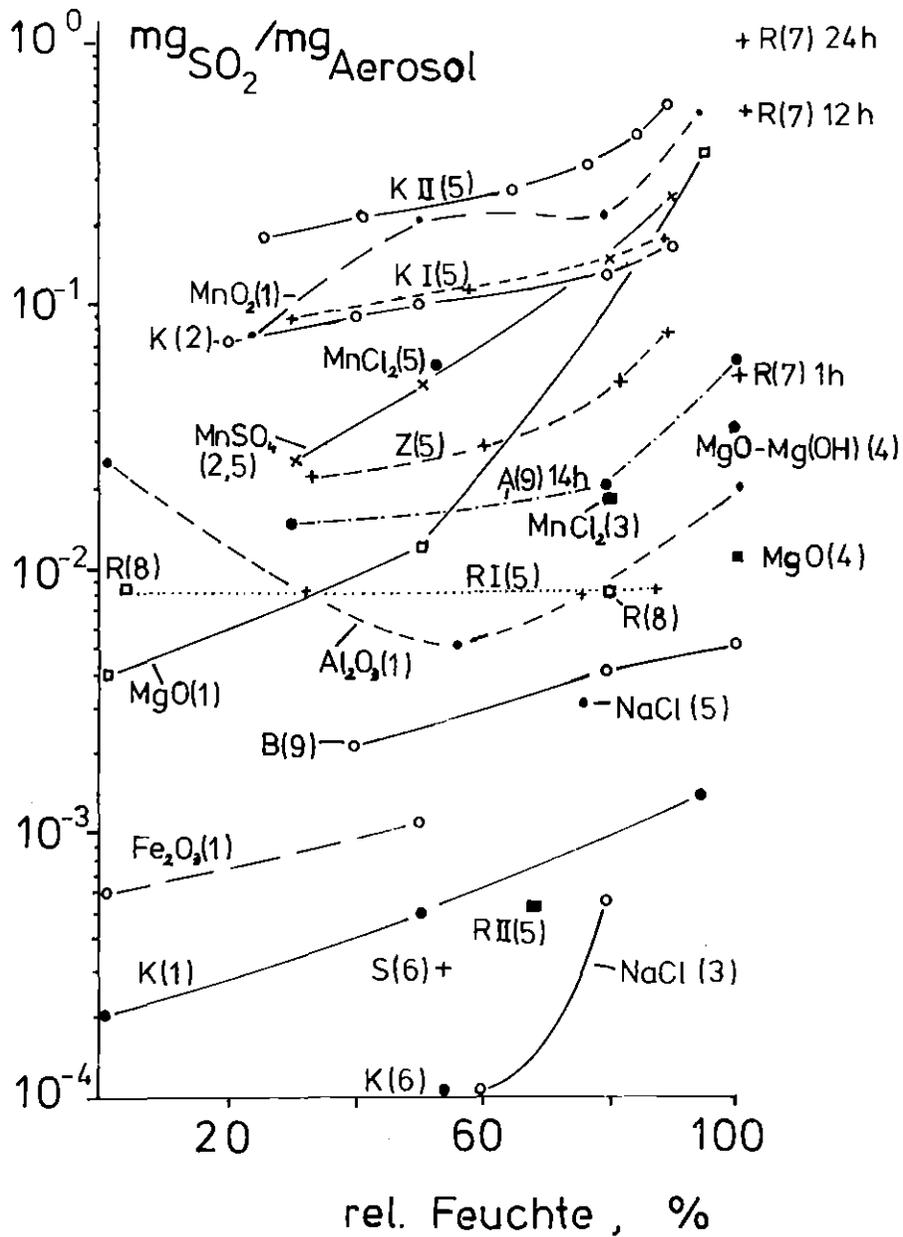


Abb. 30 Gemessene Reaktionskapazitäten verschiedener Aerosolsysteme
 R = Ruß; K = Kohlekraftwerksstaub; Z = Zement P35;

- | | |
|---------------------------|----------------------------|
| (1) Judeikis et al. 1978; | (2) Haury et al. 1978; |
| (3) Cheng et al. 1971; | (4) Lin u. Lunsford, 1975; |
| (5) Dlugi u. Jordan; | (6) Liberti et al. 1978; |
| (7) Chang et al. 1978; | (8) Britton u. Clark 1979; |
| (9) Runca-Köberich, 1979 | |

der Versuchsanordnung die Ergebnisse. Die Proben werden jeweils auf der Wand eines Reaktionsrohres aufgetragen, das parallel zur Partikelschicht von SO_2 -haltigem Gas durchströmt wird. Dabei nehmen offensichtlich nur die oberen Partikel an der Reaktion mit SO_2 teil, so daß bei der Bestimmung der Kapazitäten auch nicht-sulfathaltige Masse in den Quotienten eingeht und zu niedrigen Werten berechnet werden.

Das Feuchteverhalten der Sulfatbildung an Kohlekraftwerkstäuben in Rauchfahnen (Mamane u. Püschel, 1979), entspricht auch quantitativ den Werten K(2), KI(5) (pH=4,7) und KII (5) aus diesen Laborversuchen, d.h. in diesen Fällen lassen sich nur die Ergebnisse von Smogkammerexperimenten in realistischer Weise auf die Atmosphäre übertragen.

Die Ergebnisse für Rußpartikel sind - betrachtet man die Unterschiede zwischen den eigenen Ergebnissen (RI(5)) sowie den Werten R(8) und den Daten R(7) von Chang et al. (1978) - sehr verschieden. Die quantitative Übereinstimmung der Kapazitäten für R(8) (Flammruß) und RI (5) (thermischer Ruß) läßt sich aus der vergleichbaren chemischen Zusammensetzung, des pH-Wertes, der Partikelformen und -größen sowie der spezifischen Oberflächen erklären. In beiden Fällen wurde die H_2SO_4 - und Sulfatbildung auf den Rußpartikel im luftgetragenen Zustand untersucht.

Die Versuche von Chang et al. (1978) sind mit Rußen (R(7)) großer spezifischer Oberfläche ($520 \text{ m}^2/\text{g}$) in wässrigen Lösungen bei pH = 1,5 - 7,5 durchgeführt worden. Die Reaktionskapazitäten sind etwa um den Faktor 10 oder mehr höher als bei den ebenfalls in wässrigen Lösungen durchgeführten Versuchen von Zuckmantel et al. (1979). Die beiden Versuchsgruppen unterschieden sich also durch den Bereich der relativen Feuchte (ca. 5 - 85% und 100%) und des pH-Wertes. Die hydrophilen Partikelagglomerate ziehen sich in Wasser nicht zu klumpenförmigen Partikeln zusammen, wie dies z.T. im luftgetragenen Zustand beobachtet wird. Außerdem diffundieren die wasserlöslichen Reaktionsprodukte von der reaktiven Oberfläche der Ruße in die wässrige Lösung, so daß die Sulfatbildung erst nach längerer Zeit durch die Adsorption von Produkten an den reaktiven Zentren (Abb. 5) oder durch andere reaktionshemmende Prozesse begrenzt wird. Die Unterschiede zwischen beiden Systemen lassen einen Vergleich des chemischen Verhaltens der Ruße ohne weitere ausführliche Untersuchungen nicht zu. Dabei muß auch beachtet werden, daß über das Auftreten atmosphärischer Rußpartikel und ihre chemische Zusammensetzung zu wenig bekannt ist, so daß die für Ruße vorliegenden Ergebnisse nicht in allgemeiner Weise auf die Atmosphäre übertragen werden können. Es ist bekannt, daß bisher nur wenige sehr

schwefelreiche Rußteilchen gefunden wurden, während der größte Teil Schwefelmengen enthält, die etwa $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2} \text{ mg}_{\text{SO}_4} / \text{mg}_{\text{Ae}}$ entsprechen. In Regenwasserrückständen beträgt der Rußgehalt im Massenanteil unlöslicher Substanz außerhalb städtischer Gebiete oft weniger als 0.5 %, während er in Nebel- und Wolkenwasserrückständen maximal etwa 1 - 1,5 % Massenanteil ausmachen sollte (Andre, Dlugi, Schnatz 1981). Nach Chang et al. (1978) reichen ca. $10 \mu\text{g m}^{-3}$ Ruß aus, um in Wassertropfen Sulfatkonzentrationen bis zu $50 \mu\text{g m}^{-3}$ zu erzeugen und bis zu 100 % des vorhandenen SO_2 (0,01 ppm) umzusetzen. Bisher sind aber in der Atmosphäre außerhalb von Städten nur etwa $0,1 - 2 \mu\text{g m}^{-3}$ Ruß gemessen worden (Andre, Dlugi, Schnatz 1981; Andrea 1979; Weiss et al. 1978). In städtischen Gebieten wurden allerdings Konzentrationen bis ca. $30 \mu\text{g}$ festgestellt (z.B. Puxbaum, 1979). Deshalb dürften die von Chang et al. berechneten globalen Werte - außer vermutlich für Industriegebiete - um den Faktor 10-15 zu hoch sein und damit im Bereich anderer Prozesse liegen.

Die von Middleton et al. (1980) durchgeführten modelltheoretischen Abschätzungen zeigen, daß die heterogene katalytische Oxidation des SO_2 an Teilchenoberflächen vor allem bei geringer solarer Einstrahlung die Sulfatbildungsrate bestimmt. Die in dieser Arbeit gefundenen Abbauraten und Reaktionskapazitäten erhöhen den Beitrag der heterogenen Reaktion zum SO_2 -Abbau im genannten Simulationsmodell vor allem bei relativen Feuchten ab 80 %. Da in der vorliegenden Arbeit gezeigt wurde, daß die Oberflächeneigenschaften der Stäube - vor allem der pH-Wert - die SO_2 -Oxidation bestimmen, besteht die Vermutung, daß auch andere Stäube mit ähnlichen Eigenschaften merklich SO_2 abbauen sollten. Es ist jedoch unbekannt mit welcher Häufigkeit die verschiedenen Aerosole mit bestimmten Eigenschaften in der Atmosphäre auftreten. Legt man die erhaltenen Ergebnisse und typische Elementverteilungen zu Grunde, so werden heterogene Reaktionen in urbanen Regionen zur Sulfatentstehung vor allem im Partikelradiusbereich $r_{\text{aq}} \gtrsim 0,1 \mu\text{m}$ beitragen.

4.3.8 Der SO_2 -Abbau durch heterogene Reaktion in Rauchfahnen

Die Experimente haben gezeigt, daß auf Kohleflugascheteilchen stabile Schwefelsäure und Sulfatverbindungen durch heterogene Oxidation von SO_2 gebildet werden. Die mögliche Sulfatmenge auf Zementstäuben ist mit denen von Kohlekraftwerksstäuben vergleichbar. Die künstlichen Ruße zeigen eine geringere Reaktionskapazität. Die Reaktionskapazitäten sind nicht von der SO_2 -Konzentration abhängig, jedoch ist in allen Fällen a_0 eine Funktion von $\overline{[\text{SO}_2]}$ und dem pH-Wert. Die Feuchteabhängigkeit der Reaktionskapazität und a_0 wurde für Kohlekraftwerksstäube und Zemente bestätigt.

Im allgemeinen kann eine Abschätzung des SO_2 -Abbaues in Rauchfahnen wegen des Einflusses der turbulenten Ausbreitungs- und Verdünnungsvorgängen auf die Abbaurate nur mit Hilfe aufwendiger Modellrechnungen erfolgen. Da jedoch die Reaktionskapazität selbst keine Abhängigkeit von der SO_2 -Konzentration zeigt, kann die maximal abbaubare SO_2 -Menge mit typischen Emissionswerten und den Ergebnissen der Experimente (Abb. 4, 20-23) abgeschätzt werden (Tab. 9).

Im Bereich $5 \lesssim \text{pH} \lesssim 7,5$ ist bei hohen relativen Feuchten eine SO_2 -Abnahme um mehr als 2 % durch heterogene Reaktionen zu erwarten. Bei r.F. ≥ 85 % können auch Werte von etwa 3 - 5 % erreicht werden. Betrachtet man die Ergebnisse für Zemente oder Ruße (selbst unter Berücksichtigung der Korrekturen (4.3.6.)) so ist im Vergleich zu Kohlekraftwerksstäuben der SO_2 -Abbau für Zemente nur oberhalb von r.F. = 80 - 90 % erwähnenswert, während Rußteilchen zur gesamten Sulfatbildung nur geringfügig beitragen. Nach den Ergebnissen von Britton und Clarke (1980) ändert daran auch nichts die zusätzliche Reaktion mit Stickoxiden in einer Rauchfahne.

Die gefundenen Ergebnisse stehen im Einklang mit Rauchfahnenmessungen (z.B. Dittenhoefer and de Pena, 1978), bei denen nur eine geringe Abbaurate (in % pro Stunde) bzw. eine geringe insgesamt abgebaute SO_2 -Menge zu beobachten war. Da bei diesen Messungen auch öfter negative Abbauraten berechnet wurden (bis -3 \% h^{-1}) ist eine Aussage über den Beitrag von heterogenen Prozessen zur SO_2 -Oxidation bei atmosphärischen Experimenten ohne eine detaillierte Messung der Partikelgrößenverteilung nicht möglich. Da die Reaktionsgeschwindigkeit a_0 von der SO_2 -Konzentration abhängt, läßt sich abschätzen, daß die Sulfatbildung auf Partikeln zwar in Quellnähe schnell abläuft, jedoch erst in größerer Entfernung abgeschlossen ist. Die Reaktionskapazität kann auch bei Rauchfahnen mit geringerer Verdünnung bei niedrigeren relativen Feuchten oder/und solarer Einstrahlung erst in 20 - 40 km erreicht werden, da a_0 mit fallender

Tab. 9 Die maximal durch heterogene Oxidation abbaubare SO₂-Menge für niedrige Partikelkonzentrationen hinter moderner Elektrofiltern.

Partikelart	Partikelkonzentration (mg m ⁻³)	$\overline{[SO_2]}$ (g m ⁻³)	relative Feuchte %	abbaubare SO ₂ -Menge %
Kohlekraftwerksstaub	150	3	90	1,0
	150	3	60	0,65
	150	3	30	0,45
	150	1,5	90	2,0
	(pH = 5)	100	3	90
	100	3	60	0,33
	100	1,5	90	1,3
	50	1,5	90	0,7
	50	1,5	60	0,4
pH = 6	100	3	90	2,7
	100	3	60	0,6
	100	3	30	0,66
pH = 8	100	1,5	90	0,55
	100	1,5	60	0,3
	100	1,5	30	0,18
Zement	100	3	90	0,33
pH = 10,6	100	3	60	0,1
Ruß ^{*)}	100	3	30-90	0,036
pH = 7,5	100	1	30-90	0,11

*) Der Ruß ist mit einer spezifischen Oberfläche von 50 m²g⁻¹ angenommen.

SO₂-Konzentration stark abnimmt. Diese Konzentrationsabhängigkeit könnte die z.T. sehr hohen Werte von ca. 0,4 g SO₄²⁻/g Aerosol erklären, die Mamane und Püschel (1979) für Kohleflugasche erst in einer Entfernung von mehr als 50 km von der Quelle gefunden haben.

Wenn man die Bildung von gasförmiger Schwefelsäure und die anschließende Partikelbildung durch homogene Kondensation mitberücksichtigt, entstehen Sulfatteilchen im Bereich r_{aq} < 0,01 µm. Diese koagulieren mit den bereits vorhandenen Kohlekraftwerksstäuben. Berücksichtigt man nur diese Koagulationsvorgänge und vernachlässigt noch die Kondensation von H₂SO₂-Dampf auf Primärteilchen so wird sich eine bimodale Sulfatverteilung einstellen.

Aufgrund des Koagulationsverhaltens der Rauchfahnen-aerosole ist anzunehmen, daß das Sulfat auf Teilchen mit $r_a > 0,5 \mu\text{m}$ zu mehr als 90% durch heterogene Reaktionen gebildet wird, während für Radien um $r_a \approx 0,3 \mu\text{m}$ der Beitrag durch heterogene Reaktionen nur etwa 30-50% beträgt. Im Bereich $r_a < 0,3 \mu\text{m}$ sollte der Sulfatanteil durch die Prozesse der 'gas-to-particle-conversion' (Abb. 1) und der Koagulation von Sulfatteilchen miteinander und mit Primärteilchen auf 100% (bei $r \approx 0,1 \mu\text{m}$) ansteigen. Die Abbauraten sind stark von der SO_2 -Konzentration abhängig. Die Reaktion im Rauchgaskanal (bei 110-150°C) ergibt bei r.F. < 4% nur geringe Mengen H_2SO_4 und Sulfat auf den Partikeln. Die an Rauchgasaerosolen bestimmte H_2SO_4 -Menge beträgt ca. $5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\text{g}_{\text{Aerosol}}}$ und entspricht damit den Ergebnissen von Dittl und Coughlin (1977) für Flugasche. Daraus berechnet man maximal etwa eine Bildungsrate $a_0 = 2 - 5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}_{\text{SO}_2}}{\text{g}_{\text{Aerosol}}} \text{min}^{-1}$ im Rauchgas ($5 < \text{pH} < 7$; Tab. 9-11). Vergleicht man den Sulfatanteil in Rauchfahnen durch heterogene Reaktionen (Tab. 8) mit dem durch photochemische und physikalische Prozesse (Koagulation und Kondensation mit sekundären Teilchen und Dämpfen), so können bei r.F. < 35% in einer Rauchfahne etwa 1 - 3% des vorhandenen SO_2 durch heterogene Oxidation abgebaut werden, während in mittleren geographischen Breiten etwa 5 - 25% des emittierten SO_2 durch photochemische Reaktionen oxidierbar sind. Der Rest wird durch physikalische Prozesse aus der Atmosphäre entfernt. Legt man die Ergebnisse dieser Arbeit und größerer Untersuchungen (Husar et al., 1978) zugrunde, so werden bei hohen relativen Feuchten durch heterogene Oxidation an Partikeln maximal etwa 5% und durch photochemische Prozesse ca. 3 - 8% des vorhandenen SO_2 abgebaut, wenn man annimmt, daß die photochemisch aktive solare Strahlung durch vorhandene Wolken geschwächt ist. Die einzelnen Bildungs-raten für OH, HO_2 , RO_2 und damit der Oxidationsprodukte hängen stark von der Zusammensetzung der Rauchfahne, aber auch der Luftmasse, in der sich die Rauchfahne ausbreitet, ab. Reaktive Spezies werden in wesentlichem Anteil durch turbulenten Austausch mit der umgebenden Luft in die Rauchfahne gemischt. Da in relativ sauberer Umgebungsluft einer Rauchfahne die Produktion von OH wesentlich von der Reaktion $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}$ bestimmt ist, sollte bei steigender Feuchte ohne Schwächung der solaren Strahlung durch Wolken (also bei gleicher Produktionsrate von $\text{O}(^1\text{D})$) die OH-Konzentration ansteigen. In der Folge würde die SO_2 -Oxidationsrate durch OH-Radikale erhöht, sofern auch der Turbulenzgrad in der Atmosphäre derselbe ist. Verstärkt sich bei diesen Bedingungen der Austausch, so steigt der SO_2 - (und NO_x -)Abbau durch die erhöhte Durchmischung noch stärker an, als allein über eine erhöhte Produktion von OH. Betrachtet man alle reaktiven Komponenten einer Rauchfahne und der Umgebung, so lassen sich quantitative Aussagen über die Abhängigkeit des SO_2 - und NO_x -Abbaus nur über ein detaillier-

tes luftchemisches und meteorologisches Ausbreitungsmodell machen. Ohne dieses Hilfsmittel läßt sich jedoch sagen, daß bei hohem SO_2 -Gehalt der heterogene SO_2 -Abbau an Partikeln in Quellnähe (0 - 50 km) abläuft und dann wegen der begrenzten Kapazität der Staubteilchen und ihrer Entfernung aus der Rauchfahne durch Sedimentation und andere Prozesse keinen Beitrag zum SO_2 -Abbau liefert. Werden die Teilchen jedoch in Wolken aufgenommen, so kann bei hoher Teilchenkonzentration der abbaubare SO_2 -Anteil bei Feuchten nahe 100% ansteigen. Innerhalb von Wassertropfen geht der Abbau an Partikeln sicher schneller vor sich, da die Reaktionsprodukte von der Partikeloberfläche abdiffundieren und diese nicht die reaktiven Zentren bedecken. Auch die Reaktionskapazität sollte ansteigen.

4.4 Zusammenfassung und Empfehlungen

Als wesentliche Ergebnisse des Vorhabens lassen sich folgende Punkte zusammenfassen:

- Die heterogene SO_2 -Oxidation durch verschiedene Aerosolsysteme läßt sich nur in einer größeren Reaktionskammer untersuchen, in der die Partikel während des Reaktionsablaufes luftgetragen bleiben. Andere Verfahren ergeben niedrigere Reaktionskapazitäten und längere Reaktionszeiten als bei der in dieser Arbeit verwendeten Versuchsanordnung (Abb. 30).
- Die aus dem SO_2 -Abbau berechneten und über die Sulfatbildung gemessenen Reaktionskapazitäten stimmen überein. Hingegen sind die Bildungsraten aus der direkten Bestimmung der Sulfatmasse auf den Teilchen größer als die durch den SO_2 -Abbau ermittelten Werte.
- Bei Erhöhung der relativen Feuchte steigt die Reaktionskapazität (in $\text{g}_{\text{SO}_4}^{2-} / \text{g}_{\text{Aerosol}}$) außer für Ruße im Bereich $20\% \leq \text{r.F.} \leq 90\%$ um den Faktor 2,5-3,5 an. Die Reaktionsraten erhöhen sich um ca. den Faktor 3 - 6 (Tab. 9-10, Abb. 21, 24).
- Die Reaktionskapazität und die Reaktionsgeschwindigkeit sind vom Gehalt der Stäube an sauren bzw. basischen Oberflächenverbindungen abhängig. Als Maß hierfür wurde der pH-Wert einer Wasser-Teilchen-Suspension verwendet. Das Maximum der Reaktionskapazität für alle untersuchten Stäube liegt im Bereich $6,5 < \text{pH} < 7,5$. Die Reaktionsgeschwindigkeit besitzt ein Maximum im Bereich $6 < \text{pH} < 7,2$ (Abb. 22, 24).
Das für wässrige Lösungen gefundene Verhalten eines Reaktions-Stops für

pH \lesssim 2 wurde auch bei Partikeln gefunden. Hingegen ist die Reaktionskapazität basischer Stäube geringer als erwartet.

- Die Reaktion läuft hinsichtlich SO₂ für höhere relative Feuchten etwa nach 1. Ordnung ab.
- Der Einfluß solarer Strahlung kann bei Stäuben mit pH < 6 sowohl zu einer Reduzierung als auch zu einer geringfügigen Erhöhung der Reaktionskapazität führen (Abb. 23).
- Die Reaktionskapazitäten aus den Laborexperimenten entsprechen denen, die an Einzelteilchen in Proben atmosphärischer Partikel bestimmt wurden.
- Die chemischen Eigenschaften von Kohlekraftwerksstäuben aus Elektrofiltern und aus dem Reingasstrom sind verschieden.

Von diesen Ergebnissen sind die pH-Wert-Abhängigkeit der Reaktionskapazitäten und der Reaktionsraten sowie der Einfluß solarer Strahlung auf beide Parameter neue Erkenntnisse, die eine realistische Anwendung der Daten in atmosphärischen Ausbreitungsmodellen ermöglichen. Die Bestimmung von Bildungsraten für verschiedene Stäube erlaubt es, die an Partikeln abbaubare SO₂-Menge zu berechnen (Tab. 9). In der folgenden Tabelle 10 sind typische Bildungsraten zusammengefaßt.

Tab. 10 Typische Bildungsraten und Reaktionskapazitäten als Funktion der relativen Feuchte und des pH-Wertes für $\overline{[SO_2]}_0 = 3,5 - 5 \text{ mg}_{SO_2} \text{ m}^{-3}$

Partikelart	relative Feuchte %	pH	a_0 $\text{g}_{SO_4}^{2-} \cdot \text{g}_{Aerosol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	Reaktionskapazität $\text{g}_{SO_4}^{2-} / \text{g}_{Aerosol}$
Kohlekraft- werksstaub	30	4,7	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,059
	60	4,7	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,08
	80	4,7	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,10
	90	4,7	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,135
	30	5,5	$5,5 \cdot 10^{-4}$	0,096
	60	5,5	$8,0 \cdot 10^{-4}$	0,157
	80	5,5	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,25
	90	5,5	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,31
	30	6,35	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,2
	60	6,35	$3,6 \cdot 10^{-3}$	0,3
	80	6,35	$7,4 \cdot 10^{-3}$	0,374
	90	6,35	10^{-2}	0,43
	30	8,88	$6,4 \cdot 10^{-4}$	0,025
	60	8,88	$9,5 \cdot 10^{-4}$	0,032
	80	8,88	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,04
	90	8,88	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,048
Zement	30	11,2	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,013
	60	11,2	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,019
	80	11,2	$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,021
	90	11,2	$5,8 \cdot 10^{-4}$	0,024
Ruß $\overline{[SO_2]}_0 =$	2 mg m^{-3}	7,5	$2,7 \cdot 10^{-5}$	0,005
	5 mg m^{-3}	7,5	$5,2 \cdot 10^{-5}$	0,005
	2 mg m^{-3}	9,5	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,0015
	5 mg m^{-3}	9,5	$1,9 \cdot 10^{-5}$	0,0015

Bei der Anwendung dieser Ergebnisse in Rauchfahnenmodellen ist zu beachten, daß für höhere SO_2 -Konzentrationen ein Grenzwert für a_o existiert, da die Reaktion für diese Bedingungen nach 0. Ordnung abläuft (siehe 4.3.5). Die numerische Approximation des funktionalen Zusammenhangs $a_o = k \bar{L} \text{SO}_2 \bar{L}_o^m$ führt näherungsweise auf Grenzwerte $a_{o,g}$ für entsprechende Werte von $\bar{L} \text{SO}_2 \bar{L}_o$ (Tab. 11), wenn der Adsorptionsprozeß gemäß der Langmuir-Adsorptionsisotherme abläuft.

Tab. 11 Näherungsweise berechnete Grenzwerte $a_{o,g}$ bei entsprechenden SO_2 -Konzentrationen $\bar{L} \text{SO}_2 \bar{L}_o$

pH	$\bar{L} \text{SO}_2 \bar{L}_o$ (mg m^{-3})	r.F. (%)	$a_{o,g}$ ($\frac{\text{gSO}_4}{\text{gAerosol}} \text{min}^{-1}$)
6,35	≈ 20	30	≈ $5 \cdot 10^{-3}$
11,2	≈ 15		≈ 10^{-3}
6,35	≈ 25	60	≈ $4 \cdot 10^{-2}$
11,2	≈ 20		≈ $5 \cdot 10^{-3}$
6,35	≈ 40	90	≈ 0,1
11,2	≈ 30		≈ 0,01

Oberhalb dieser $\bar{L} \text{SO}_2 \bar{L}_o$ -Werte ist $a_{o,g} = \text{const.}$, unterhalb nimmt a_o entsprechend $a_o = k \bar{L} \text{SO}_2 \bar{L}_o^m$ ab. Dieses Verhalten zeigt, daß neben den homogenen Gasreaktionen in Rauchfahnen auch die heterogene SO_2 -Oxidation von der turbulenten Vermischung der Rauchfahnenbestandteile mit der Umgebungsluft abhängt. Bei stärkerer Verdünnung der Rauchfahne wird die Reaktionskapazität (als Grenzwert) erst in zunehmender Entfernung von der Quelle erreicht.

Für den Nahbereich eines Kohlekraftwerkes (bis ca. 20 km) spielt der SO_2 -Abbau auf den Partikeln - verglichen mit dem emittierten SO_2 -Massenanteil für relative Feuchten bis etwa 90% - bei der Berechnung der SO_2 -Konzentrationsfelder keine Rolle (Tab. 9 und 10). Im Nahbereich wird jedoch ein erheblicher Anteil der emittierten Staubteilchen am Boden abgelagert. Da diese im Mittel etwa 3-12% des Gesamtsulfates als Schwefelsäure auf den Oberflächen tragen (das entspricht etwa 0,5-6% der Staubmasse, siehe Tab. 7), wird mit den Schwermetallen in den Stäuben (z.T. als wasserlösliche Sulfate) auch Säure zum Erdboden transportiert. Will man die Wirkung dieser Reaktionsprodukte betrachten, so muß die

Umwandlung von SO_2 in H_2SO_4 bei der Ausbreitungsrechnung berücksichtigt werden.

Da die Partikelmaterialdichte $2,5 - 2,8 \text{ g/cm}^{-3}$ beträgt, ist prinzipiell neben dem Mechanismus des turbulenten Transportes zum Erdboden zusätzlich die Ablagerung durch Sedimentation wirksam. Allerdings können diese Teilchen beim Transport zum Erdboden in manchen Fällen als ein Gas behandelt werden, wie die folgende Betrachtung zeigt. Die Massengrößenverteilung der Kohlekraftwerksstäube im Reingas hinter modernen Elektrofiltern besitzen ein Maximum zwischen $1-3 \mu\text{m}$ Radius. Demnach beträgt die Sedimentationsgeschwindigkeit für relative Feuchten bis ca. 80% etwa $0,04 (1 \mu\text{m})$ bis $0,35 (3 \mu\text{m}) \text{ cm sec}^{-1}$. Sie steigt bei Feuchten nahe 100% durch die Wasseraufnahme der Teilchen auf ca. $0,1 (1 \mu\text{m})$ bzw. $1,2 (3 \mu\text{m}) \text{ cm sec}^{-1}$ an, d.h. die Teilchen benötigen in ruhender Luft für eine Fallstrecke von 100 m mindestens etwa 27 h ($1 \mu\text{m}$) bzw. 2,3 h ($3 \mu\text{m}$) (ein $10 \mu\text{m}$ Teilchen braucht hierfür bei niedrigen Feuchten ca. 0,75 h, bei hohen Feuchten ca. 0,25 h). Die Sinkgeschwindigkeiten der Partikel ist also oft in Fällen stärkeren vertikalen Austausches kleiner als die Geschwindigkeit, mit der sie durch den turbulenten und den advektiven Transport zum Erdboden befördert werden. In Erdbodennähe im Bereich der laminaren Grenzschicht hängt die tatsächliche Ablagerungsgeschwindigkeit sehr stark von den Teilcheneigenschaften und der Turbulenzcharakteristik ab.^{*)} Dies läßt sich jedoch bei der Berechnung der Depositionsrate berücksichtigen.

Abschließend soll noch auf einige bisher größtenteils ungelöste Fragen der chemischen Umwandlung von reaktiven Gasen in Rauchfahnen bzw. der freien Atmosphäre hingewiesen werden: Diese Arbeit hat gezeigt, daß bei den heterogenen Reaktionen (d.h. dem Abbau bzw. der Umwandlung von Gasen auf Partikeln) die Oberflächeneigenschaften der untersuchten Partikel eine erhebliche Rolle für den SO_2 -Abbau spielen. Es ist jedoch nicht bekannt, wie häufig tatsächlich Stäube mit entsprechenden sauren oder basischen Eigenschaften emittiert werden, so daß Abschätzungen über den Anteil heterogener Reaktionen am SO_2 -Abbau in Rauchfahnen noch unsicher sind. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten darauf hin, daß sowohl die Kohleart als auch die Verbrennungstechnik und die Art der Abgasreinigung die Staubeigenschaften im Reingas beeinflussen. Einige Versuche deuten darauf hin, daß Stickoxide den SO_2 -Abbau auf den Stäuben aus Kohlekraftwerken nicht bzw. nur geringfügig beeinflussen.

^{*)} Dies wird z.B. bei G.A. Sehmel (1980): Particle and gas dry deposition, Atm. Environm. 14, 983-1011, diskutiert.

Güsten^{*)} und Mitarbeiter (1980) finden ferner einen starken Abbau von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen auf Kohlekraftwerksstäuben. Generell besteht aber hinsichtlich der Umwandlung von Gasen auf Partikeloberflächen im Bereich atmosphärischer Konzentrations-, Temperatur- und Feuchteverhältnisse eine noch recht große Wissenslücke.

Die Ergebnisse dieser Arbeit weisen darauf hin, daß die auch von anderen Autoren gefundene Zunahme des SO_2 -Abbaus bei steigender relativer Feuchte im Bereich von r.F. $\approx 100\%$ zu erheblichen SO_2 -Abbauraten führen sollte, sofern nicht andere Prozesse gegenläufig wirksam sind. Innerhalb von Wolken oder Kühlturmfahnen könnte demnach der SO_2 -Abbau durch heterogene Reaktionen an Teilchen beschleunigt werden, was zu untersuchen wäre.

Bei der Betrachtung des Umwelteinflusses von Abgasen aus der Kohleverbrennung sollte nicht außer acht gelassen werden, daß neben SO_2 , NO , NO_2 , CO und CO_2 sowie Stäuben u.a. auch gasförmige Fluoride, Schwefelsäure, Salzsäure und Polyzyklen emittiert werden. Die Konzentration an gasförmiger Schwefelsäure hängt z.B. wesentlich von der Rauchgastemperatur und der Rauchgasbehandlung ab. Werden z.B. nur 5% des SO_2 als SO_3 emittiert, so trägt dieser Anteil zusammen mit der Salzsäure in vielen Fällen im Nahbereich eines Kraftwerks alleinig zum Säuregehalt in der Atmosphäre und am Boden bei. Wegen des niedrigen Sättigungsdampfdrucks der Schwefelsäure ist anzunehmen, daß ein Teil der gasförmigen Schwefelsäure durch homogene Kondensation in Partikelform umgewandelt wird, während ein Anteil jedoch auch an Flugstäuben kondensiert. Auch diese Prozesse sind bisher nur unzureichend untersucht, obwohl sie einen erheblichen Beitrag zur Wirkung von SO_2 -haltigen Abgasen schon im unmittelbaren Nahbereich aber auch in größerer Entfernung von konventionellen Kraftwerken und Industrieanlagen leisten können. Die oft diskutierte und befürwortete Maßnahme des Baus sehr hoher Schornsteine würde die Bodenkonzentrationen zwar leicht reduzieren, jedoch z.B. die Umsetzung von SO_2 zu Oxidationsprodukten wegen der längeren Verweildauer der Gase und Teilchen in Luftschichten, die teilweise oberhalb der Inversionen liegen stark fördern.

^{*)} H. Güsten (1980): private Mitteilung (Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe)

5. Literaturverzeichnis

- (1) ANDRE, K.; DLUGI, R.; SCHNATZ, G. (1981):
Absorption of visible radiation by atmospheric aerosol particles, fog and cloud water residues.
J. Atmos. Sc. 38, 141-155
- (2) ANDREA, M. (1979):
Organic carbon and carbonaceous matter in the atmosphere.
Erscheint als Beitrag in dem WMO-Bericht Nr. 549,
"Technical Conf. on Atmospheric Pollutions"
Boulder 1979, WMO, Genf
- (3) ARMSTRONG, J.Th. (1978):
Quantitative electron microprobe analysis of airborne particulate material.
Dissertation, Arizona State University
- (4) BARRIE, L.; GEORGII, H.-W. (1976):
An experimental investigation of the absorption of sulfur dioxide by water drops containing heavy metal ions.
Atm. Environ. 10, 743-749
- (5) BARRIE, L.A. (1978):
An improved model of reversible SO₂-washout by rain.
Atm. Environ. 12, 407-412
- (6) BAYARD, M. (1973):
Applications of the electron microprobe to the analysis of free particulates. in: Microprobe Analysis, 323 - 348
(ed. C.A. Andersen) New York, Wiley Interscience
- (7) BEILKE, S.; GRAVENHORST, G. (1978):
Heterogenous SO₂-oxidation in the droplet phase.
Atm. Environ. 12, 231-239
- (8) BEILKE, S. (1980):
private Mitteilung
- (9) BOEHM, H.P. (1974):
Funktionelle Gruppen an Festkörperoberflächen.
Chemie-Ing. Techn. 46, 716 - 719

- (10) BRITTON, L.G.; CLARKE, A.G. (1979):
Heterogenous reactions of sulfur dioxide and nitrogen dioxide
with carbon soot aerosol,
Atm. Environ. 14, 829-839
- (11) BUNZ, H. (1980):
PARADISEKO IIIb. Ein Computerprogramm zur Berechnung des Aerosol-
verhaltens in geschlossenen Behältern.
KfK 2903
- (12) CALVERT, J.G.; SU, F.; BOTTENHEIM, J.W. and STRAUZ, O.P. (1978):
Mechanism of the homogeneous oxidation of sulfur dioxide in the
troposphere.
Atm. Environ. 12, 197 - 226
- (13) CARTER, W.J. III (1974):
Quantitative x-ray photoelectron spectroscopy and application to
air pollution.
Thesis, Oak Ridge, National Laboratory, ORNL-TM-4669
- (14) CHANG, S.-G.; BRODZINSKY, R.; TOOSI, R.; MARKOWITZ, S.S.;
NOVAKOV, T. (1978):
Catalytic oxidation of SO₂ on carbon in aqueous suspensions
Proceedings der Konferenz: Carbonaceous particles in the atmo-
sphere,
Ed. T. Novakov, Berkeley, CONF-7803101, UC-11, 122 - 130
- (15) CHENG, R.T.; CORN, M.; FROHLINGER, J.O. (1971):
Contribution to the reaction kinetics of water soluble
aerosols and SO₂ in the air at ppm concentrations.
Atm. Environ. 5, 987 - 1008
- (16) CHUN, K.C.; QUON, J.E. (1973):
Capacity of ferric oxid particles to oxidize sulfur dioxide in air.
Environ. Sci. Technol., 7, 532 - 538
- (17) COFER III, W.R.; SCHRYER, D.R.; ROGOWSKI, R.S. (1980):
The enhanced oxidation of SO₂ by NO₂ on carbon particulates.
Atm. Environ. 14, 571 - 575
- (18) DENNIS, R. (Editor) (1976):
Handbook on Aerosols, Technical Information Center.
U.S. Energy Research and Development Administration
- (19) DENZINGER, H. (1975):
Die Anwendung radiochemischer Tracermethoden zur Bestimmung einiger
Spurenstoffe in der Atmosphäre.
Dissertation, Universität Freiburg

- (20) DITL, R.; COUGHLIN, R.W. (1977):
Sorption and diffusion interactions with fly ash of SO_2 in air,
 SO_3 in air, H_2O in air, $\text{SO}_2+\text{H}_2\text{O}$ in air, $\text{SO}_3+\text{H}_2\text{O}$ in air.
Env. Sci. Technol. 11, 701-706
- (21) DITTENHOEFER, A.C.; DE PENA, R.G. (1978):
A study of production and growth of sulfate particles in plumes
from a coal-fired power plant
Atm. Environ. 12, 297-306
- (22) DLUGI, R.; JORDAN, S. (1978):
Formation of sulfuric acid and sulfates on aerosol particles by
catalytic reactions.
J. Aerosol Sc. 10, pp. 190 - 191
(Deutsche Fassung in ausführlicher Form: Proceedings der GAF-Tagung,
Mainz 1979, 28 - 33, Ed. R. Jaenicke, MPI für Chemie)
- (23) DLUGI, R. (1978):
Theoretical and experimental examination on the sampling efficiency
of a two-stage impactor for non-spherical aerosol particles.
J. Aerosol Sc. 10, pp. 225 - 226
(Deutsche Fassung in ausführlicher Form: Proceedings der GAF-Tagung,
Mainz 1979, 241 - 247, Ed. R. Jaenicke, MPI für Chemie)
- (24) DLUGI, R.; JORDAN, S. (1979^a):
Versuche zur Bildung von Sulfaten auf Partikeln.
Proceedings des Europ. Symp. "Physico-Chemical Behavior of Atmospheric
Pollutants", 293 - 297; Ispra, Oct. 16-18, 1979
- (25) DLUGI, R.; JORDAN, S. (1979^b):
Bildung von Schwefelsäure und Sulfaten auf Aerosolteilchen;
Staub - Reinhalt. Luft 40, 125 (Deutsche Fassung in ausführlicher
Form: Proceedings der GAF-Tagung, Mainz 1979, 238-242, Ed. Stöber, W.,
Jaenicke, R., Gesellschaft für Aerosolforschung)
- (26) DLUGI, R.; JORDAN, S. (1979^c):
Das luftchemische Verhalten anthropogener Aerosole,
erscheint als Beitrag im VDI-Bericht der Arbeitsgruppe
"Luftchemie des VDI".
- (27) DLUGI, R.; SCHNATZ, G. (1980):
Absorptionseigenschaften atmosphärischer Aerosolteilchen und Wolken-
elemente im solaren Spektralbereich,
erscheint in "Annalen der Meteorologie" der Deutschen Meteorologie-
tagung, 1980, Berlin
- (28) EGGLETON, A.E.J.; COX, R.A. (1978):
Homogeneous oxidation of sulfur compounds in the atmosphere
Atm. Environ. 12, 227-230

- (29) FISHER, G.L.; PRENTICE, B.A.; SILBERMAN, D.; ONDOV, J.M.;
BIERMANN, A.H.; RAGAINI, R.C.; MCFARLAND, A.R. (1978):
Physical and morphological studies of size-classified coal
fly ash.
Env. Sc. Technol. 12, 447-451
- (30) FREIBERG, J. (1974):
Effects of relative humidity and temperature on iron-catalyzed
oxidation of SO₂ in atmospheric aerosols.
Env. Sc. Technol. 8, 731-734
- (31) GRAEDEL, T.E.; FARROW, L.A.; WEBER, T.A. (1976):
Kinetic studies of the photochemistry of the urban troposphere
Atm. Environ. 10, 1055-1116
- (32) GRASSERBAUER, M. (1978):
The present state of local analysis: analysis of individual small
particles
Mikrochimica Acta, Wien, 1978 I, 329-350
- (33) HÄNEL, G. (1976):
The properties of atmospheric aerosol particles as functions of
the relative humidity at thermodynamic equilibrium with the
surrounding moist air
Adv. in Geophysics 19, 73-188
- (34) HÄNEL, G. (1980):
private Mitteilung
- (35) HAGIWARA, S.; TSUTSUMI, K.; TAKAHASHI, H. (1978):
Surface polarity of carbon blacks
Carbon 16, 89-93
- (36) HAURY, G. (1976):
Untersuchungen zur katalytischen Oxidation von Schwefeldioxid an
Aerosolen unter atmosphärischen Bedingungen
Bericht Nr. KfK 2318 UF, Kernforschungszentrum Karlsruhe
- (37) HAURY, G.; JORDAN, S.; HOFMANN, C. (1978):
Experimental investigation of the aerosol-catalyzed oxidation of
SO₂ under atmospheric conditions
Atm. Environ. 12, 281-287
- (38) HAYON, E.; TREININ, A.; WILF, J. (1972):
Electronic spectra, photochemistry, and autooxidation mechanism
of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems. The SO₂, SO₄, and
SO₅ radicals.
J. Am. Chem. Soc., 94, 47-57

- (39) HENRY, W.M.; KNAPP, K.T. (1980):
Compound forms of fossil fuel fly ash emissions.
Env. Sc. Technol. 14, 450-456
- (40) HEGG, D.A.; HOBBS, P.V. (1978):
Oxidation of sulfur dioxide in aqueous systems with particular
reference to the atmosphere
Atm. Environ. 12, 241-253
- (41) HIDY, G.M.; BROCK, J.R. (1970):
The dynamics of aerocolloidal systems, Vol. I
Pergamon Press, Oxford
- (42) HOATHER, R.C.; GOODEVE, C.F. (1934):
The oxidation of sulphurous
acid: III, catalysis by manganous sulphate
Trans. Faraday Soc., 30, 1149-1156
- (43) HULETT, L.D.; EMERY, J.F.; DALE, J.M.; WEINBERGER, A.J.; DUNN, M.W.;
FELDMAN, C.; RICCI, E.; THOMSON, J.O. (1978):
Some studies of chemical species in fly ash,
Beitrag in: Advances in particle sampling and measurement
EPA-600/7-79-065
- (44) HUSAR, R.B.; LODGE Jr., J.P.; MOORE, D.J. (1978):
Sulfur in the atmosphere
Atm. Environ., 1-3, Pergamon Press
- (45) Jockel, W. (1980):
Abschlußbericht des Forschungsvorhabens St.Sch. 695 "Radioaktive
Emissionen aus konventionellen Kraftwerken"
Anlagenband, BMI, März 1980
- (46) JOCKEL, W.; GEIPEL, W. (1979):
Erste Betriebserfahrungen über den Einsatz von Impaktoren in
Großkraftwerken
Staub, 39, 474-475
- (47) JOHNSTONE, H.F.; COUGHANOWR, D.R. (1958):
Absorption of sulfur dioxide from air
Ind. Eng. Chem. 50, 1169-1172
- (48) JOHNSTONE, H.F.; MOLL, A.J. (1960):
Formation of sulfuric acid in fogs
Ind. Eng. Chem. 52, 861-863

- (49) JUDEIKIS, H.S.; STEWART, T.B.; WREN, A.G. (1978):
Laboratory studies of heterogenous reactions of SO₂
Atm. Environ. 12, 1633-1641
- (50) JUNGE, C.E.; 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
- (51) KLOCKOW, D.; DENZINGER, H.; RÖNICKE, G. (1974):
Anwendung der substöchiometrischen Isotopenverdünnungsanalyse
auf die Bestimmung von atmosphärischem Sulfat und Chlorid in
"Background"-Luft.
Chemie-Ing. -Technik 46, 831
- (52) KOBALLA, Th. E.; DUDUKOVIC, M.P. (1977):
Sulfur dioxide adsorption on metal oxides supported on alumina
AIChE symposium series: No. 165
(American Inst. of Chemical Engineers, N.Y.), 199 - 228
- (53) KOPS, J.A.M.M. (1976):
The aerodynamic diameter and specific surface area of branched
chain - like aggregates
Netherlands Energy Research Foundation Report ECN-5, Petten,
Niederlande
- (54) KORTÜM, G. (1972):
Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim
- (55) LIBERTI, A.; BROCCO, D.; POSSANZINI, M. (1978):
Adsorption and oxidation of sulfur dioxide on particles
Atm. Environ. 12, 255-261
- (56) LIN, M.J.; LUNSFORD, J.H. (1975):
Photooxidation of SO₂ on the surface of magnesium oxide
J. Phys. Chem. 79, 892-897
- (57) LINDBERG, B.J.; HAMRIN, K.; JOHANSSON, G.; GELIUS, U.;
FAHLMANN, A.; NORDLING, C.; SIEGBAHN, K. (1970):
Molecular spectroscopy by means of ESCA II sulfur compounds
correlation of electron binding energy with structure
Physica Scripta 1, 286-298
- (58) LINTON, R.W.; LOH, A.; NATUSCH, D.F.S. (1976):
Surface predominance of trace elements in airborne particles
Science 191, 852-854

- (59) LÜRZER, C. (1979):
Messung trimodaler Massen-Größen-Verteilungen urbanen Aerosols mit Kaskadenimpaktoren, 253 - 258
Gesellschaft f. Aerosolforschung: Aerosols in Science, Medicine, and Technology - The Biomedical Influence of the Aerosol - 7. Conference 1979 (W. Stöber, R. Jaenicke, Ed., Mainz, Germany, F.R.)
- (60) MACIAS, E.S.; DELUMYEA, R.; CHU, L.-C.; APPLEMAN, H.R.; RADCLIFFE, C.D.; STALEY, L. (1978):
The determination, specification and behavior of particulate carbon, 70-78
Proceedings: Carbonaceous particles in the atmosphere (ed. T. Novakov), Berkeley, CONF-7803101, UC-11)
- (61) MALISSA, H. (1978):
Some analytical approaches to the chemical characterisation of carbonaceous particulates
Proceedings: Carbonaceous particles in the atmosphere (ed. T. Novakov), Berkeley, CONF-7803101, UC-11)
- (62) MAMANE, Y. (1977):
A quantitative method for the detection of individual submicron sulfate particles
Ph. D. Thesis, Department of Meteorology, Penn.State Univ. University Park, PA 16802
- (63) MAMANE, Y.; DE PENA, R.G. (1978):
A quantitative method for the detection of individual submicrometer size sulfate particles.
Atm. Environ. 12, 69-82
- (64) MAMANE, Y.; PÜSCHEL, R.F. (1979):
Oxidation of SO₂ on the surface of fly ash particles under low relative humidity conditions
Geophys. Research Lett. 6, 109-112
- (65) MENOTTI, F.; HUDSON, J.B.; CHENG, R.J.; MOHNEN, V.A. (1978):
Catalytic reactivity of airborne particulate material.
Proceedings: Carbonaceous particles in the atmosphere (ed. T. Novakov), Berkeley, CONF-7803101, UC-11
- (66) MIDDLETON, P.; KIANG, C.S.; MOHNEN, V.A. (1980):
Theoretical estimates of the relative importance of various urban sulfate aerosol production mechanisms
Atm. Environ., 14, 463-472

- (67) MORRISON, S.R. (1977):
The chemical physics of surfaces, Plenum Press, N.Y.
- (68) NORDLING, C. (1972):
Elektronen-Spektroskopie für chemische Analyse,
Angew. Chem., 84, 144-153
- (69) NOVAKOV, T.; CHANG, S.G.; HARKER, A.B. (1974):
Catalytic formation on carbon (soot) particles
Science, 186, 259
- (70) ONDOV, J.M.; RAGAINI, R.C.; BIERMANN, A.M. (1979):
Emissions and particle size distribution of minor and trace
elements at two western coal-fired power plants equipped with
cold-side electrostatic precipitators
Env. Sc. Techn. 13, 946-953
- (71) ONDOV, J.M.; BIERMANN, A.M. (1980):
Physical and chemical characterization of aerosol emissions
from coal-fired power plants, in:
Singh, J.J., Deepak, A. (Ed., 1980) Environmental and climatic
impact of coal utilization, 1-20, Academic Press, N.Y.
- (72) PARUNGO, F.; ACKERMAN, E.; PROULX, H.; PÜSCHEL, P. (1978):
Nucleation properties of fly ash in a coal-fired power plant
plume
Atm. Environ. 12, 929-935
- (73) PENZHORN, R.-D.; FILBY, W.G. (1976):
Eine Methode zur spezifischen Bestimmung von schwefelhaltigen
Säuren im atmosphärischen Aerosol
Staub 36, 205-207
- (74) PETERSON, Th. W.; SEINFELD, J.H. (1979):
Calculation of sulfate and nitrate levels in a growing
reacting aerosol
AIChE Journal, 25, 831-838
- (75) PÖTZL, K. (1974):
Zur chemischen Analyse atmosphärischer Aerosole
Inst. f. Atmosphärische Umweltforschung, Garmisch-Patenkirchen
Wiss. Mitteilung Nr. 8
- (76) PUXBAUM, H. (1979):
Thermo-Gasanalysator zur Charakterisierung von Kohlenstoff- und
Schwefelverbindungen in luftgetragenen Stäuben
Fresenius Z. Anal. Chem. 298, 250-259

- (77) RASCH, R. (1978):
SO₂ und SO₃ in den Abgasen von Verbrennungsanlagen
Proceedings: GAF-Tagung 1977 (Karlsruhe), 311 - 316
Ed. R. Jaenicke, MPI-Mainz
- (78) ROBINSON, R.A.; STOKES, R.H. (1959):
Electrolyte Solutions, Butterworth, London
- (79) Runca-KÖBERICH, D.-R. (1979):
Reaktionen von Schwefeldioxid an Aerosolpartikeln unter
atmosphärischen Bedingungen
Ber. Inst. f. Meteorologie und Geophysik,
Univ. Frankfurt/M. Nr. 37
- (80) RUSSEL, P.A. (1978):
Carbonaceous particulates in the atmosphere: Illumination
by electron microscopy.
Proceedings: Carbonaceous particles in the atmosphere,
(ed. T. Novakov), Berkeley, CONF-7803101, UC-11
- (81) SATTERFIELD, C.N. (1980):
Heterogeneous catalysis in practice, Mc Graw-Hill, N.Y.
- (82) SCHMIDKUNZ, H. (1963):
Chemilumineszenz der Sulfitoxidation
Dissertation der Naturw. Fakultät, Universität Frankfurt
- (83) SHU, W.R., LAMB, R.G., SEINFELD, J.M. (1978):
A model of second-order chemical reactions in turbulent fluid
- Part II. Application to atmospheric plumes
Atm. Environ. 12, 1695 - 1704
- (84) SMITH, R.D.; CAMPBELL, J.A.; NIELSON, K.K. (1979):
Characterization and formation of submicron particles in
coal-fired plants
Atm. Environ. 13, 607-617
- (85) SPRUNG, S. (1966):
Die chemische und mineralogische Zusammensetzung von Zement-
ofenstaub
Tonindustrie Zeitung 90, 441-449
- (86) STEVENS, R.K.; DZUBAY, T.G.; RUSSWURM, G.; RICKEL, D. (1978):
Sampling and analysis of atmospheric sulfates and related
species
Atm. Environ. 12, 55-68

- (87) STRAUSS, W. (1977):
Air pollution control III: Measuring and monitoring air
pollutants
Wiley, New York
- (88) STRAUSS, W. (1972):
Air pollution control II,
Wiley, N.Y.
- (89) TARTARELLI, R.; DAVINI, P.; MORELLI, F.; CORSI, P. (1978):
Interactions between SO₂ and carbonaceous particulates
Atm. Environ. 12, 289-293
- (90) VOGG, H.; HÄRTEL, R. (1977):
Experience in the analysis of atmospheric aerosols at the Karlsruhe
Nuclear Research Center. J. Radioanal. Chem. 37, 857-866
- (91) Vorläufiger Abschlußbericht des Vorhabens (1980); Autoren: R. Dlugi,
S. Jordan (unveröffentlichtes Manuskript)
- (92) WEISS, R.E.; WAGGONER, A.P.; CHARLSON, R.; THORSELL, D.L.;
HALL, J.S.; RILEY, L.A. (1978):
Studies of the optical, physical and chemical properties
of light absorbing aerosols.
Proceedings: Carbonaceous particles in the atmosphere
(ed. T. Novakov), Berkeley, CONF-7803101, UC-11
- (93) WHITBY, K.T. (1978a):
The physical characteristics of sulfur aerosols
Atm. Environ. 12, 135
- (94) WHITBY, K.T. (1978b):
Size distribution and physical properties of combustion
aerosols
Proceedings: Carbonaceous particles in the atmosphere
(ed. T. Novakov), Berkeley, CONF-783101, UC-11
- (95) WINKLER, P.; JUNGE, C. (1972):
The growth of atmospheric aerosol particles as a function
of relative humidity. Part I: Method and measurements at
different locations
J. Rech. Atmos. (Mémorial Henri Desseus), 617-638
- (96) WYATT, P.J. (1980):
Some chemical, physical, and optical properties of fly ash
particles
Appl. Optics, 19, 975-983

- (97) ZANKL, B.; HÄNEL, G. (1979):
Aerosol size and relative humidity: Water uptake by mixtures
of salts
Tellus 31, 478-486
- (98) ZUCKMANTEL, M.; KURTH, R.; BOEHM, H.P. (1979):
Kohlenstoffe als Katalysatoren für die Oxidation von schwefliger
Säure,
Z. Naturforschung, 34b, 188-196

6. Anhang:

Anlage A: Vorträge

JORDAN, S.
Aerosol-katalysierte Oxidation von SO₂.
Internat. Kolloquium der VDI-Kommission
'Reinhaltung der Luft' über sauerstoffhaltige Schwefelverbindungen.
Augsburg, 30. Mai - 1. Juni 1978

JORDAN, S.
Die Oxidation von SO₂ an katalytisch wirksamen Aerosolen.
Gemeinsames Meteorologisches Kolloquium (Univers. Frankfurt,
Mainz, Darmstadt), 13. Juni 1978, Frankfurt

DLUGI, R.; JORDAN, S.
Untersuchungen zur Sulfatbildung durch SO₂-Oxidation an katalytisch
wirksamen Aerosolteilchen.
6. Fachtagung der Gesellschaft für Aerosolforschung,
Wien, 26.-28. September 1978

DLUGI, R.
Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Abscheidung
nichtkugelförmiger Partikel mit Hilfe eines Zweistufen-Impaktors.
6. Fachtagung der Gesellschaft für Aerosolforschung,
Wien, 26.-28. September 1978

DLUGI, R.
Optische und physico-chemische Eigenschaften atmosphärischer
Aerosolteilchen,
Seminar über aktuelle Forschungsthemen,
16. Juli 1979, Institut für Meteorologie, Universität Karlsruhe

DLUGI, R.; JORDAN, S.
Formation of sulfuric acid on aerosol particles.
The Budget and Cycles of Trace Gases and Aerosols in the
Atmosphere, Symp. and 4. Internat. Conf. of the Commission on
Atmospheric Chemistry and Global Pollution,
Boulder, Co., USA, August 12-18, 1979

DLUGI, R.
On the accuracy of the actual absorption measurements on
atmospheric aerosols in the solar spectrum.
Technical Conf., on Atmospheric Pollutions,
World Meteorological Organisation, Boulder,
Co., USA, August 20-24, 1979

DLUGI, R.; JORDAN, S.
Bildung von Schwefelsäure und Sulfaten auf Aerosolteilchen
7. Fachtagung der Gesellschaft für Aerosolforschung,
Düsseldorf, 3.-5. Oktober 1979

DLUGI, R.; JORDAN, S.
Versuche zur Bildung von Sulfaten auf Partikeln
Physico-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants, Europ.Symp.
Ispra, Italy, Oct. 16-18, 1979

DLUGI, R.; JORDAN, S.
Das luftchemische Verhalten anthropogener Aerosole
VDI-Arbeitsgruppe "Luftchemie", Düsseldorf, 30.10.1979

DLUGI, R.
Zur Problematik der Bestimmung des komplexen Brechungsindex
der Aerosolpartikel,
Seminar über Strahlung und Fernerkundung, 7. Dezember 1979
Meteorologisches Institut, Universität München

DLUGI, R.; JORDAN, S.
Aerosolphysikalische und aerosolchemische Vorgänge in der Atmosphäre,
Seminar "Energie und Atmosphäre", 13. Dezember 1979,
Kernforschungszentrum Karlsruhe

DLUGI, R.
Heterogene Oxidation von SO₂
Seminar über Arbeiten aus der Umweltphysik
24. Januar 1980, Institut für Umweltphysik

DLUGI, R.; SCHNATZ, G.
Absorptionseigenschaften atmosphärischer Aerosolteilchen und Wolkenelemente
im solaren Spektralbereich, Deutsche Meteorologen Tagung, 25.-29. Februar 1980,
Berlin

JORDAN, S.; DLUGI, R.
The formation of sulfuric acid on the surface of industrial particles.
5th Internat. Clean Air Congress and Exhibition, Buenos Aires, RA, October
20-26, 1980

DLUGI, R.; JORDAN, S.
Zur Bildung schwefelhaltiger Aerosole in der Atmosphäre.
Votr.: Gesellschaft für Aerosolforschung, Tagung, Grafenschaft,
21.-24. Oktober 1980

DLUGI, R.
Formation of H₂SO₄ and sulfate on particle emitted by power plants,
Group 3 "Aerosol characterisation and particle formation", COST 61A
(Physico-chemical behavior of atmospheric pollutants), l'Université
de Paris, Créteil, Frankreich, 01.08. - 19.11.1980

Anlage B: Veröffentlichungen

JORDAN, S. (1978):

Aerosol-katalysierte Oxidation von SO₂.
"Sauerstoffhaltige Schwefelverbindungen", VDI-Bericht 314, pp. 53-55

HAURY, G.; JORDAN, S.; HOFMANN, C. (1978):

Experimental Investigations on the Aerosol-catalysed Oxidation
of SO₂ under Atmospheric Conditions, *Atm. Environ.* 12, pp. 281-287

DLUGI, R. (1978):

Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung der Absorption
elektromagnetischer Strahlung durch atmosphärische Aerosolteilchen
Staub 38, S. 61-62

DLUGI, R.; JORDAN, S. (1979):

Formation of Sulfuric Acid and Sulfates on Aerosol Particles by
Catalytic Reactions, *J. Aerosol Sc.* 10, pp. 190-191
(Deutsche Fassung in ausführlicher Form: Proceedings der GAF-Tagung,
Mainz 1979, Ed. R. Jaenicke, MPI für Chemie)

DLUGI, R. (1978):

Theoretical and experimental examination on the sampling efficiency
of a two-stage impactor for non-spherical aerosol particles,
J. Aerosol Sc. 10, pp. 225-226
(Deutsche Fassung in ausführlicher Form: Proceedings der GAF-Tagung,
Mainz 1979, 241 - 247, Ed., R. Jaenicke, MPI für Chemie)

DLUGI, R.; JORDAN, S.; LINDEMANN, E. (1980):

The heterogeneous formation of sulfate aerosols in the atmosphere
J. Aerosol Sc. 12,3

DLUGI, R.; JORDAN, S. (1979):

Versuche zur Bildung von Sulfaten auf Partikeln
Proceedings des Europ. Symp. "Physico-Chemical Behavior of
Atmospheric Pollutants", 293 - 297, Ispra, Oct. 16-18, 1979

DLUGI, R.; JORDAN; S. (1979):

Das luftchemische Verhalten anthropogener Aerosole,
erscheint als Beitrag im VDI-Bericht der Arbeitsgruppe
"Luftchemie des VDI".

DLUGI, R. (1979):

On the accuracy of the actual absorption measurements on atmospheric
aerosols in the solar spectrum
WMO-Bericht No. 549, Special Environmental Report No. 14,
'Papers presented at the WMO Technical Conference on regional and
global observation of atmospheric pollution relative to climate'

ANDRE, K.; DLUGI, R.; SCHNATZ, G. (1981):
New Results on the Absorption of Visible Radiation by Atmospheric
Aerosol Particles, Fog and Cloud Water Residues,
J. Atm. Sc. 38, 49, 141-155

DLUGI, R.; SCHNATZ, G. (1980):
Absorptionseigenschaften atmosphärischer Aerosolteilchen und
Wolkenelemente im solaren Spektralbereich,
"Annalen der Meteorologie" der Deutschen Meteorologie-
tagung, 1980, Berlin Band 15 (neue Folge) 33-36

JORDAN, S.; DLUGI, R. (1980):
The formation of sulfuric acid on the surface of industrial particles,
Proceedings of the 5th International Clean Air Congress, 1980, Buenos
Aires (Veröffentlichung geplant)

BERICHTS - MERKBLATT

1. Berichtsnummer 2	2.	3.
4. Titel des Berichts Experimentelle Untersuchungen zur Entstehung von schwefelhaltigen <u>Aerosolen unter atmosphärischen Bedingungen</u>		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Ralph Dlugi, Siegfried Jordan, Elke Lindemann		8. Abschlußdatum 30.09.1980
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik I Postfach 3640 7500 Karlsruhe		9. Veröffentlichungsdatum Juli 1981
		10. WOPRAB - Nr.
		11. Seitenzahl 94
		12. Literaturangaben 98
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, 1000 Berlin 33		13. Tabellen und Diagramme 11
		14. Abbildungen 30
15. Zusätzliche Angaben Abschlußbericht des Vorhabens: Untersuchungen zur Entstehung schwefelhaltiger Aerosole in der Atmosphäre und deren Bestimmung (Teil I)		
16. Kurzfassung Die heterogene katalytische SO ₂ -Oxidation durch verschiedene anthropogen erzeugte Aerosolteilchensysteme (Kohlekraftwerksstäube, Zementstäube) und künstliche Partikel (Ruße, MnSO ₄ , MnCl ₂ , NaCl) wurde in einer feuchte- und temperaturregulierten Versuchskammer untersucht. Es wurde festgestellt, daß die pro Aerosolmasseneinheit gebildete Schwefelsäure- und Sulfatmasse (die Kapazität) u.a. von der Teilchenmikrostruktur, der chemischen Zusammensetzung der Partikel, der relativen Feuchte und dem pH-Wert abhängig ist. Zur Analyse der verschiedenen Parameter, die einen SO ₂ -Abbau auf Teilchen bestimmen können, wurde ein Analysenverfahren aufgebaut, das verschiedene chemische und physikalische Methoden miteinander kombiniert. Es zeigt sich, daß die Kapazität mit steigender relativer Feuchte bei allen untersuchten Partikeln (bis auf Ruß) ansteigt. Die Kapazitäten werden gleichfalls von basischen und sauren Zentren an den Partikeloberflächen bestimmt. Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten sind zusätzlich von der SO ₂ -Konzentration abhängig. Die für Kohlekraftwerksstäube und Ruße bestimmten Kapazitäten und deren Feuchteabhängigkeit sind durch Vergleiche mit atmosphärischen Messungen bestätigt worden. Die Laborergebnisse lassen sich auf die Atmosphäre übertragen und in Modellen zur Schadstoffumwandlung in Rauchfahnen verwenden.		
17. Schlagwörter SO ₂ -Oxidation, heterogene Katalyse, Sulfatbildung, Schwefelsäurebildung, schwefelhaltige Aerosole, Mikroanalyse, Smogkammer		
18. Preis	19.	20.

REPORT COVER SHEET

1. Report No. 2	2.	3.
4. Report Title Experiments on the Formation of Sulfur-containing Aerosols under Atmospheric Conditions		
5. Author(s), family Name(s), first Name(s) Ralph Dlugi, Siegfried Jordan, Elke Lindemann		8. Report Date 30.09.1980
6. Performing Organisation (Name, Address) The Karlsruhe Nuclear Research Centre GmbH Laboratory for Aerosol Physics and Filter Technology I P.O.Box 3640 D-7500 Karlsruhe, FRG		9. Publication Date July 1981
		10. UFOPLAN - Ref. No.
7. Sponsoring Agency (Name, Address) Umwelthundesamt, Bismarckplatz 1, D-1000 Berlin 53		11. No. of Pages 94
		12. No. of References 98
		13. No. of Tables, Diagrams 11
		14. No. of Figures 30
15. Supplementary Notes "Research on the Formation and Determination of Sulfate Aerosols under Atmospheric Conditions (Final Report, Part I)"		
16. Abstract The heterogeneous catalytic SO ₂ -oxidation by different anthropogenic particle systems (dust from coal-fired power plants and cement factories) and artificial particles was investigated in a humidity- and temperature-controlled smog-chamber. The experimental results have shown that the sulfuric acid and sulfate formed on the particles depend on the microstructure and the chemical composition of the particles, the relative humidity and the pH-value of particles. The reaction capacity (that is the formed mass of sulfate per mass of aerosol) increases with increasing relative humidity for all types of particles (except of soot). The reaction capacities are determined by basic as well as acidic centres on particle surface. The measured reaction rates depend on SO ₂ -concentration. The capacities determined by simulation experiments for dust from coal-fired power plants and for soot and their dependence on relative humidity could be confirmed by atmospheric measurements. The results obtained from laboratory measurements can be used for calculations of the chemical transformation of pollutants in plumes and in the atmosphere.		
17. Keywords SO ₂ -Oxidation, Heterogeneous Catalysis, Sulfate Formation, Formation of Sulfuric Acid, Sulfate Aerosols, Microanalysis, Smog Chamber		
18. Price	19.	20.